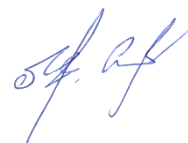


На правах рукописи



СПИРИН МИХАИЛ НИКОЛАЕВИЧ

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ
УГЛЕКАРБОНАТНЫМ СОРБЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ**

Специальность 1.4.10. Коллоидная химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный руководитель: **Сапронова Жанна Ануаровна**
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Политаева Наталья Анатольевна**
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»,
профессор Высшей школы гидротехнического и энергетического строительства

Соколовский Павел Викторович
кандидат технических наук,
ФГБУН Институт органической химии имени
Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
старший научный сотрудник лаборатории
экологических исследований и разработок

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Защита состоится «5» декабря 2024 г в 13-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.01 при ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. ГК214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В.Г. Шухова и на сайте https://gos_att.bstu.ru/dis/Spirin

Автореферат разослан «04» октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д-р техн. наук

В.А. Полуэктова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. К числу важных проблем коллоидной химии относится исследование свойств тонкодисперсных систем, одними из которых являются эмульсии типа «масло в воде». Реальные объекты живой и неживой природы практически всегда находятся в дисперсно-коллоидном состоянии, т.е. содержат в своем составе малые частицы с четко выраженными поверхностями раздела фаз, поэтому эти исследования особенно важны для технологий пищевых производств.

Большинство сточных вод представляют собой многокомпонентные коллоидно-дисперсные системы, обладающие высоким уровнем устойчивости и трудно поддающиеся очистке. Сброс в водные объекты таких сточных вод наносит экосистемам ощутимый вред, поэтому они должны подвергаться глубокой очистке.

Рост числа предприятий пищевой промышленности является неизбежным этапом развития человеческого общества. Растительные масла являются важнейшим компонентом человеческого рациона, и количество маслоэкстракционных заводов только в нашей стране насчитывает более 200.

Растительные масла, хоть и не являются токсичными веществами, несут большую угрозу для окружающей среды, вызывая эвтрофикацию водных объектов и нарушение круговорота веществ в наземных экосистемах, что приводит к их разрушению.

Одним из эффективных способов очистки маслосодержащих сточных вод традиционно является адсорбция. В целях экономии материальных, экономических и природных ресурсов необходимо продолжать поиск новых, недорогих сорбционных материалов.

Разработанный ранее в БГТУ им. В.Г. Шухова материал на основе термически модифицированного при 600 °С кальцийсодержащего отхода сахарной промышленности (ОСП₆₀₀) является углекарбонатным сорбционным материалом, потенциально эффективным в отношении извлечения растительных масел из водных сред.

В то же время, аспекты исследования коллоидно-химических процессов, протекающих в сточных водах, содержащих эмульсии растительных масел, в литературных источниках освещены недостаточно полно. При этом особый интерес представляют процессы, протекающие при очистке маслосодержащих сточных вод. Помимо масел, сточные воды во многих случаях содержат синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), которые влияют на электрокинетические свойства дисперсных частиц, увеличивая их агрегативную устойчивость и усложняя водоочистку.

В связи с вышеизложенным исследование коллоидно-химических процессов взаимодействия эмульсий промышленных сточных вод, содержащих растительных масла, как чистых, так и стабилизированных СПАВ, с углекарбонатным сорбционным материалом и разработка способа очистки маслосодержащих стоков являются актуальной научной задачей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук и ведущих научных школ Российской Федерации, номер заявки МД-1249.2020.5.

Степень разработанности темы. Методы получения новых недорогих сорбционных материалов на основе промышленных отходов и изучение коллоидно-химических аспектов их применения при очистке сточных вод являются центральной темой исследований многих Российских научных сообществ по всей стране. В то же время, коллоидно-химические процессы, протекающие при очистке маслосодержащих сточных вод нетрадиционными сорбционными материалами, в настоящий момент изучены недостаточно.

Цель и задачи работы. Разработка и изучение коллоидно-химических особенностей способа извлечения растительных масел из сточных вод углекарбонатным сорбционным материалом.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- оценка степени извлечения растительных масел из модельных эмульсий и производственных сточных вод;
- изучение коллоидно-химических процессов, протекающих при очистке маслосодержащих сточных вод при помощи ОСП₆₀₀;
- исследование особенностей взаимодействия сорбционного материала и маслосодержащих эмульсий в присутствии поверхностно-активных веществ;
- разработка принципиальной технологической схемы процесса очистки маслосодержащих сточных вод и способа утилизации осадка водоочистки.

Научная новизна работы. Доказано протекание сорбционного процесса очистки сточных вод от растительных масел путем их извлечения углекарбонатным материалом ОСП₆₀₀. Установлено наличие гидрофобного, электростатического и дисперсионного взаимодействий между ОСП₆₀₀ и маслами, находящимися в сточных водах в эмульгированном состоянии, а также отсутствие коагуляционного взаимодействия.

Показано, что длина углеродной цепи, число двойных связей и дополнительных ОН-групп в молекулах жирных кислот не оказывают значительного влияния на процесс водоочистки масляных эмульсий. Установлено, что значения маслосемкости ОСП₆₀₀ по исследуемым маслам близки и составляют для подсолнечного масла – 182 мг/г, для соевого – 184 мг/г, для оливкового – 189 мг/г. Рассчитанная энергия взаимодействия составила для соевого масла – 41,5 кДж/моль, оливкового – 16,1 кДж/моль, подсолнечного – 10,0 кДж/моль.

Определен характер влияния СПАВ (лаурилсульфат натрия) на процесс водоочистки. Выявлено, что ζ -потенциал эмульсий подсолнечного масла при рН от 6 до 9 имеет положительное значение до 40 мВ и в этих условиях происходит эффективное ориентационное и гидрофобное взаимодействие сорбционного материала с каплями масла. При добавлении лаурилсульфата натрия значение ζ -потенциала снижается, и для рН=9 достигает –50 мВ при концентрации СПАВ 0,05 мг/дм³. Это приводит к электростатическому отталкиванию стабилизированных капель эмульсии от отрицательно заряженной поверхности частиц

ОСП₆₀₀, вследствие чего эффективность извлечения масел из эмульсий снижается. Для достижения эффективности очистки более 80% в модельных водах с содержанием масла 500 мг/дм³ и концентрациях СПАВ в пределах 0,005–0,025 мг/дм³ необходимо введение 30 г/дм³ ОСП₆₀₀.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения углекарбонатного сорбционного материала ОСП₆₀₀ для очистки сточных вод, содержащих растительные масла.

Предложен механизм коллоидно-химического взаимодействия маслосодержащих сточных вод с сорбционным материалом ОСП₆₀₀: доказано влияние присутствия СПАВ на проведение процесса водоочистки, обуславливающее сдвиг ζ -потенциала в сторону отрицательных значений, что приводит к электростатическому отталкиванию стабилизированных капель эмульсии от отрицательно заряженной поверхности частиц ОСП₆₀₀, вследствие чего эффективность извлечения масел из эмульсий снижается.

Определены рациональные параметры процесса очистки модельных вод, содержащих растительные масла, углекарбонатным сорбционным материалом ОСП₆₀₀: масса добавки к эмульсиям растительных масел при исходных значениях ХПК в модельных водах в диапазоне 1700–4100 мгО/дм³ составляет 20 г/дм³, рекомендуемая температура водной среды – 70–80 °С, время взаимодействия – 30 мин. Это обеспечивает эффективность водоочистки порядка 81–89 %.

Разработана принципиальная технологическая схема процесса очистки эмульсий растительных масел. Эффективность способа водоочистки с использованием ОСП₆₀₀ доказана испытаниями на промышленных маслосодержащих сточных водах. Предотвращенный эколого-экономический ущерб от внедрения разработанных рекомендаций составит около 9 млн. рублей. Предложен способ использования образующегося осадка водоочистки в качестве компонента органо-минеральных удобрений.

Методология и методы исследования. Для выполнения работы применялись современные методы исследования состава, структурных и сорбционно-поверхностных характеристик материалов, такие как рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, термогравиметрический, адсорбционный и лазерно-гранулометрический анализы, микроскопические исследования и другие. Для изучения жидких сред использованы классические аналитические методы.

Положения, выносимые на защиту:

- способ и коллоидно-химические аспекты процесса очистки сточных вод от растительных масел путем их извлечения углекарбонатным сорбционным материалом ОСП₆₀₀;

- поверхностные характеристики ОСП₆₀₀ как сорбционного материала для извлечения растительных масел из эмульсий и особенности его взаимодействия с исследуемыми маслами (подсолнечного, оливкового, соевого, льняного, горчичного, касторового);

- характер влияния СПАВ (лаурилсульфат натрия) на процесс водоочистки;

– рациональные параметры процесса очистки модельных и промышленных сточных вод, содержащих растительные масла, при помощи ОСП₆₀₀.

Достоверность полученных результатов. Полученные научные данные подтверждаются применением современных физико-химических методов исследования, стандартных методик современного инструментального анализа, получением воспроизводимых экспериментальных данных и апробацией в производственных условиях.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии» (Курск, 2015); «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов» (Белгород, 2015); «Наукоемкие технологии и инновации» (XXII научные чтения) (Белгород, 2016); «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (Белгород, 2020, 2023); «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Алушта, 2022).

Внедрение результатов исследования. С целью внедрения результатов работы проведены полупромышленные испытания в филиале «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси»; рекомендации по очистке стоков будут приняты к реализации в Филиале «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» в 2026 году после реконструкции локальных очистных сооружений, в результате предотвращенный эколого-экономический ущерб составит около 9 млн. рублей.

Теоретические и экспериментальные результаты исследований используются в учебном процессе БГТУ им. В.Г. Шухова при подготовке обучающихся по направлениям «Техносферная безопасность», «Природообустройство и водопользование», «Строительство».

Публикации. Основные положения диссертационной работы изложены в 13 научных публикациях, в том числе 5 – в российских журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК РФ; 2 – в иных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Получен патент на изобретение РФ.

Личный вклад автора. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность очистки маслосодержащих сточных вод углекarbonатным материалом ОСП₆₀₀. Проведены экспериментальные исследования и изучены коллоидно-химические особенности процесса водоочистки с использованием ОСП₆₀₀, оценены его сорбционно-поверхностные характеристики; установлен характер влияния СПАВ на процесс водоочистки; проведены испытания сорбционного материала на реальных сточных водах. Осуществлена обработка и анализ полученных результатов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, основной части (5 глав), заключения, библиографического списка и приложений. Результаты изложены на 143 страницах машинописного текста, включающего 74 рисунка, 34 таблицы, список литературы из 160 наименований, 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Эффективным способом очистки маслосодержащих сточных вод традиционно является адсорбция. Известно, что сорбционный материал ОСП₆₀₀ обладает гидрофобными свойствами, поэтому углеродный слой на его поверхности может эффективно взаимодействовать с растительными маслами в водной среде, как в чистом виде, так и в присутствии СПАВ. Это и явилось научной гипотезой данного исследования.

В первой главе рассмотрены важнейшие свойства эмульсий типа «масло в воде», способы их образования, факторы стабилизации и разрушения, влияние поверхностно-активных веществ на устойчивость дисперсных систем.

Изучены проблемы формирования маслосодержащих сточных вод в мире и в Российской Федерации. Показано, что производство растительных масел неуклонно растет, вследствие чего происходит увеличение объемов сбрасываемых сточных вод, очистка которых в ряде случаев проводится недостаточно эффективно.

Представлены современные данные о существующих и широко используемых методах и способах очистки маслосодержащих сточных вод, названы современные промышленные сорбционные материалы, в том числе, произведенные на основе отходов производства.

Во второй главе описаны объекты и используемые методы исследований. В качестве объектов исследований были выбраны: модельные эмульсии различных растительных масел – подсолнечного, оливкового, соевого, льняного, горчичного, касторового; сорбционный материал ОСП₆₀₀, полученный ранее из твердого кальцийсодержащего отхода сахарной промышленности (сатурационного осадка) на кафедре промышленной экологии БГТУ им. В.Г. Шухова. Данный материал демонстрировал высокие сорбционные свойства в отношении компонентов молока, нефтепродуктов, тяжелых металлов, СПАВ, на основании чего было высказано предположение о возможной эффективности ОСП₆₀₀ при извлечении растительных масел из сточных вод.

Представлена детальная информация о химическом составе используемых в исследованиях маслах. Приведены основные данные о составе (рис. 1) и свойствах (табл. 1) сорбционного материала. Представлена карта расположения сахарных заводов в России, на которой видно, что центрально-черноземный регион имеет наибольшее число сахарных заводов в стране, в результате работы которых ежегодно образуется большое количество сатурационного осадка.

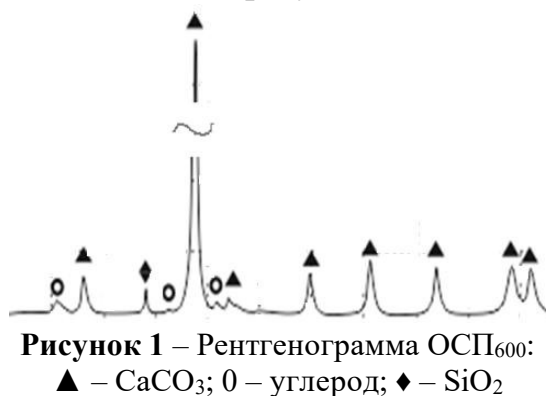


Таблица 1 – Физические характеристики ОСП₆₀₀

1	Характеристика	Значение
2	Цвет	черный
3	Удельная поверхность	82 м ² /г
4	Суммарный объем пор	0,4117 см ³ /г;
5	Удельный объем макропор	0,3971 см ³ /г
6	Истинная плотность	2720 кг/м ³
7	Насыпная плотность	1320 кг/м ³
8	Средний диаметр частиц	10–20 мкм

На основании проведенных уточняющих исследований ОСП₆₀₀, установлено, что материал имеет высокоразвитую неоднородную поверхность, что связано с наличием пластинчатых углеродных слоев в пределах 3–4 нм (рис. 2). Показано, что ОСП₆₀₀ демонстрирует гидрофобные свойства (рис. 3).

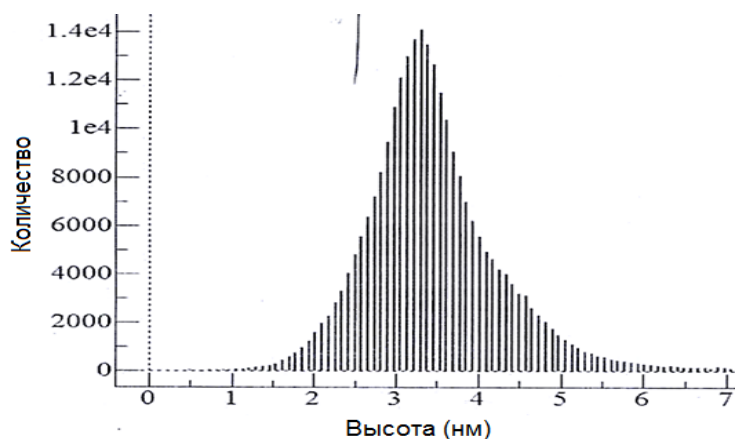


Рисунок 2 – Размеры углеродных пластинок на поверхности ОСП₆₀₀

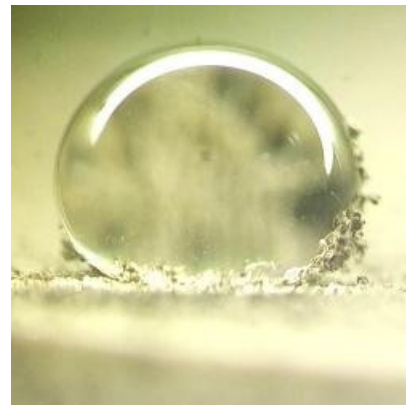


Рисунок 3 – Капля воды на поверхности ОСП₆₀₀

Определение исходной и остаточной мутности эмульсий проводили на турбидиметре HI 98703, использовали также интегральный показатель загрязненности (ХПК), рентгенофазовый, термогравиметрический, адсорбционный и гранулометрический анализы, микроскопические исследования, инфракрасная (ИК) спектроскопия.

В третьей главе приведены результаты исследований особенностей сорбционных процессов в модельных эмульсиях и влияние физических и химических факторов на эффективность очистки.

Для получения модельной эмульсии к дистиллированной воде добавляли определенный объем растительного масла для достижения заданных показателей ХПК, затем сосуд помещали на электрическое перемешивающее устройство на 24 часа. Поскольку растительные масла имеют в своем составе не только триглицериды кислот, но также небольшое количество таких примесей, как продукты их гидролиза, окисления, фосфолипиды (в подсолнечном масле содержание последних до 1,2%, в соевом до 2%), являющихся природными ПАВ,

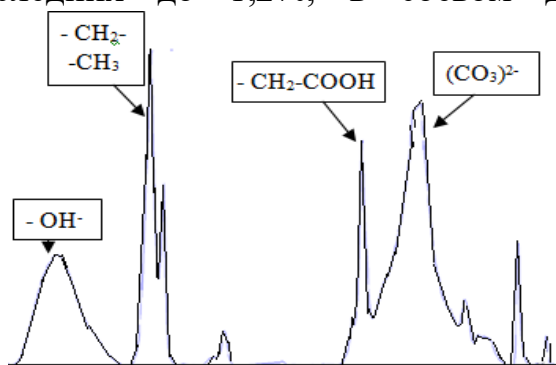


Рисунок 4 – Инфракрасный спектр ОСП₆₀₀ с адсорбированным оливковым маслом

при интенсивном смешивании их с водой образуются устойчивые эмульсии с размерами капель <10 мкм, которые не расслаиваются продолжительное время (более двух суток).

Результаты исследований шлама водочистки с применением ИК-спектроскопии (рис. 4) показали, что происходит извлечение масел из модельных эмульсий, о чем свидетельствуют пики, характерные для карбоновых кислот.

Исследования влияния таких показателей, как температура обжига отхода сахарной промышленности, время отстаивания и рациональная масса добавки ОСП₆₀₀ позволили получить следующие данные.

Оптимальными параметрами были определены следующие (рис. 5): температура обжига 600 °С; время отстаивания 35 минут; масса добавки 25 г/дм³ при исходном ХПК=2197 мгО/дм³. При добавлении ОСП₆₀₀ в количестве 20 г/дм³ для подсолнечного масла отмечается снижение ХПК от 2443 до 450 мгО/дм³, что составляет 81,6 %; для эмульсии оливкового масла наблюдается снижение значения ХПК от 1757 до 222 мгО/дм³ (87,4 %). Для эмульсии соевого масла достигается снижение ХПК от 4142 до 418 мгО/дм³, что составляет 89,9 %.

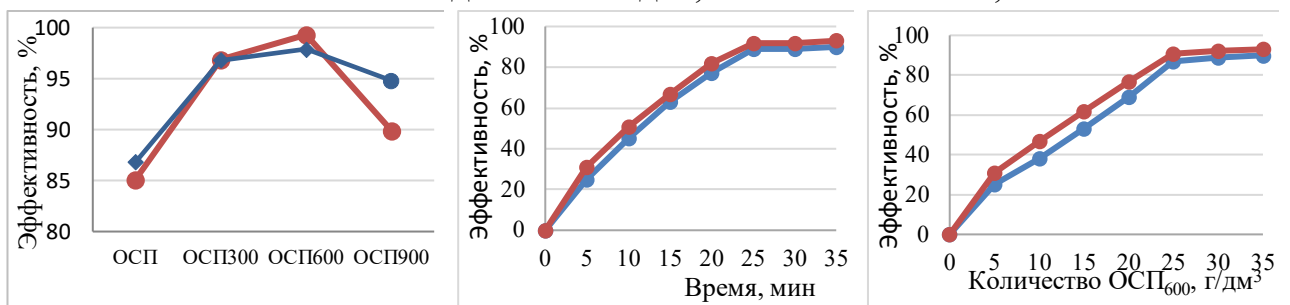


Рисунок 5 – Зависимость эффективности очистки модельных эмульсий от а) температуры обжига ОСП б) времени взаимодействия в) количества сорбента, где
— — — — — оливковое, — — — — — подсолнечное масло

Были исследованы процессы разрушения эмульсий в зависимости от температуры среды и влияние повышенных температур на хлопьеобразование и осветление эмульсии подсолнечного масла в присутствии ОСП₆₀₀. К эмульсии с концентрацией масла 250 мг/дм³ добавляли ОСП₆₀₀ в количестве 20 г на дм³. После перемешивания эмульсий с добавленным сорбционным материалом реакционную смесь нагревали до температур в интервале 40–80 °С и помещали в стеклянные цилиндры для наблюдения за хлопьеобразованием и осветлением.

Выявлено, что чистые эмульсии подсолнечного масла не расслаиваются при нагревании. После наблюдения за эмульсией, нагретой до 40, 50 и 60 °С в течение 2 часов не наблюдалось заметных признаков расслоения.

При исследовании эмульсий с добавкой сорбционного материала установлено, что хлопьеобразование (рис. 6, а) начинается тем скорее, чем выше температура эмульсии. Размеры образующихся хлопьев также увеличиваются при повышении температуры среды (рис. 6, б). Это можно объяснить тем, что при повышении температуры среды происходит снижение адсорбционно-сольватного фактора и хлопьеобразование идет за счет взаимодействия частиц ОСП₆₀₀ с адсорбированными каплями масла.

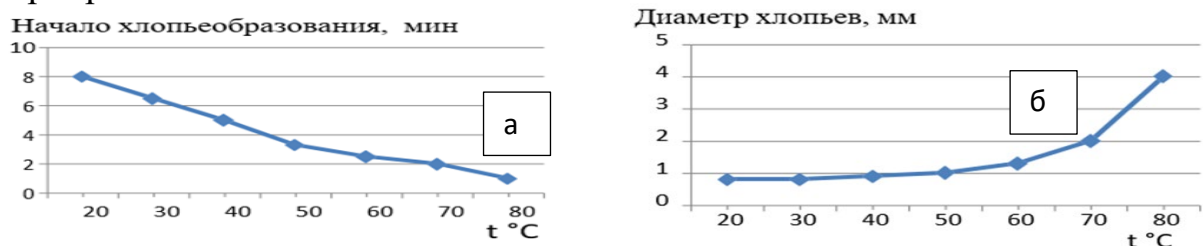


Рисунок 6 – Влияние температуры на сроки начала хлопьеобразования (а) и средние размеры хлопьев (б) в эмульсиях в присутствии ОСП₆₀₀

При изменении pH среды (рис. 7) модельных эмульсий максимальная эффективность очистки для всех масел наблюдается при $\text{pH} \approx 6,5$. Ранее было установлено, что при указанном значении pH ζ -потенциал ОСП₆₀₀ проходит через

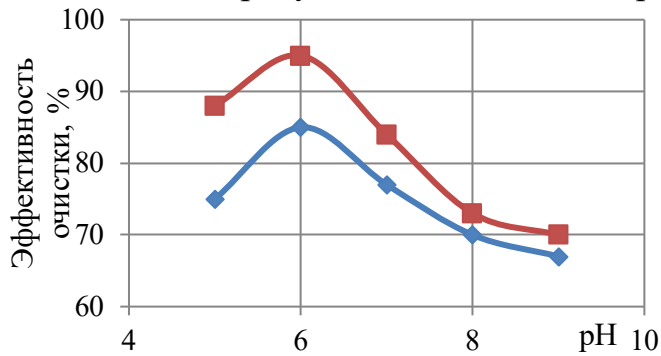


Рисунок 7 – Влияние pH среды на эффективность очистки (эмульсия подсолнечного масла),
 ● - $\text{Сосп}_{600} = 7 \text{ г/дм}^3$, ■ - $\text{Сосп}_{600} = 10 \text{ г/дм}^3$

изоэлектрическую точку. Это может облегчать осуществление гидрофобного взаимодействия между мицеллой масла и сорбционным материалом.

Был определен суспензионный эффект в модельных эмульсиях, содержащих подсолнечное, оливковое и соевое масла (рис. 8). Для этого к масляной эмульсии добавляли навески ОСП₆₀₀, после десятиминутного встряхивания в эмульсиях с добавленным ОСП₆₀₀ измеряли pH; затем смесь фильтровали через бумажный фильтр и определяли pH в фильтрате.

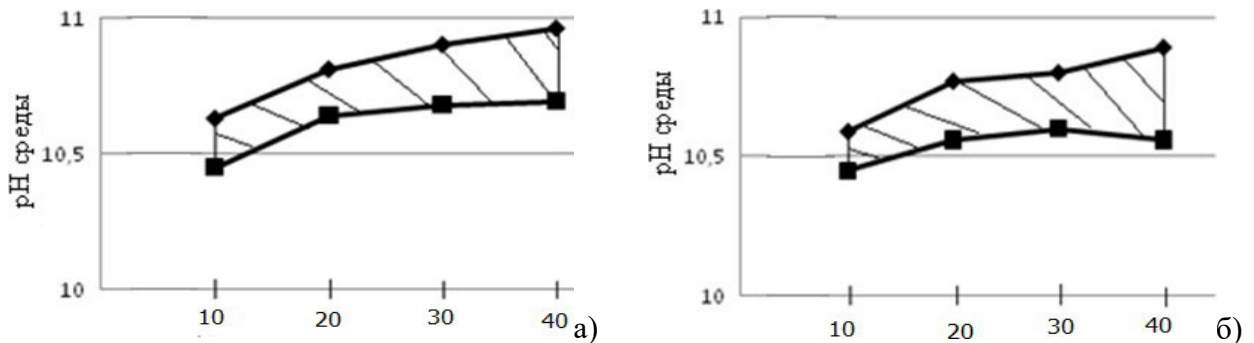


Рисунок 8 – Изменение pH суспензии (♦) и фильтрата (■) при взаимодействии эмульсий с ОСП₆₀₀: а – подсолнечное масло; б – оливковое масло; [затененная область] – суспензионный эффект

Результаты показывают снижение pH фильтрата по сравнению с суспензией, что указывает на наличие отрицательного заряда на поверхности частиц

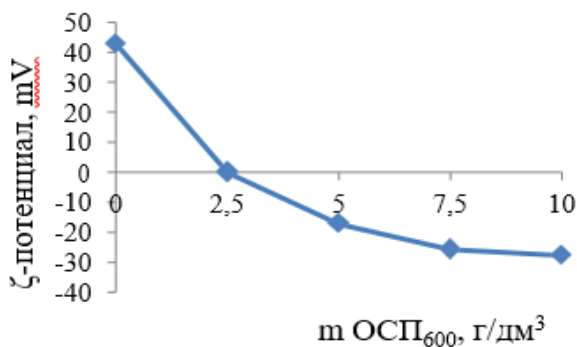


Рисунок 9 – Зависимость значения ζ -потенциала эмульсии (подсолнечное масло) от количества добавки ОСП₆₀₀

сорбционного материала, это подтверждается исследованиями изменения ζ -потенциала (рис. 9). Для более глубокого выяснения механизма и процессов, протекающих при очистке масло-содержащих эмульсий, исследовали кинетику изменения общей электропроводности в эмульсиях.

Анализ результатов (рис. 10) показал, что электропроводность чистой дисперсной системы «масло в воде» намного ниже, чем в системе при добавлении ОСП₆₀₀. Вероятно, частицы масла препятствуют прохождению электрического тока в среде и создают электрическое сопротивление.

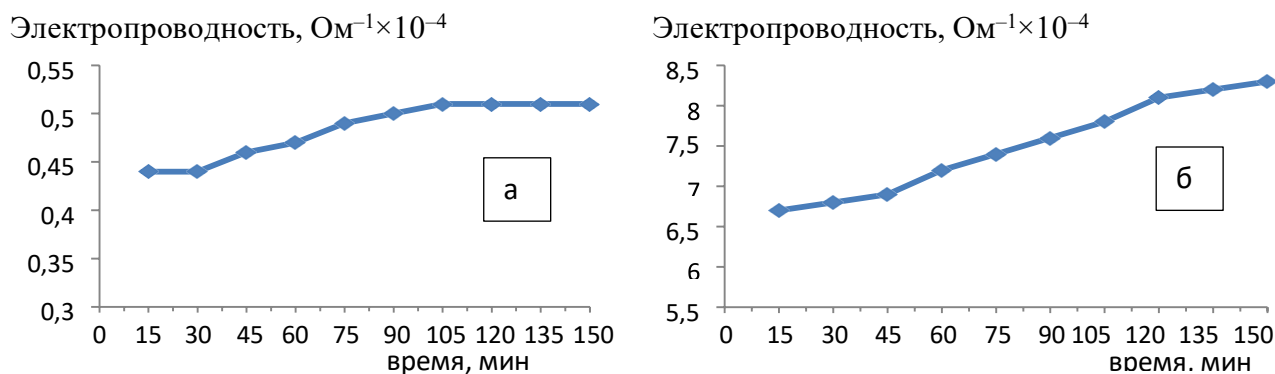


Рисунок 10 – Изменение электропроводности водных дисперсных систем в зависимости от времени: а – масло в воде; б – масло в воде в присутствии ОСП600 ($m=20$ г/дм³)

При этом, у системы «масло в воде» изменения электропроводности во времени незначительны, что связано с высокой устойчивостью тонкодисперсной эмульсии, естественное расслоение которой происходит очень медленно. В то же время, при добавлении ОСП₆₀₀ электропроводность системы быстро возрастает, что обуславливается адсорбцией частиц масла на поверхности твердого вещества, вследствие чего электрическое сопротивление среды снижается и приближается к показателю чистой дистиллированной воды ($12,5 \text{ Ом}^{-1} \times 10^{-4}$).

При исследовании механизма взаимодействия сорбционного материала с эмульсиями растительных масел необходимо было установить наличие или отсутствие коагуляционных процессов в модельной среде. Устойчивость коллоидной системы может быть нарушена путем добавления сильного электролита. В качестве последнего был выбран KCl, поскольку он является стандартным реагентом, часто используемым в практике коллоидной химии. При добавлении KCl в количестве 0,3 моль/л эффективность очистки остается низкой, что свидетельствует об отсутствии явлений электролитной коагуляции масел в эмульсии.

В различных видах масел содержатся триглицериды разных кислот, отличающихся друг от друга размерами цепи, наличием двойных связей, их количеством. Представляло интерес исследовать влияние химического строения молекулы жирной кислоты на эффективность улавливания частиц масла из эмульсий.

Была проведена серия экспериментов с подсолнечным, льняным, касторовым и горчичным маслами, поскольку они имеют заметные различия в процентном содержании и химическом строении жирных кислот, входящих в состав триглицеридов растительных масел.

Установлено, что льняное масло обладает наибольшим процентным содержанием ненасыщенных связей – в его состав входит до 60% линоленовой ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$) и до 30% линолевой кислот ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$). В подсолнечном масле содержатся, в основном, линолевая и олеиновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) кислоты. В горчичном масле содержится до 50% эруковой кислоты ($\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{COOH}$), а также до 30% олеиновой кислоты. Касторовое масло содержит до 90% рицинолеиновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{OHCOOH}$).

Для оценки эффективности очистки модельных вод добавкой ОСП₆₀₀, были приготовлены эмульсии с содержанием различных видов масел при следующих

параметрах: температура водной среды – 20 °С, время взаимодействия компонентов – 10 минут, концентрация добавки ОСП₆₀₀ – 20 г/дм³. Эффективность очистки оценивали по изменению мутности среды.

Поскольку расхождения в эффективности водоочистки невелики (табл. 2), можно сделать вывод о том, что длина углеродной цепочки жирных кислот, количество ненасыщенных связей и дополнительных функциональных групп ОН (как в случае рицинолеиновой кислоты), не оказывают значимого влияния на эффективность очистки модельных эмульсий.

Таблица 2 – Эффективность очистки различных видов масляных эмульсий при помощи ОСП₆₀₀

Вид масла	Эффективность очистки, %	Вид масла	Эффективность очистки, %
Подсолнечное	94,5	Касторовое	95,3
Горчичное	89,2	Льняное	94,1

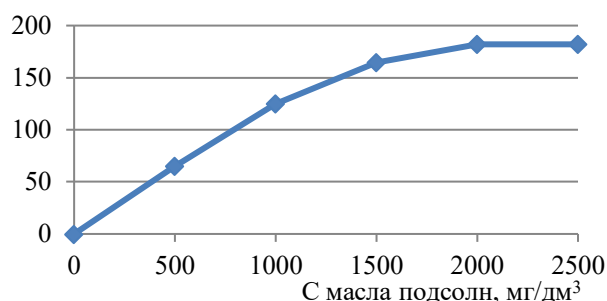


Рисунок 11 – Изотерма маслопоглощения подсолнечного масла на поверхности ОСП₆₀₀

Сорбционная емкость является одной из важных характеристик сорбционных материалов. Исследования проводили в статическом режиме с модельными эмульсиями подсолнечного, соевого и оливкового масел с содержанием масел до 2000 мг/дм³. По полученным результатам была построена изотерма маслопоглощения на ОСП₆₀₀ (рис. 11).

Значения маслопоглощения ОСП₆₀₀ по исследуемым маслам составляют: для подсолнечного масла – 182 мг/г; для соевого масла – 184 мг/г; для оливкового – 189 мг/г. Такое сходство значений объясняется тем, что физико-химические характеристики исследуемых масел близки.

Энергия адсорбции для исследуемых масел, рассчитанная с помощью метода построения изостер, составила для соевого масла – 41,5 кДж/моль, оливкового – 16,1 кДж/моль, подсолнечного – 10,0 кДж/моль. Поскольку полученные значения попадают в пределы от 5 до 50 кДж/моль, взаимодействие происходит благодаря силам Ван-дер-Ваальса.

Поверхностно-активные вещества являются эффективными стабилизаторами масляных эмульсий и присутствуют в большинстве сточных вод. Поэтому были проведены исследования взаимодействия сорбционного материала с эмульсиями растительных масел в присутствии синтетических поверхностно-активных веществ СПАВ (рис. 12). В качестве последнего был выбран лаурилсульфат натрия (ЛСН), поскольку он широко используется для изготовления моющих средств. Исходная концентрация подсолнечного масла составила 500 мг/дм³.

Установлено, что при повышении концентрации СПАВ эффективность очистки снижается. Для достижения эффективности очистки более 80% в модельных водах с содержанием масла 500 мг/дм³ и концентрациях СПАВ в пределах 0,005–0,025 мг/дм³ необходимо введение 30 г/дм³ ОСП₆₀₀. Из этого следует, что для очистки сточных водах, содержащих значительные количества СПАВ,

массу добавки сорбционного материала рекомендуется увеличить по результатам тестовых испытаний.

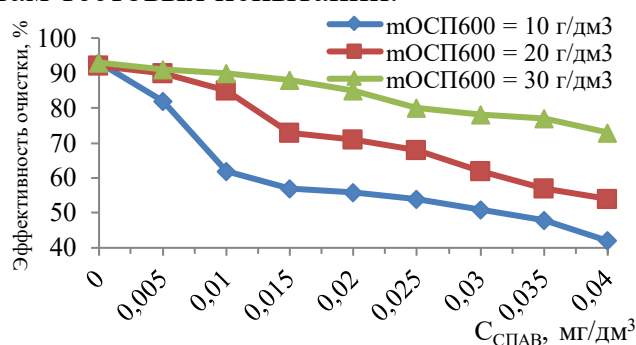


Рисунок 12 – Влияние концентрации СПАВ и концентрации добавки ОСП₆₀₀ на эффективность очистки маслосодержащих модельных стоков

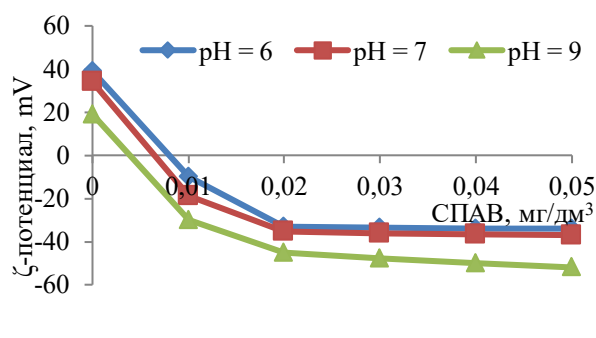


Рисунок 13 – Влияние СПАВ на значение ζ-потенциала жировых капель в эмульсиях подсолнечного масла

Известно, что частицы масла в воде имеют невысокое значение ζ-потенциала ввиду слабого взаимодействия с молекулами воды. Молекулы СПАВ сорбируются на масляных каплях, вследствие чего ζ-потенциал последних возрастает, что свидетельствует о повышении агрегативной устойчивости эмульсии.

Анализ результатов исследований влияния СПАВ на значение ζ-потенциала жировых капель в маслосодержащих эмульсиях (рис. 13) показал, что масляная частица может приобрести заряд вследствие сорбции электролитов из водного раствора, что наблюдается в левой части рисунка. При добавлении ЛСН к эмульсии ζ-потенциал приобретает отрицательное значение. Этим объясняется снижение эффективности очистки эмульсий в присутствии СПАВ, поскольку частицы сорбционного материала в этом диапазоне значений pH также имеют отрицательный заряд, из-за чего происходит электростатическое отталкивание частиц масла и ОСП₆₀₀.

В процессе экстракции масел, промывки оборудования водой и смешения смывов со сточными водами в конечных эмульсиях, помимо триглицеридов, появляются продукты их гидролиза и окисления, кроме того, в сточных водах достаточно часто содержатся СПАВ. Таким образом, состав стоков маслоэкстракционных заводов включает следующие вещества и структурные образования: неполные триглицериды, жирные кислоты, альдегиды и кетоны, мицеллы масла, стабилизированные ПАВ.

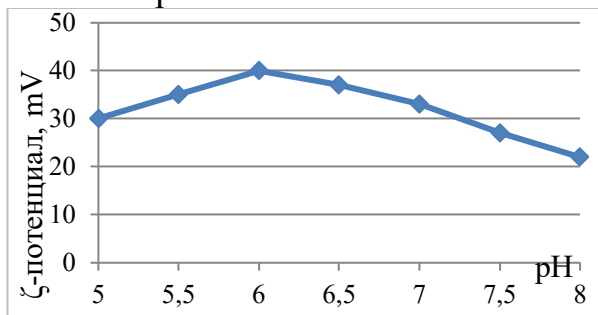


Рисунок 14 – Изменение значения ζ-потенциала эмульсии растительного масла в зависимости от pH среды

Результаты исследований показали, что ζ-потенциал эмульсии масла в воде при pH от 6 до 9 имеет положительное значение до 40 мВ (рис. 14), что хорошо согласуется с литературными данными. Взаимодействие частиц масла с сорбционным материалом обеспечивается гидрофобными свойствами масляных капель и поверхности ОСП₆₀₀, а также их противоположными зарядами.

После адсорбции молекул ПАВ на поверхности масляных частиц (рис. 15,а) структурное образование приобретает отрицательный заряд, что происходит благодаря группе SO_3^{2-} у ЛСН (R – гидрофобный радикал).

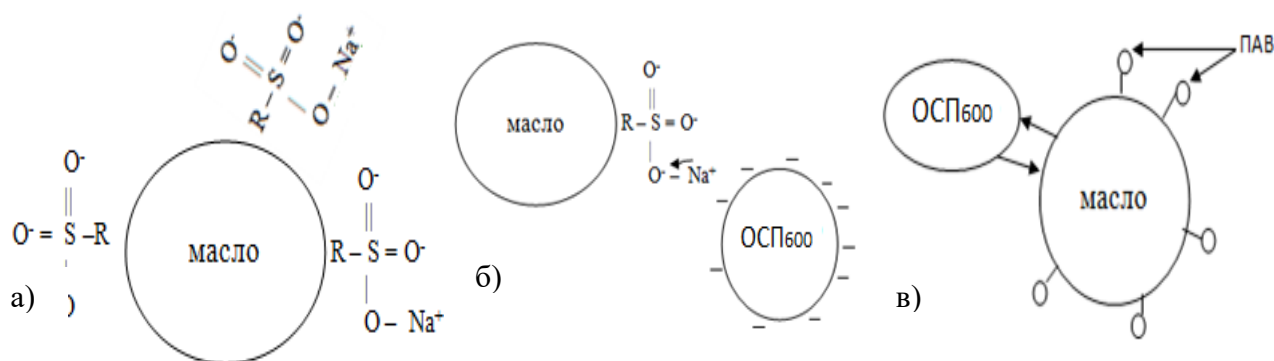


Рисунок 15 – Механизмы взаимодействия в системе «эмульсия+СПАВ» с ОСП₆₀₀:

а – адсорбция ПАВ на поверхности масляных частиц; б – дисперсионное взаимодействие; в – гидрофобное взаимодействие

Эффективность извлечения масла из стабилизированных эмульсий несколько ниже, однако остается достаточно высокой. Это можно объяснить дисперсионными силами, а также гидрофобным взаимодействием с участками поверхности, на которых отсутствуют молекулы ПАВ (рис. 15 б, в).

В четвертой главе представлены результаты испытаний разработанных рекомендаций по очистке маслосодержащих сточных вод в производственной лаборатории Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» (табл. 3). При использовании ОСП₆₀₀ была достигнута эффективность очистки 93,8% по мутности, 90,7% по ХПК и 85,4 по БПК_{полн.}

Таблица 3 – Результаты испытаний разработанных рекомендаций в производственной лаборатории Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси»

Показатели	Состав сточных вод		Эффективность очистки, %
	до очистки	после очистки*	
Мутность, NTU	960	60	93,8
ХПК, мгО/дм ³	540	50	90,7
БПК _{полн.} , мгО/дм ³	480	70	85,4

* Количество ОСП₆₀₀ – 20 г/дм³

Разработанный способ очистки маслосодержащих сточных вод с помощью термически модифицированного твёрдого отхода производства сахара – сатурационного осадка (ОСП₆₀₀) будет принят к реализации в Филиале «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» в 2026 году после реконструкции локальных очистных сооружений.

Принципиальная технологическая схема процесса водоочистки с последующей утилизацией шлама приведена на рисунке 16.

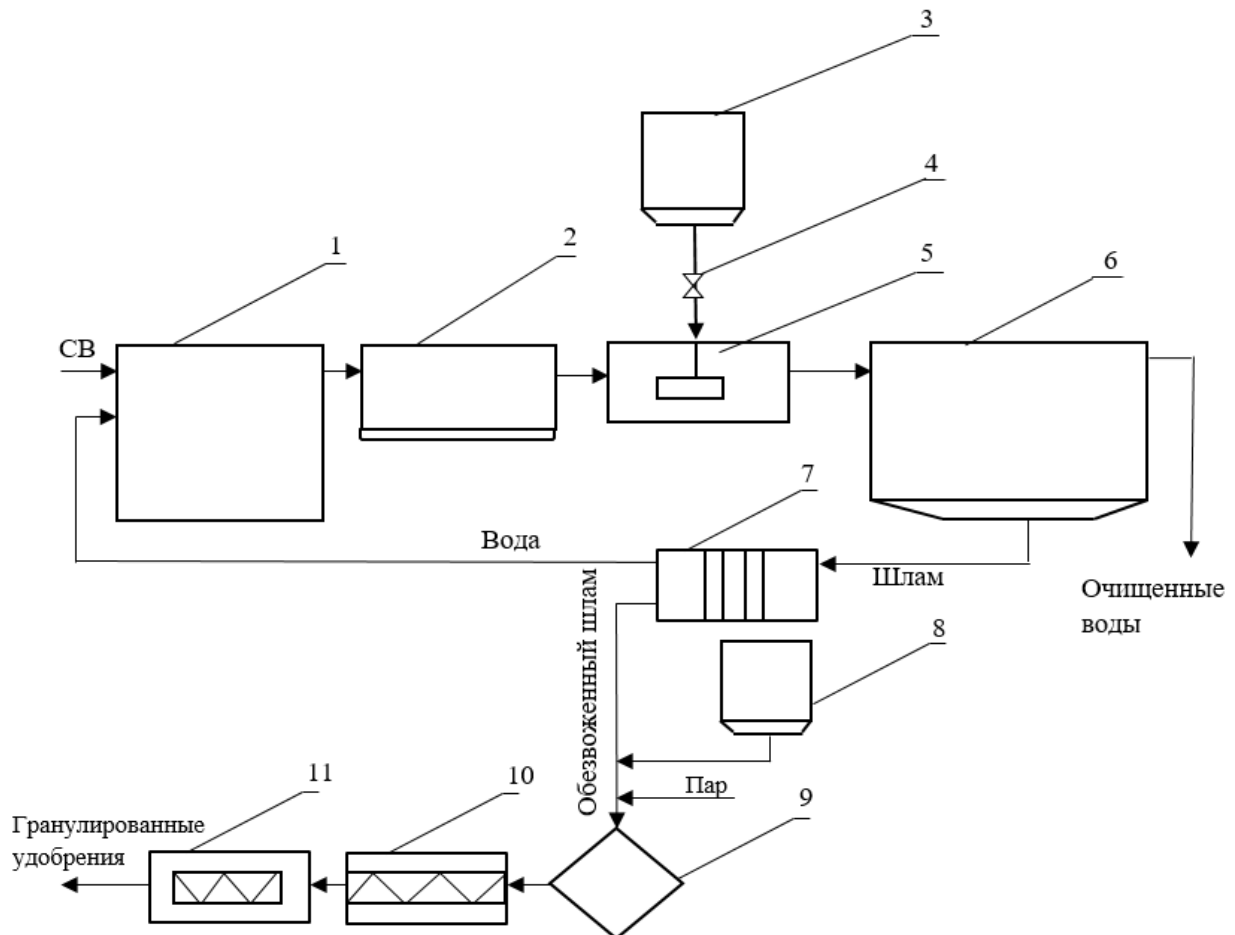


Рисунок 16 – Принципиальная технологическая схема процесса водоочистки с последующей утилизацией шлама: 1 – усреднитель, 2 – песколовка, 3 – бункер для сорбционного материала, 4 – дозатор, 5 – реактор-смеситель, 6 – отстойник, 7 – пресс-фильтр, 8 – бункер для волокнистых материалов и органических отходов, 9 – смеситель, 10 – экструдер, 11 – сушильный агрегат с СВЧ

Для утилизации образующегося в результате водоочистки отработанного сорбента разработан технологический комплекс, который позволяет использовать техногенные материалы для производства органо-минеральных удобрений (Пат. № 2473421 РФ).

Использование техногенных материалов (пылеунос цементных и известковых производств, а также шламы ТЭЦ, ОСП и осадок водоочистки, полученный при использовании ОСП₆₀₀) в сформированном состоянии позволяет транспортировать их без пыления и смерзания (в зимних условиях); обеспечивать композиционные смеси заданного физико-химического состава; вводить различные добавки, удовлетворяющие требованиям технологии дальнейшей переработки материалов и т.д.

В пятой главе приведена оценка предотвращенного эколого-экономического ущерба по водным ресурсам. Объект, принимающий сточные воды – р. Валуй. При расходе сточных вод 20000 м³/год рассчитанная сумма составит около 9 млн. рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность применения углекарбонатного сорбционного материала ОСП₆₀₀ при очистке сточных вод, содержащих растительные масла. Установлено протекание гидрофобного, электростатического и дисперсионного взаимодействий между ОСП₆₀₀ маслами, находящимися в сточных водах в эмульгированном состоянии, а также отсутствие коагуляционного взаимодействия.

Показано, что длина углеродной цепи, число двойных связей и количество ОН-групп в молекулах жирных кислот не оказывают значительного влияния на процесс водоочистки масляных эмульсий. Установлено, что значения маслосодержимости ОСП₆₀₀ по исследуемым маслам близки и составляют: для подсолнечного масла – 182 мг/г, для соевого – 184 мг/г, для оливкового – 189 мг/г. Рассчитанная энергия взаимодействия составила для соевого масла – 41,5 кДж/моль, оливкового – 16,1 кДж/моль, подсолнечного – 10,0 кДж/моль.

Определен характер влияния СПАВ на примере лаурилсульфата натрия на процесс водоочистки. Выявлено, что ζ -потенциал эмульсий подсолнечного масла при рН от 6 до 9 имеет положительное значение до 40 мВ и в этих условиях происходит эффективное ориентационное и гидрофобное взаимодействие сорбционного материала с каплями масла. При добавлении лаурилсульфата натрия значение ζ -потенциала снижается, и для рН=9 достигает –50 мВ при концентрации СПАВ 0,05 мг/дм³. Это приводит к электростатическому отталкиванию стабилизированных капель эмульсии от отрицательно заряженной поверхности частиц ОСП₆₀₀, вследствие чего эффективность извлечения масел из эмульсий снижается. Для достижения эффективности очистки более 80% в модельных водах с содержанием масла 500 мг/дм³ и концентрациях СПАВ в пределах 0,005–0,025 мг/дм³ необходимо введение 30 г/дм³ ОСП₆₀₀.

Определены параметры проведения процессов очистки модельных вод, содержащих растительные масла, при помощи ОСП₆₀₀: масса добавки к эмульсиям растительных масел при исходных значениях ХПК в модельных водах в диапазоне 1700–4100 мгО/дм³ рациональная масса добавки составляет 20 г/дм³, рекомендуемая температура водной среды – 70–80 °С, время взаимодействия – 30 мин. Это обеспечивает эффективность водоочистки порядка 81–89%.

Разработана принципиальная технологическая блок-схема процесса очистки эмульсий растительных масел. Доказано на примере Филиала «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси», что разработанный способ водоочистки эффективен при очистке реальных маслосодержащих сточных вод. Рекомендации по очистке стоков будут приняты к реализации в Филиале «Валуйский» ООО «МЭЗ Юг Руси» в 2026 году после реконструкции локальных очистных сооружений. Предотвращенный эколого-экономический ущерб от внедрения разработанных рекомендаций составит около 9 млн. рублей. Предложен способ использования образующегося осадка водоочистки в качестве компонента органо-минеральных удобрений.

Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, **могут быть рекомендованы** для внедрения на локальных очистных сооружениях предприятий маслоперерабатывающей промышленности; в учебном процессе высших учебных заведений при подготовке студентов направлений «Природообустройство и водопользование», «Техносферная безопасность».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в области коллоидно-химических закономерностей очистки многокомпонентных сточных вод предприятий молочной, сахарной, мясоперерабатывающей промышленности.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

В журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК РФ

1. **Спирин, М.Н.** Исследование особенностей эмульсий подсолнечного масла и влияния эмульгатора на эффективность сорбционной очистки / **М.Н. Спирин** // Chemical Bulletin. – 2023. – Т. 6, № 3. – С. 5-13. (CA(pt)).

2. **Свергузова, С.В.** Особенности взаимодействия эмульсии подсолнечного масла и сорбционного материала – термомодифицированного сатурационного осадка в присутствии СПАВ / С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, **М.Н. Спирин**, И.Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 20. – С. 60-63.

3. **Свергузова, С.В.** Исследование электрокинетических явлений при взаимодействии ТМСО и эмульсий пищевых масел на примере подсолнечного / С.В. Свергузова, **М.Н. Спирин**, Ж.А. Сапронова, И.Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 20. – С. 55-57.

4. **Шайхиев, И.Г.** Очистка жиросодержащих сточных вод / И.Г. Шайхиев, Ж.А. Сапронова, **М.Н. Спирин** // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 13. – С. 174-177.

5. **Свергузова, С.В.** Очистка маслосодержащих сточных вод отходами производства сахара / С.В. Свергузова, **М.Н. Спирин** // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 5. С. 187-191.

В изданиях, входящих в Scopus и Web of Science

6. **Sapronova, Zh.A.** Evaluating the properties of organic and mineral sludge as a raw material for the production of sorption material / Zh.A. Sapronova, Yu.L. Makridina, I.V. Starostina, **M.N. Spirin**, E.V. Fomina // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – 624. – 7 p. (Scopus, Q4)

7. **Sverguzova, S.V.** Extracting vegetable oils from model waters by sorbent on the base on carbonate sludge / S.V. Sverguzova, Zh.A. Sapronova, **M.N. Spirin**, E.V. Fomina // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2020. – 579. – 6 p. (Scopus, Q4)

В сборниках трудов конференций

8. Сапронова, Ж.А. Размер капель эмульсий как важный аспект водоочистки / Ж.А. Сапронова, **М.Н. Спирин**, Н.А. Белкина // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования. Сборник докладов Всероссийской научной конференции. Белгород. – 2023. – С. 190-193.

9. Свергузова, С.В. Взаимодействие сорбционного материала на основе отхода сахарного производства с эмульсиями растительных масел в присутствии СПАВ / С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, **М.Н. Спирин**, Р.Р. Гафаров, Ю.С. Воронина // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология. Сборник докладов Международной научной конференции. Белгород. – 2022. С. 269-273.

10. **Спирин, М.Н.** Сорбционные свойства сатурационного осадка / **М.Н. Спирин**, Ж.А. Сапронова, Ю.С. Воронина // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология. Сборник докладов Международной научной конференции. Белгород. – 2022. С. 290-296.

11. Сапронова, Ж.А. Органоминеральный сорбционный материал на основе сатурационного осадка производства сахара / Ж.А. Сапронова, **М.Н. Спирин** // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования. Сборник докладов Всероссийской научной конференции. Белгород, 2020. – С. 226-230.

12. **Спирин, М.Н.** Очистка сточных вод производства соевого масла модифицированным отходом сахарной промышленности / **М.Н. Спирин** // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии. Сборник докладов Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Юго-Западный государственный университет. – 2015. – С. 197-199.

13. **Спирин, М.Н.** Очистка сточных вод производства рапсового масла модифицированным отходом сахарной промышленности / **М.Н. Спирин**, Ж.А. Сапронова // Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов. Сборник докладов III Международной молодежной научной конференции (часть 1). Белгород. – 2015. С. 314-316.

Объекты интеллектуальной собственности

14. Пат. № 2473421 РФ, С1 МПК В28В3/12 Способ формирования техногенных материалов и пресс-валковый агрегат для его осуществления / С.Н. Глаголев, В.С. Севостьянов, С.В. Свергузова, Л.И. Шинкарев, **М.Н. Спирин**, Д.Д. Фетисов, М.В. Севостьянов, Ж.А. Свергузова; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова; № 2011136996/03; заявл. 07.09.2011; опубл. 27.01.13. Бюл. № 3. – 11 с.

СПИРИН МИХАИЛ НИКОЛАЕВИЧ

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ
УГЛЕКАРБОНАТНЫМ СОРБЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ**

1.4.10. Коллоидная химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 20.09.2024.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,1. Тираж 100 экз. Заказ №129

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46