

К УТИЛИЗАЦИИ РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ СТОКОВ САХАРОРАФИНАДНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

В.П.Уласевич, З.Н.Уласевич, М.Болтрык, Д.Малашкевич

Промышленность всегда наносила вред окружающей среде. В результате производственной деятельности в Республике Беларусь образуется более 30 млн. т. твердых промышленных отходов. К их числу прибавляются неочищенные промышленные стоки, не поддающиеся очистке традиционными, относительно не дорогими технологиями. Осаждаемые на полях фильтрации, они выводят из строя многие сотни гектаров земель, являются источниками загрязнения поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха и почвы. Все это наносит непоправимый ущерб окружающей среде. В то же время в осадках промстоков содержатся ценные компоненты, утилизация которых позволяет не только обезвредить их, но и обеспечить экономию первичных сырьевых ресурсов.

Об актуальности этой проблемы свидетельствует "Программа экологически и экономически обоснованного использования отходов", принятая правительством во исполнение Законов Республики Беларусь "Об охране окружающей среды" и "Об отходах производства и потребления". Глобальная задача программы: обеспечить снижение объемов образования отходов на основе внедрения ресурсосберегающих технологий, повышения уровня и эффективности их использования; создать системы мониторинга по отходам. В рамках этой задачи важное место занимают научные разработки, направленные на внедрение технологий утилизации.

Ежегодное увеличение производства железобетонных конструкций требует постоянного совершенствования технологических процессов с целью снижения энергозатрат и интенсификации твердения бетона. Одним из перспективных направлений повышения качества железобетонных конструкций является применение различных модификаторов бетона [1]. Несмотря на достигнутые успехи в этой области, актуальна проблема их разработки на основе недорогого сырья, являющегося отходом промышленных предприятий. В этой связи и представляет интерес опыт утилизации регенерационных стоков (РС) сахарорафинадного производства [2].

Сахарный сироп содержит органические красящие вещества (ОКВ), образующиеся в результате карамелизации, гидролиза сахаров и взаимодействия продуктов их распада с аминсоединениями. На указанные процессы оказывают влияние кислород воздуха, ферменты, высокая температура, значение рН-среды и другие факторы. На основании исследований сделан вывод о том, что красящие вещества содержат

продукты щелочного распада инвертного сахара и карамелизации, а также меланоидины. По исследованиям [3] структурные формулы ОКВ состоят из фенольных, гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп. По размеру частиц красящие вещества располагаются в последовательности: карамелан, меланоидины, карамелен, продукты щелочного распада, карамелин. Молекулярная масса основной части ОКВ равна 280, ..., 13000. Цветность красящих веществ обусловлена наличием хромофорных групп. Они способны образовывать истинные растворы, в которых находятся главным образом в виде молекул или мицелл. В сильнощелочной среде степень диссоциации максимальна.

Извлечение красящих веществ из сахарного сиропа осуществляется путем пропускания его через емкость с ионообменной смолой. Сорбция органических веществ зависит от величины константы электролитической диссоциации ионных групп. Чем она больше, тем больше эффективность очистки. Исследования указывают, что с целью повышения сорбции органических ионов наиболее эффективно применение сильноосновных анионитов в Cl^- и OH^- форме. На Слуцком сахарорафинадном заводе используют анионит АВ-17-2П. На аналогичных заводах Республики Польша применяют анионит немецкой фирмы WOFATIT.

При пропускании сахарного сиропа через анионит в результате адсорбции ионы Cl^- и OH^- замещаются на поверхностноактивные анионы ОКВ, предельно очищая от них сахарный сироп. При этом, снижается обменная емкость анионита. Для ее восстановления используют (8, ..., 10)% раствор хлористого натрия с добавкой (0,2, ..., 2)%-го раствора едкого натра. В результате - органические красящие вещества десорбируются, и в смеси с остатками регенерационного раствора и воды, используемой для промывки анионита, образуют регенерационный сток заданной концентрации его составляющих.

По данным, приведенным в [3], структурная формула органической части регенерационных стоков может быть представлена в виде $\text{H}^+ (\text{A}_n^-)_x$, где: H^+ - неактивный катион натрия Na^+ ; A_n^- - поверхностноактивный анион, включающий гидрофильные группы разной полярности (карбоксильные, гидроксильные, фенольные, карбонильные), перемежающиеся с неполярными гидрофобными углеводородными радикалами; x - от 1 до 20. Так, например, меланоидины содержат пять карбоксильных, восемь спиртовых гидроксильных, две фенольные гидроксильные и две карбонильные группы. Легко предположить, что ОКВ представляют собой карбоксилсодержащие и гидроксилсодержащие ПАВ, которые, согласно [1], могут рассматриваться в процессах снижения прочности цементных систем как регуляторы сроков схватывания цемента, стабилизаторы, диспергаторы. Механизм их действия зависит от количества гидроксильных групп и расположения их в составе молекул.

Стабилизирующее действие ОКВ определяется *степенью устойчивости* дисперсной системы, которая функционально может быть связана с коэффициентом устойчивости $k_{уст}$, максимальной поверхностью S_{max} , стабилизированной ОКВ, и предельной концентрацией C_e , при которой сохраняется стабилизация. $k_{уст}$ должен быть рассчитан по кинетическим уравнениям.

Диспергирующее действие ОКВ предложено оценивать снижением поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ по отношению к воде. В процессе регенерации в результате адсорбции ОКВ происходит изменение их концентрации в растворе РС. С ростом его концентрации поверхностное натяжение σ понижается. Отсюда важный вывод: регулируя концентрацию органической части РС можно получить заданный пластифицирующий эффект бетонной смеси с добавкой РС. При некоторой концентрации ОКВ достигается предел истинной растворимости C_p , при котором поверхностное натяжение РС больше не снижается. Максимальный удельный эффект, равный $\Delta\sigma/C_p$ может рассматриваться как *критерий диспергирующего действия* РС.

С другой стороны концентрация ОКВ в регенерационных стоках тесно связана с технологической схемой утилизации. При выполнении исследований использовались РС, полученные на сахарорафинадном заводе Krasnystav (Польша) по предложенной нами схеме утилизации[4].

Исследовались три варианта состава концентраций РС:

1. Регенерационный сток, полученный при пропускании регенерационного раствора через анионит один раз (РС1);
2. Регенерационный сток, полученный при пропускании регенерационного раствора $NaCl$ 8% концентрации через анионит дважды (РС2);
3. Регенерационный сток, полученный при пропускании через анионит раствора $NaCl$ 10% концентрации с добавкой после первой регенерации 0.2% $NaOH$ (РС3).

Технологические параметры исследуемых РС приведены в табл. 1.

Основная масса минеральной части РС представляет собой главным образом ускоритель твердения $NaCl$ с попутным содержанием ионов K^+ , Ca^+ , Mg^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} менее 0.1%, связанным с химическим составом воды.

Для оценки механизма действия исследуемых РС в бетонных смесях и разработки плана широкомасштабных исследований было решено отработать методику на цементном растворе с модификацией его составом РС2. Цементные образцы готовились на польском портландцементе марки СРр 35 D20р Ожаровского цементного завода, песок кварцевый фракции до 2 мм, вода питьевая согласно ГОСТ.

Образцы готовились по расчету на $1 м^3$:

- цемент - 450.0 кг/м³ ;
- песок кварцевый - 1350.0 кг/м³ ;
- вода - 225.0 кг/м³ .

Таблица 1

Наименование параметров	RS1	RS2	RS3
1	2	3	4
Значения <i>РН</i>		8.290	9.520
Поверхн. натяжение σ , н/м	$5.76 \cdot 10^{-7}$	$5.57 \cdot 10^{-7}$	$5.49 \cdot 10^{-7}$
Плотность, г/см ³		1.045	1.055
ОКВ (потери при прокаливании)*, г/л	5.480	12.680	7.500
Минеральная часть*, г/л	74.440	62.980	81.280
Содержание RS, кг/л	0.0799	0.0757	0.0888
Концентрация раствора, %		7.244	8.417

* Данные приняты на основе исследований, выполненных в лаборатории мониторинга окружающей среды Белостокского политехнического института.

Область варьирования количества РС2 выделена на основе опыта исследований, изложенного в [2] и, учетом данных табл. 1, была принята равной 0,25 и 0.5 сухого вещества от массы цемента.

Для испытаний готовилась серия цементных образцов, объединенных в три группы. В условиях естественного твердения образцы испытывались через 3, 14 и 28 суток по 6 образцов в каждой группе. Результаты испытаний принимались в каждой группе как среднее статистическое:

- первая группа готовилась без добавки как контрольные образцы;
- вторая группа - с добавкой РС2 в количестве 0.25% и 0.40% массы цемента, W/C=0.5 (вода+РС=225 кг/м³), с целью выявления пластифицирующих свойств;
- третья группа - с добавкой РС2 в количестве 0.25% и 0.5% массы цемента, но с уменьшением количества воды до постоянной консистенции смеси, с целью выявления приращения прочностных свойств.

Первая и вторая группы образцов изготавливались при постоянном водоцементном отношении W/C=0.50; в третьей группе W/C снижалось до достижения смеси консистенции, близкой к контрольному образцу. При проверке консистенции использовался применяемый в Польше прибор PN-85/B-04500. Полученные данные подтверждают достаточно высокий пластифицирующий эффект РС2.

Установлено, что применять количество добавки РС2 свыше 0.6% от массы цемента практически не целесообразно, оптимальное ее количество - (0.25,...,0.55) сухого вещества от массы цемента.

Исследовалось так же влияние состава РС2 на сохранение подвижности раствора во времени. Исследования оценивались по результатам расплыва конуса раствора 1:3 на встряхивающем столике. Смесь изготавливалась на кварцевом песке с постоянным $W/C=0.4$ и количеством добавки 0.5 массы цемента. Для оценки эффекта изготавливалась и контрольная смесь без добавки. Установлено, что растворная смесь по времени пригодности практически не отличалась от контрольной. Это объясняется наличием в РС ускорителя твердения $NaCl$, снимающего эффект стабилизации органических ПАВ.

Установлено, что в комплексном действии РС2 на свойства бетонной смеси главным эффектом следует считать пластифицирующее действия органических ПАВ (ОКВ). Их наличие обуславливает поверхностно-активные свойства РС2 и их гидрофилирующий характер. Пластификация смеси вызывается адсорбированием молекул ПАВ частицами цемента с образованием моно-, а в последующем и полимолекулярной пленки. Адсорбция происходит так же и на гидратных новообразованиях, что и увеличивает пластифицирующие свойства раствора. Стабилизация пластифицирующего эффекта при увеличении расхода РС2 более 0.5% от массы цемента вызывается насыщением молекулами ОКВ как исходной фазы - цементных зерен, так и гидратных новообразований.

Таблица 2

№ группы	РС, %	W/C	Консист., см	Возраст, сут.	Прочность, МПа
1.	0.00	0.50	3.9	3	24.14
				14	37.17
				28	42.11
2.	0.25	0.50	5.1	3	21.46
				14	36.56
				28	40.93
	0.40	0.50	6.7	3	23.17
				14	38.82
				28	43.86
3.	0.25	0.45	3.8	3	26.82
				14	41.39
				28	44.37
	0.40	0.44	3.7	3	29.16
				14	44.26
				28	47.16

Результаты испытаний приведены в табл. 2. Установлено, что

добавка PC2, значительно пластифицируя растворную смесь, прочность цементных образцов практически не снизила. Эффект пластификации следует ожидать более значительным (более, чем в два раза) на бетонных образцах. Растет он и с увеличением расхода цемента. Увеличение прочности образцов во времени удовлетворяет известным закономерностям.

Снижение W/C до контрольной серии образцов выявила прирост прочности до 12%. Близким к оптимальному следует считать количество PC2 - 0.45% от массы цемента.

Таким образом, полученный состав регенерационных стоков PC2 можно рассматривать как *полифункциональный модификатор* бетонной смеси со стабилизирующими и пластифицирующими свойствами. Легко предсказать, что его использование при снижении W/C до постоянной (требуемой по технологии) подвижности тяжелой бетонной смеси приведет к значительному (до 25%) приросту прочности бетона. Кроме того, при введении в бетонную смесь *модификатора PC2* в структуре бетона ожидается образование повышенного количества пластических элементов - гелевых субмикроскопических новообразований, обладающих способностью испытывать значительные деформации сплошности. Это облегчит движение дислокаций, что будет способствовать перераспределению напряжений и снижению их концентраций. Последнее замедлит образование и развитие трещин. Увеличение прочности бетона может быть эффективно использовано для снижения энергоемкости бетонных изделий. Все это подтверждает актуальность проведения дальнейших исследований с целью применения *модификатора PC2* в тяжелый бетон. Для подтверждения сказанного запланированы широкомасштабные исследования на бетонных образцах.

Л и т е р а т у р а

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. - М.: Стройиздат, 1990. -400 с.
2. Крылов Б.А., Уласевич З.Н. Использование добавки PC для улучшения пластических свойств бетонной смеси и сокращения энергозатрат //Ресурсосберегающие технологии производства бетона и железобетона: -М.: НИИЖБ, 1988. -с.120-125.
3. Сапронов А.Р., Кролчева Р.А. Красящие вещества и их влияние на качество сахара. -М.: Пищ. пром-сть, 1975. -347 с.
4. З.Уласевич, В.Уласевич, Д.Малашкевич, М.Болтрык. Проблема утилизации регенерационных стоков сахарорафинадных производств /Тез.докл.ХХI научн.-технич.конференции в рамках проблемы "Наука и мир". -Брест, 1994.