

УДК 544. 725:662.7

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ, И РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

©2020 г. ¹А.В. Федотов, ²А.А. Свитцов*, ²В.И. Ванчурин

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*tecoas@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.06.2020 г. Прошла рецензирование 02.07.2020 г.

Принята к публикации 02.07.2020 г.

Разработан способ очистки сточных вод, содержащих органические отходы, включающий адсорбцию, мембранное концентрирование и сверхкритическое водное окисление концентрата. Показано, что введение в сточные воды в качестве сорбентов измельченных растительных отходов позволяет стабилизировать процесс мембранного концентрирования. Параметры полученного фильтрата и окисленного в сверхкритической воде концентрата соответствуют санитарным нормам на сброс в канализацию.

Ключевые слова: органические отходы, сточные воды, очистка, концентрирование, адсорбция, микрофильтрация, сверхкритическое водное окисление.

ВВЕДЕНИЕ

Неблагополучная ситуация в области экологии агропромышленного комплекса (АПК) обусловлена большим количеством отходов, образующихся при производстве и переработке сельскохозяйственной продукции, а также несовершенством технологий их утилизации. Наибольшая часть отходов приходится на отрасли животноводства (56 %) и растениеводства (35,6 %). В перерабатывающих отраслях образуется 4,7 % отходов [1]. Практически все компоненты, являющиеся загрязнителями окружающей среды, представляют собой органические вещества, в составе молекул которых в небольших количествах содержатся азот, фосфор, сера, кремний, а также металлы — натрий, кальций, магний, железо. Ассортимент загрязнителей очень велик, что обусловлено различиями в природе веществ, молекулярной массе, полярности молекул, растворимости в воде, дисперсности частиц и т.д.

Значительная часть отходов представляет собой водные суспензии и эмульсии с концентрацией дисперсной фазы 2—10 мас. %, высушивание которых энергозатратно. Часть сельскохозяйственных отходов — водные растворы, наряду с природными соединениями содержащие синтетические вещества — ПАВ, органические растворители, пигменты, лекарственные препараты, продукты метаболизма микроорганизмов и водорослей.

В принципе все эти вещества подвержены биоразложению, которое протекает через стадии каталитического гидролиза, а затем микробного окисления с образованием воды, метана и оксидов углерода. Но из-за вышеперечисленных различий невозможно создать универсальные технологии биоочистки. Кроме того, на стандартных очистных сооружениях «аэротенк—отстойник» возможна переработка только водных растворов, а на выходе появляется вторичный отход — избыточный активный ил, который требует дальнейшей переработки.

Твердофазные отходы подвергать биоразложению невыгодно, поскольку процесс очень медленный, иногда многолетний, и необходимы огромные производственные площади. Поэтому проводят химическое окисление при высокой температуре. Предложено значительное число методов термоокисления, однако их осуществление связано с рядом сложностей:

— необходимо максимально удалить воду (отстаиванием, фильтрованием, мембранной микрофильтрацией, вакуум-выпариванием и финальной сушкой); это позволило бы резко сократить капитальные затраты и энергопотребление на стадии окисления;

— необходимо достичь полного окисления органических соединений до углекислого газа, чтобы предотвратить появление большого количества трудно идентифицируемых промежуточных продуктов; это достигается за счет кардинального удорожания процесса;

— необходимо обеспечить эффективную очистку выбросов от токсичных газообразных продуктов — оксидов азота, серы, фосфора и др.

К сожалению, следует констатировать, что в настоящее время нет технологических решений, полностью отвечающих требованиям эксплуатации систем очистки выбросов в условиях агропромышленного комплекса.

Практически свободным от вышеперечисленных недостатков является метод термоокисления органических веществ в воде, находящейся в сверхкритическом состоянии [2—4]. За счет разрушения межмолекулярной структуры воды скорость реакции окисления возрастает в сотни раз, при этом возможно достижение полного окисления органических примесей. Продуктом окисления является парогазовая смесь, в составе которой содержатся вода, углекислый газ и азот (при использовании воздуха в качестве окислителя).

Энергетические затраты на реализацию процесса сверхкритического водного окисления (СКВО) складываются из затрат на сжатие и нагревание потоков отходов и окислителя.

Энергетический потенциал продуктовой парогазовой смеси создается за счет теплового эффекта реакции окисления, величина которого пропорциональна содержанию органических примесей в утилизируемой смеси. Повысить их содержание в исходной смеси можно адсорбционным методом, предлагаемым в работе [5]. Суть его заключается в том, что в поток утилизируемого стока вводится определенное количество измельченных твердых растительных отходов АПК, выбор которых определяется способностью этих отходов сорбировать растворенные органические компоненты сточной воды.

Другой способ повышения содержания органических веществ может заключаться в использовании микрофильтрационных мембран [6]. Поток пермеата представляет собой воду, очищенную до нормативных показателей, которую можно или повторно использовать на производстве или сбросить в окружающую среду. В потоке концентрата суммарное содержание органической фазы

можно поднять до уровня, обеспечивающего автотермический режим процесса СКВО.

Цель данного исследования — оценка эффективности комплексной переработки сточных вод и растительных отходов АПК с применением адсорбционных и мембранных методов и последующего сверхкритического водного окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбентов использовали измельченную лузгу гречихи, риса, подсолнечника, а также торф и отходы коксового производства ОАО «Москокс». Размер частиц не превышал 100 мкм (фракцию выделяли ситовым методом).

Средний размер частиц адсорбентов, определенный с использованием монокулярного микроскопа Levenhuk-40 D, составлял 30—50 мкм, у лузги гречихи — около 25 мкм. Структуру пор адсорбентов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности AUTOSORB-1. Зольность определяли по ГОСТ 11022-95 [7].

Степень загрязнения стоков оценивали по значению химического потребления кислорода (ХПК), который является одним из интегральных показателей загрязненности воды органическими веществами. Предельное значение показателя ХПК, позволяющее сбрасывать воду в канализацию, составляет 500 мг O_2 /л. Его величину определяли титриметрическим методом [8]. По исследованиям авторов для стоков АПК этот показатель однозначно определяет количество органических веществ. В табл. 1 представлены характеристики используемых адсорбентов в сопоставлении со свойствами медицинского активированного угля.

Эксперименты по адсорбции органических примесей проводили на кислой молочной сыворотке, образующейся при производстве творога, с концентрацией растворенных органических веществ 6450 мг/л. При этом значение ХПК этого стока составляло 61200 мг O_2 /л. Для построения концентрационной зависимости сыворотку разбавляли дистиллированной водой, что одновременно моделировало сточные воды других перерабатывающих производств. Для оценки эффективности очистки воды различными адсорбентами использовали параметр ХПК. Его определяли для исходной молочной сыворотки и растворов после ее разбавления дистиллированной водой. Затем в пробы

Таблица 1

Характеристики адсорбентов

Адсорбент	Удельная поверхность, m^2/g	Объем микро- и мезопор, cm^3/g	Зольность, %
Порошок лузги гречихи	10,6	0,014	1,6
Порошок лузги риса	20,8	0,018	15—20
Порошок лузги подсолнечника	9,2	0,009	1,3
Отходы коксового производства	4,0	0,006	10—2
Торф	5,4	0,010	5,4
Уголь активированный	469,4	0,350	0

растворов определенного объема добавляли одинаковые навески исследуемого адсорбента и выдерживали при взбалтывании в термостатируемом шкафу в течение определенного времени. После этого каждую пробу разделяли на твердую и жидкую составляющие и повторно измеряли параметр ХПК в фильтрате.

В качестве объекта очистки с использованием мембраны были выбраны сточные воды производства картофельного крахмала. Исходное значение ХПК стока составляло 1200 мг O_2 /л, содержание частиц твердой фазы — 120 мг/л, растворенных органических веществ 450 мг/л. Измельченные адсорбенты добавляли до их содержания в сточной воде 1600 мг/л. После выдерживания с перемешиванием в течение 10 мин полученные суспензии концентрировали на мембранной установке. В качестве количественной характеристики процесса использована величина «степени концентрирования», равная отношению исходного объема суспензии адсорбента в очищаемой воде к объему суспензии, получаемой в результате концентрирования.

Зольность адсорбентов необходимо учитывать при их выборе, чтобы не допустить забивания нерастворимыми частицами оксидов коммуникаций оборудования. В то же время зола рисовой лузги часто рассматривается как наноматериал, который обладает высокой удельной поверхностью (до 50—60 м²/г) и является ценным продуктом для получения сорбентов [9, 10].

Выбор мембран для второй стадии очистки определяется тем обстоятельством, что концентрировать необходимо микросуспензию, а не раствор. Для полного задержания частиц адсорбента достаточно мембран микрофильтрационного типа. Основная проблема мембранного концентрирования — потеря мембранами производительности вследствие образования на их поверхности слоя осадка. В предварительных экспериментах было установлено, что проницаемость мембран можно поддерживать на высоком уровне за счет прокачивания суспензии вдоль поверхности с достаточной скоростью. Такие условия проще всего обеспечить в трубчатых мембранах, поэтому для экспериментов были выбраны керамические мембраны российской компании «Керамик-фильтр». Средний размер пор — 0,38 мкм, наружный диаметр — 10 мм, внутренний диаметр — 4 мм, удельная производительность по воде при перепаде давлений 0,3 МПа — 450 л/м² в час.

Эксперименты проводили на лабораторной установке, работающей по циркуляционной схеме. Обрабатываемую суспензию прокачивали через два последовательно соединенных трубчатых мембранных элемента с расходом, обеспечивающим линейную скорость жидкости внутри труб 3,5 м/с. Концентрат возвращали в исходную емкость, по объему жидкости в которой определяли степень концентрирования. В выводимом пермеате анализировали содержание органических веществ по уровню ХПК, а также контролировали наличие частиц сорбента по оптической плотности.

Третью стадию (окисление) проводили на экспериментальной установке СКВО, общий вид которой представлен на рис. 1 (см. цв. вкладку), ее схема — на рис. 2.

Одним из основных элементов установки является реактор, в котором осуществляется процесс окисления органических веществ. Установка включает: реактор Р4 емкостью 4,8 дм³; плунжерный насос высокого давления Н2; линии нагнетания этим насосом жидкостей из смесителя или вспомогательной емкости в реактор; линии сброса газов и паров из реактора; линию промывки

**Вкладка к статье А.В. Федотова, А.А. Свитцова, В.И. Ванчурина
«Комплексная переработка сточных вод, содержащих органические
загрязнения, и растительных отходов агропромышленного комплекса»**



Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки СКВО

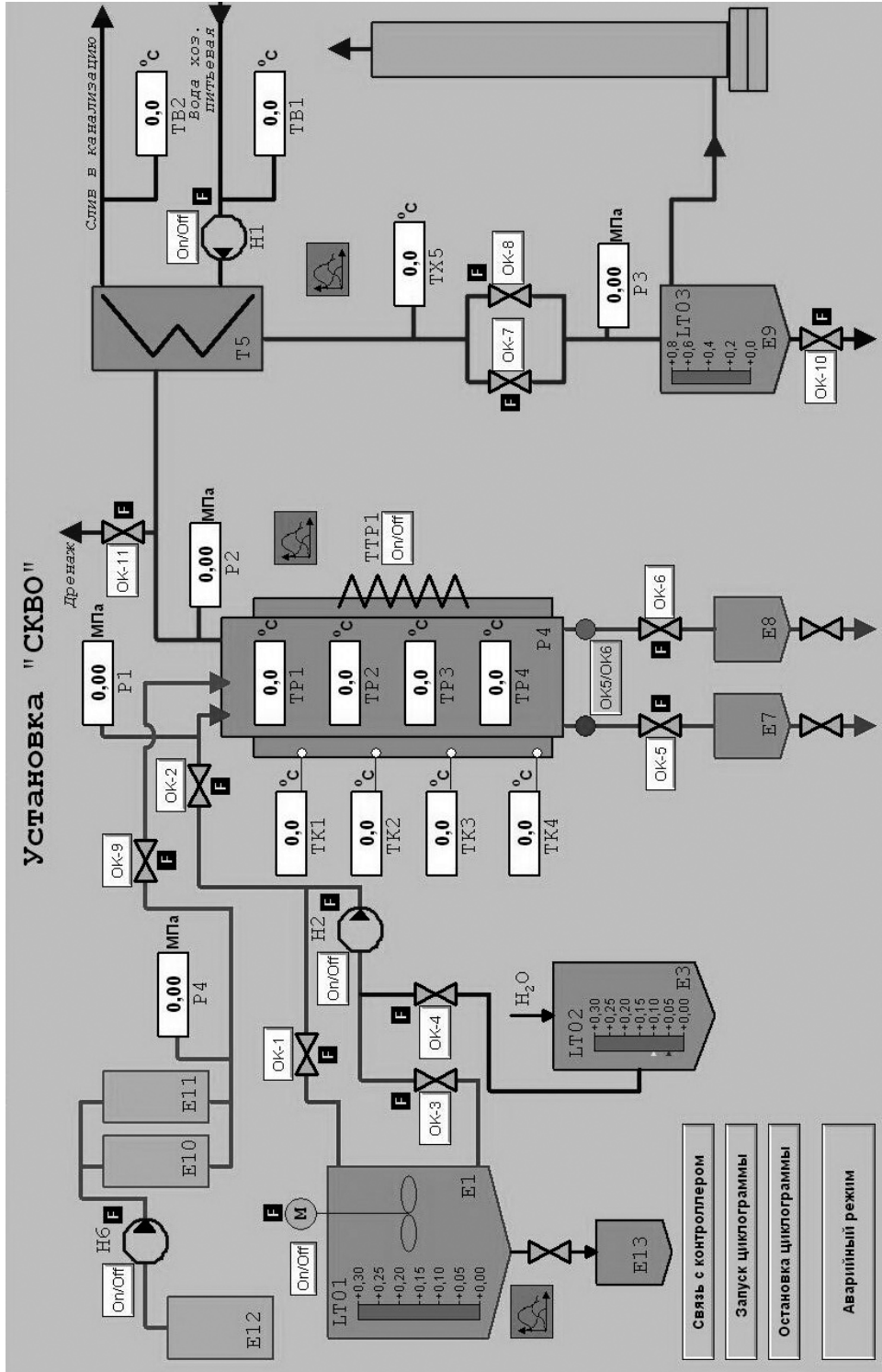


Рис. 2. Схема экспериментальной установки (пояснения см. в тексте)

реактора; вспомогательный воздушный компрессор Е9; блок электропневмоуправляющих клапанов и группу ОК-1—ОК-11 пневмоуправляемых клапанов, открывающих и запирающих линии подачи в реактор жидкостей и линию сброса давления; электронагреватель ТТР1, а также приборы контроля температуры и давления в реакторе, приборы для сброса аварийного давления и аварийного выключения электронагревателя реактора. Кроме того, на установке имеются вспомогательные емкости Е7 и Е8 для слива из реактора шлама и жидкостей, магистраль вывода газов и паров из реактора в атмосферу после предварительной конденсации пара, а также магистраль охлаждения плунжерного насоса проточной водой из системы водоснабжения здания.

Окисление мембранных концентратов осуществляли в периодическом режиме с использованием кислорода воздуха или пероксида водорода в качестве окислителя. В начале эксперимента в реакторе устанавливали параметры, соответствующие сверхкритическому состоянию воды (500 °С, 25 МПа), после чего одновременно впрыскивали концентрат органических веществ и окислитель. Окислитель вводился в избытке 20 % от стехиометрического количества. Количество концентрата и окислителя регулировали временем работы дозирующих насосов.

Стехиометрическое количество 50 %-ного пероксида водорода или воздуха (m , г) на 1 л водной смеси рассчитывали, исходя из значения ХПК по формулам (1) и (2) соответственно:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4,25 \cdot \text{ХПК}_{\text{исх}}, \quad (1)$$

$$m_{\text{возд}} = 4,31 \cdot \text{ХПК}_{\text{исх}}, \quad (2)$$

где $\text{ХПК}_{\text{исх}}$ — значение ХПК исходной смеси, мг $\text{O}_2/\text{л}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены результаты по двум испытанным адсорбентам. Количественно эффективность очистки раствора выражали через изменение

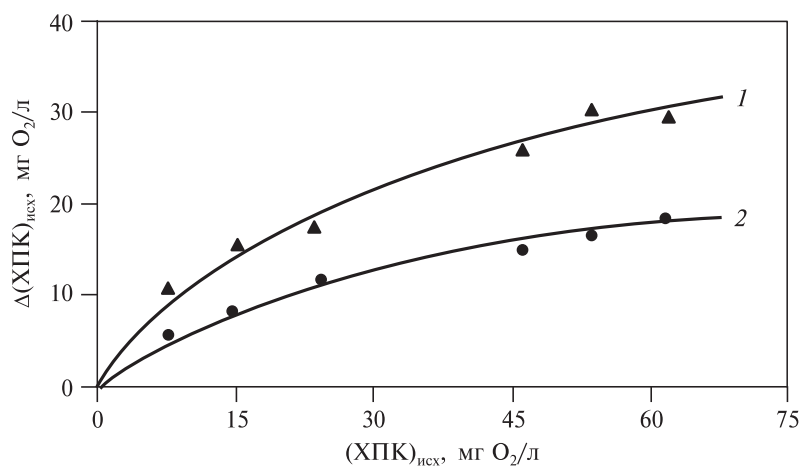


Рис. 3. Изменение (снижение) показателя ХПК в пермеате после обработки рисовой лузгой (1) и коксовой пылью (2) в зависимости от показателя ХПК исходного раствора; 20 °С, объем пробы — 100 мл, навеска адсорбента — 20 г, время выдержки — 2 ч

показателя ХПК после адсорбционной обработки по сравнению с исходной его величиной на единицу массы адсорбента:

$$A = [(XPK)_{исх} - (XPK)_{кон}] \cdot V/m, \quad (3)$$

где $(XPK)_{исх}$ и $(XPK)_{кон}$ — показатели ХПК исходного раствора и полученного пермеата в мг $O_2/л$; V — объем раствора, мл; m — масса адсорбента, г.

Путем графической экстраполяции кривых, аналогичных приведенным на рис. 3, были оценены предельные величины A_{∞} для различных адсорбентов, по которым можно определить их потенциальную эффективность для целей снижения загрязненности сточных вод (табл. 2).

Неожиданным оказался тот факт, что эффективность очистки на активированном угле лишь немного выше, чем на рисовой лузге, несмотря на его значительно более высокую удельную поверхность (табл. 1). Объяснить этот факт можно наличием в молочной сыворотке макромолекул с большой молекулярной массой, в частности, сывороточных белков, а также эмульгированного молочного жира. Стерические факторы ограничивают доступ адсорбата к адсорбционному пространству (микропорам) активированного угля.

На рис. 4 показано изменение удельной производительности мембран по мере концентрирования при проведении очистки различными адсорбентами.

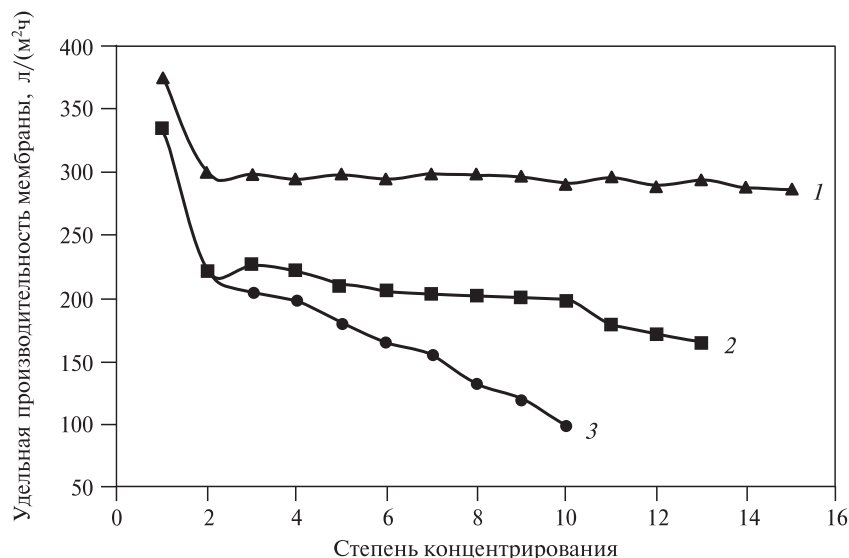


Рис. 4. Зависимость удельной производительности мембраны от степени концентрирования при использовании различных адсорбентов:

1 — гречневая лузга; 2 — подсолнечная лузга; 3 — коксовая пыль

Первоначальное падение производительности объясняется формированием намывного слоя, который в дальнейшем находится в стационарном состоянии. Это касается гречневой и подсолнечной лузги. При использовании коксовой пыли и в небольшой степени подсолнечной лузги падение производительности наблюдается и в стационарной стадии процесса, что, видимо, связано с большей плотностью частиц адсорбента и, соответственно, с формированием классического слоя осадка.

В случае гречневой лузги была достигнута концентрация твердых частиц 25 г/л. При этом показатель ХПК объединенного пермеата не превышал 120 мг O₂/л, проскока частиц адсорбента в пермеат не наблюдалось.

Постоянного наращивания слоя осадка и гелеобразования на мембранах не происходило благодаря достаточной высокой скорости движения жидкости вдоль поверхности. В результате непосредственно в ходе процесса происходит механическая очистка поверхности и предотвращается торможение переноса пермеата через мембрану.

Формирующийся на мембране намывной слой из частиц сорбента создает дополнительное гидравлическое сопротивление потоку пермеата, снижая удельную производительность мембраны. Величина этого сопротивления хорошо описывается уравнением Дарси—Вейсбаха:

$$\Delta p = \tau \cdot \frac{h}{d} \cdot \frac{\omega^2}{2}, \quad (4)$$

где τ — коэффициент гидравлического сопротивления, h — толщина слоя, d — эквивалентный диаметр пор, образованных частицами намывного слоя, ω — скорость протекания пермеата по поре.

Примем во внимание, что эквивалентный диаметр пор пропорционален размеру частиц, образующих намывной слой, а удельная производительность мембран связана со скоростью протекания пермеата по поре, умноженной на количество пор на единице площади мембраны. Отсюда можно сделать вывод, что пористая структура намывного слоя является определяющей и лимитирующей в отношении производительности. В свою очередь, пористая структура практически полностью зависит от размера частиц, формирующих намывной слой. Таким образом, различия в равновесной удельной производительности мембран, наблюдаемые в экспериментах с гречневой и подсолнечной лузгой (рис. 3), объясняются тонкостью помола адсорбентов. Набухания частиц адсорбентов не наблюдалось. Например, после суток нахождения в воде лузги подсолнечника и гречихи остаток на сите 0,063 и 0,1 мм практически не изменился.

Третью стадию проводили на различных объектах, представленных в табл. 3. Во всех случаях наблюдалось повышение температуры реакционной смеси за счет протекания экзотермической реакции окисления с высокой скоростью за 60—90 с. Во всех экспериментах параметр ХПК конденсата был ниже 500 мг O₂/л, что позволяет проводить сброс очищенной воды в канализацию.

Образующаяся высокоэнтальпийная парогазовая смесь, содержащая воду и углекислый газ, с избыточным давлением около 25,0 МПа и температурой до 500 °С является перспективным энергоносителем для когенерационных автономных генераторов электроэнергии, совмещаемых с установками сверхкритического водного окисления органических отходов.

Таблица 3

Результаты окисления органических отходов

Наименование объекта окисления	Продолжительность окисления, с	ХПК исходной смеси, мг О ₂ /л	ХПК конденсата, мг О ₂ /л
Исходная сточная вода производства крахмала	60	1200	150
Суспензия гречневой лузги в сточной воде	70	26500	200
Концентрат гречневой лузги	90	66200	220
Концентрат подсолнечной лузги	90	74600	230

ВЫВОДЫ

1. Измельченные растительные отходы агропромышленного комплекса, такие как лузга гречихи, риса, подсолнечника, обладают сорбционной способностью по отношению к растворенным органическим компонентам сточных вод перерабатывающих производств.

2. Введение измельченных адсорбентов в поток сточных вод и последующее микрофльтрационное концентрирование суспензии позволяет получить очищенный пермеат и суспензионный концентрат, содержащий основное количество загрязнений.

3. Последующее окисление концентрата при параметрах, соответствующих сверхкритическому состоянию воды, обеспечивает получение очищенной воды и избыточной энергии за счет тепловыделения реакции окисления.

4. Предлагаемый способ представляет перспективу для разработки технологии при решении задачи энергоэффективной очистки стоков предприятий АПК и стоков других производств, содержащих органические загрязнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоренко В.Ф., Буклагин Д.С., Зазуля А.Н., Голубев И.Г., Романцова С.В., Бодягина С.В., Коноваленко Л.Ю. М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2009. 68 с.
2. Koda S. // J. Supercritical Fluids. 2009. V. 47. P. 400.
3. Rozen A.E., Roshchin A.V., Grigor'ev V.S. // Russian J. of Physical Chemistry B. 2015. V. 9. No 3. P. 481.
4. Yoshida Y., Dowaki Y., Matsumura K., Vatsunashi R., Li D., Ishitani H., Komiyama H. // Biomass and Bioenergy. 2003. Vol. 25. P. 257.
5. Федотов А.В., Ковалев А.А., Григорьев В.С., Лобачевский Я.П., Ценч Ю.С. // Вестник аграрной науки Дона. 2018. No 4 (44). С. 5.
6. Fedotov A.V., Grigoriev V.S., Svittsov A.A. // J. of water Chemistry and Technology. 2018. Vol. 40. No 5. P. 1.
7. Григорьев В.С. Адсорбционно-окислительная технология очистки сточных вод, содержащих органические загрязнения. / В.С. Григорьев, Д.Ю. Мазалов, А.А. Свитцов, С.А. Соловьев, А.В. Федотов // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 9 (часть 2). С. 204.
8. ПНД Ф 14.1:2.100-97 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом».

9. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Моргун Н.П., Земнухова Л.А. // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 10. С. 1688.
 10. Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А. // ЭКиП: Экология и промышленность России. 2011. № 11. С. 34.
-
-

**INTEGRATED PROCESSING OF WASTE WATER CONTAINING
ORGANIC POLLUTANTS AND PLANT WASTE
OF THE AGROINDUSTRIAL COMPLEX**

A.V. Fedotov, A.A. Svitsov, V.I. Vanchurin

Federal Scientific Agroengineering Center VIM, Moscow, Russia

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A method for treating wastewater containing organic pollutants has been developed, including adsorption, membrane concentration and supercritical water oxidation of the concentrate. It is shown that the introduction of crushed plant waste into wastewater as sorbents makes it possible to stabilize the process of membrane concentration. The parameters of the obtained filtrate and the concentrate oxidized in supercritical water comply with the sanitary standards for discharge into the sewage system.

Key words: organic waste, waste water, purification, concentration, adsorption, microfiltration, supercritical water oxidation.
