

При проведении серии экспериментов по изучению возможности использования коры лиственницы Сибирской при производстве пшенично-ржаных сортов хлеба было установлено, что использование обогащающей добавки также способствует затемнению корочки и мякиша, однако это влияние менее заметно. Пшенично-ржаной хлеб, выпеченный с применением порошка коры лиственницы Сибирской, обладает пикантным привкусом и запахом хвои, который при остывании хлеба не ощущается.

Внешний вид, полученных образцов приведен на рисунке 2 (слева - контроль, справа - хлеб с добавлением коры лиственницы Сибирской).



Рисунок 2

Таким образом, в результате ряда экспериментов была установлена возможность использования в качестве источника дигидрокверцетина измельченной коры лиственницы Сибирской при производстве пшенично-ржаных сортов хлеба. Использование коры при производстве пшеничных сортов хлеба ограничено существенным затемнением мякиша и появлением в хлебе специфического запаха, что снижает потребительские достоинства продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верещагин, Е.И. Биофлавоноиды. Что? Где? Когда? / <http://www.biopark.su/company>.
2. Витаминный комплекс: Дигидрокверцетин. Описание продукта / <http://www.nanogroup.ru/index.php?id=36>.
3. Mukohata, Y., Nakabayashi, S., Higashida, M. // FEBS Lett, 1978, 85, 215-218.

К ВОПРОСУ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА И ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

А.Г. Ушаков, Б.Г. Трясунов, Г.В. Ушаков

Выполнены исследования, на основании теоретических и практических данных отмечена возможность использования остатка от анаэробного сбраживания обезвоженного избыточного активного ила в качестве связующего вещества для получения твердого топлива методом гранулирования. Изучена кинетика сушки сброженного остатка для выяснения характера взаимодействия и формы связи воды и частиц твердой фазы.

Ключевые слова: обезвоженный избыточный активный ил, сушка, кинетика сушки, связующее вещество, сброженный остаток.

ВВЕДЕНИЕ

В общей проблеме очистки сточных вод одним из важнейших является вопрос утилизации и переработки осадков, а именно избыточного активного ила городских станций аэрации, являющегося потенциально химически и бактериологическим опасным веществом, но обладающим энергетическим потенциалом.

Из литературных данных известна возможность сжигания осадков сточных вод, в том числе избыточного активного ила после его обезвоживания, уплотнения или сушки [1; 2]. Наличие органического вещества в сухом

веществе осадка дает возможность рассматривать его как потенциальное топливо, что подтверждается сравнением элементного состава их органического вещества с углями, горючими сланцами и торфом [3, 4, 5].

Известно применение избыточного активного ила в качестве связующего вещества для получения топливных брикетов различного состава и рецептур. Главным недостатком такого топлива является его низкая экологичность, связанная с наличием в составе вводимого активного ила патогенной микрофлоры и микроорганизмов, яиц и личинок гельминтов, химически опасных и токсичных веществ, что обуславливает потенциально вы-

К ВОПРОСУ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА И ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

сокую степень бактериологической опасности для окружающей среды, обслуживающего персонала и жителей близлежащих населенных пунктов. При сгорании активного ила происходит разложение содержащихся в нем вредных примесей, образующиеся вещества попадают в атмосферу и наносят ей значительный ущерб [6].

Нами предложено, использовать в качестве связующего вещества остаток от анаэробной переработки избыточного активного ила – вещество схожее по физико-химическим свойствам с исходным илом, но значительно более экологически безопасное.

Цель работы – изучение возможности использования сброженного активного ила в качестве связующего вещества с использованием теоретических и практических данных.

На основании поставленной цели сформулированы следующие задачи исследований:

1. Проанализировать характер взаимодействия предлагаемого связующего вещества с наполнителем (уголь, кокс).

2. Изучить возможность влияния связующего вещества на модификацию поверхностей гранулируемых материалов, с целью повышения их прочности.

3. Изучить кинетику сушки сброженного остатка для выяснения характера взаимодействия и формы связи воды и частиц твердой фазы.

Известно, что гранулирование мелкодисперсных и порошкообразных материалов, а также сопутствующие ему процессы в значительной степени зависят от физико-химических свойств таких материалов [7].

Из проведенного литературного анализа установлено, что в качестве связующего вещества используют избыточный активный ил. Поскольку продукт его анаэробной переработки по физико-химическим свойствам схож с исходным веществом, то априори предположим наличие и у сброженного остатка связующих свойств.

Рассмотрим основные принципы взаимодействия органического связующего вещества с углем и углеродными остатками, в частности с коксом, в процессе гранулирования.

По представлениям ряда ученых [8, 9, 10], одним из главных параметров, влияющим на ход процесса окатывания, является лиофильность окатываемого материала. Именно она определяет механизм взаимодействия наполнителя и связующего вещества в большинстве своем являющегося влажным материалом [10].

Существует несколько теорий объясняющих природу сил прилипания связующего к углю или обуглероженному остатку, но, принимая во внимание тонкопористую структуру угля, частичную растворимость в некоторых связующих веществах, наличие полярных групп отдать предпочтение той или иной теории достаточно сложно [10, 11].

Механизм взаимодействия угля и кокса с водой различен. Поскольку на поверхности угля в зависимости от степени метаморфизма присутствуют функциональные группы: гидроксидные и карбонильные. От их наличия зависит прочность гранул. Эта идея основана на предположении связывания воды на таких функциональных группах за счет «водородных связей или мостиков» [10]. Являясь более слабыми, чем ковалентные или ионные, но все же сильнее обычных межмолекулярных Ван-дер-Ваальсовых сил, образующиеся водородные связи способствуют значительному укреплению тела гранулы, его упрочнению. Данные теоретические выводы подтверждаются практическими экспериментами, в ходе которых установлено, что с уменьшением количества функциональных групп в угле, прочность брикетов уменьшается [10].

Углеродные остатки, образовавшиеся в результате термической обработки угля, в частности кокс, слабо удерживают на своей поверхности воду, так как не содержат функциональных групп. При этом вода удерживается только в частицах пор, которые заполняет на определенную глубину и не образуется прочных связей с поверхностью частицы [10]. Именно такой механизм взаимодействия поверхности частицы с водой характерен для коксовой пыли, отличающейся высокой степенью упорядоченности структуры [12].

Для увеличения энергии адсорбции воды используются методы введения модифицирующих компонентов, хорошо удерживающих на своей поверхности воду и одновременно соединяющих несмачивающиеся частицы кокса.

Для более полного понимания роли жидкости и ее сцепления с гранулируемой поверхностью рассмотрим образование гранулы в процессе окатывания (рисунок 2.2):

В контакте с частицами твердого материала 1 находится добавка 2, обладающая избытком энергии, и потому способная притягивать к себе молекулы связывающей жидкости, в частности воды 3. Возникают водяные пленки, которые под действием сил поверхностного натяжения стремятся к соединению, сближая твердые частицы с включениями добавки, образуя гранулу.

Сила сцепления поверхностей лиофильных добавок и гранулируемых частиц зависит от их размеров, природы и расстояния между ними.

Повлиять на природу поверхности вещества возможно введение в смачивающую жидкость веществ, способных адсорбироваться на этой поверхности. Среди таких жидкостей используют: гуминовые кислоты, соли жирных кислот, сульфитно-спиртовая барда и т. п.

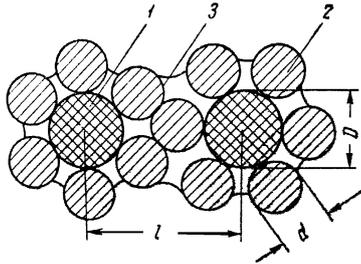


Рисунок 1. Схема образования топливной гранулы с добавкой гидрофильных частиц

Содержание жидкости в грануле должно быть оптимальным, что бы между частицами материала, составляющих гранулу жидкость была в виде адсорбционной пленки. В этом случае прочность гранулы, определяемая силой сцепления твердого материала и жидкости, будет максимальной. При недостатке жидкости будут образовываться рыхлые, не достаточно крупные гранулы, при избытке жидкости процесс гранулирования будет затруднен из-за налипания вещества на внутреннюю часть гранулятора, при этом необходимо будет увеличить время окатывания для получения качественных гранул.

Подводя итог вышесказанному, отметим, что важное воздействие на процесс формирования гранулы и ее свойства, в частности прочность, оказывает характер взаимодействия поверхности наполнителя с влагой или с влажным связующим веществом.

Рассмотрим характер взаимодействия воды и хлопьев сброженного остатка – вещества, которое будет использовано в качестве связующего. Вода является его основной составной частью и даже при термической обработке в течение длительного времени плохо отделяется от минеральных и органических частиц [3; 13]. На рис. 2.3 показана структура распределения воды в хлопьях ила. Она характерна как для вещества избыточного активного так и сброженного остатка. Внутри хлопьев остатка можно выделить четыре водные фазы (рис. 2) [3; 14; 15; 16; 17; 18]:

- свободная вода – не связанная с твердой частицей;

- физико-механически связанная вода или капиллярная – вода, захваченная частицей и удерживаемая ею на границе раздела фаз. Молекулы данной фазы воды имеют способность отрываться непосредственно от хлопьев остатка;

- физико-химически связанная вода или окрестная: слой воды, плотно удерживаемый водородными связями на поверхности твердой частицы.

- химическая связанная вода – входящие непосредственно в состав твердого вещества молекулы воды.



Рисунок 2. Распределение воды в хлопьях сброженного остатка: 1 – свободная вода; 2 – физико-механически связанная вода; 3 – физико-химически связанная вода; 4 – химическая связанная вода

В общем случае всю воду, содержащуюся в осадке можно разделить на свободную и связанную. Свободная вода, составляющая 60-65%, достаточно легко удаляется, в то время как связанная вода (30-35%) – значительно труднее, поскольку является коллоидно-связанной и гигроскопической. Именно коллоидно-связанная влага создает вокруг твердых частиц гидратные оболочки, обволакивает и препятствует их объединению в крупные агломераты [19].

Таким образом, проблемой является хорошее сродство хлопьев к воде, в виду образования с ней прочных связей, в том числе и водородных, что значительно затрудняет процесс обезвоживания. На практике применяют много методов для улучшения водоотдачи частиц избыточного активного ила, для сжигания или в качестве удобрения.

Проводя аналогию с избыточным активным илом, можно предположить, что и сброженный остаток его переработки также будет характеризоваться не высокими свойствами водоотдачи, несмотря на встречающиеся в литературных данных сведения о применении процесса сбраживания для улучшения водоотдающих свойств осадка. Также есть сведения о плохом отделении воды от мине-

К ВОПРОСУ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА И ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

ральных и органических частиц сброженного остатка. Малое количество проведенных исследований этого вопроса не позволяют сделать однозначный вывод. Предлагается использовать такие свойства остатка для повышения эффективности процесса гранулирования, поскольку хорошее влагопоглощение его может оказать воздействие на модификацию поверхности частиц наполнителя – угля и кокса, сделав их поверхности более гидрофильной, что напрямую окажет влияние на свойства и прочность гранул.

Учитывая это, представляется возможным использовать сброженный остаток не только как связующее вещество, но и как гидрофильную добавку, для изменения природы поверхности твердых частиц.

Для определения водопоглощения исходного сырья, характера связи его вещества с водой необходимо изучить кинетику сушки остатка анаэробной переработки активного ила. Это позволит доказать, что хлопья сброженного остатка обладают значительной влагоемкостью и плохо отдают воду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выяснения характера взаимодействия и формы связи воды и частиц твердой фазы сброженного остатка ила исследовали кинетику его сушки.

Обезвоженный избыточный активный ил отбирали непосредственно после стадии биологической очистки и частичного обезвоживания на городских станциях аэрации г. Кемерово. Сбраживание производили в лабораторном биореакторе объемом 15 л при мезофильных температурных условиях. Окончание процесса переработки определяли по уменьшению объема выделяющегося газа и изменению его состава.

Изучение кинетики сушки производили в сушильном шкафу с постоянной температурой 105°C. Взвешивали пробу сброженного остатка, помещали в сушильный шкаф и в течение всего времени сушки измеряли изменение его массы через определенные промежутки времени. Результатом эксперимента являлась графическая зависимость: $влажность=f(время)$, качественно показывающая форму взаимосвязи влаги и вещества сброженного остатка (рис. 3).

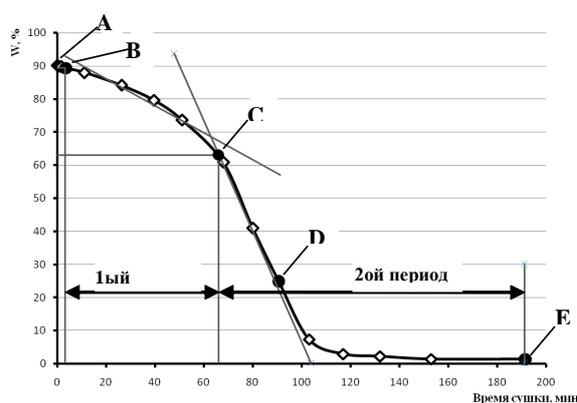


Рисунок 3. Зависимость изменения влажности сброженного остатка избыточного активного ила от времени сушки при $t=105^{\circ}\text{C}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализируя кривую сушки, отметим характерные участки, обозначенные критическими точками: A, B, C, D:

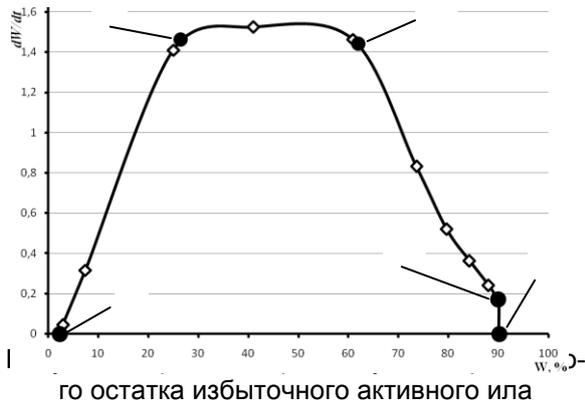
Участок AB – период прогрева осадка, когда испаряется небольшое количество воды. Длится менее 5 мин.

Участок BC – период постоянной скорости сушки. Он характеризуется постоянной скоростью снижения влажности. Происходит удаление основного количества свободной воды. При этом масса и объем осадка уменьшаются в несколько раз. Этот период продолжается до наступления критической влажности $W_k=71\%$. На кривой сушки этому моменту соответствует точка C. На этом первый период – постоянной скорости сушки заканчивается и начинается второй – падающей скорости сушки. В периоде падающей скорости сушки (участок CD на кривой сушки) скорость сушки уменьшается по мере снижения влагосодержания продукта. Происходит удаление физико-химически связанной влаги, и постепенное снижение скорости сушки объясняется увеличением энергии связи влаги с материалом. Процесс сушки продолжается до достижения значения равновесной влажности $W=1,5-2\%$, после этого удаление влаги прекращается.

Участок CD – удаление физико-химически связанной влаги. Представлен прямолинейной зависимостью изменения массы ила от времени сушки.

Точка E – окончание сушки. В этот момент из осадка полностью удалена свободная, физико-механически и физико-химически связанная влага.

Кинетику процесса сушки можно проследить и по кривой скорости сушки (рис.4).



Начальный период сушки характеризуется отрезком АВ, параллельным оси абсцисс – прогревание осадка. Далее интенсивность сушки быстро возрастает и достижения максимальной скорости испарения (участок ВС), она становится постоянной (отрезок CD) до определенного момента. В период от точки А до точки D содержание влаги снижается на максимальную величину (55-60%) за счет удаления влаги с поверхности материала, а также из крупных пор и капилляров, заполненных водой.

На участке CD процесс подчиняется законам испарения жидкости со свободной поверхности, поэтому при стабильных внешних условиях скорость сушки здесь постоянна. Затем, после критической точки D наступает переломный момент и скорость сушки уменьшается. Когда количество влаги в поверхностном слое материала становится близким к сорбционной емкости, испарение влаги замедляется в связи с тем, что скорость подачи ее к поверхности меньше, чем скорость испарения. Наступает этап испарения влаги с ненасыщенной поверхности (участок DE), удаляется сорбционная влага, прочно связанная с материалом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выявили хорошее сродство хлопьев исходного избыточного активного ила к воде. Это свойство положительно скажется при использовании ила в качестве связующего вещества.

Учитывая важную роль смачивающих веществ в процессе окатывания, а также различное строение поверхности угля и кокса, подвергаемых окомкованию, представляется возможным использовать сброженный остаток не только как связующее вещество, но и

как гидрофильную добавку, для изменения природы поверхности твердых частиц и, в конечном счете, для повышения прочности гранулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Учебник для вузов: – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.
2. Микула В. А., Левин Е. И., Берг Б. В., Осипов П. В., Богатова Т. Ф. // Энергетика: управление, качество и эффективность использования энергоресурсов: Сборник трудов 4 Всероссийской научнотехнической конференции с международным участием. – Благовещенск, 2005. – С. 484-489.
3. Алексеев В.И., Винокурова Т.Е., Пугачев Е.А. Проектирование сооружений переработки и утилизации осадков сточных вод с использованием элементов компьютерных информационных технологий: Учебное пособие / – М.: Издательство АСВ, 2003. – 176 с.
4. Вильямс Ф.А. Теория горения / Пер. с англ. – М.: Наука, 1973. – 29 с.
5. Померанцев В.В. Основы практической теории горения. – Л.: Энергия. – 1973. – 264 с.
6. Семенова В. В., Аликбаева Л. А. // Гигиена и сан. – 2008. – № 2. – С. 52-54.
7. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования (Процессы и аппараты химической и нефтехимической промышленности). – М.: Химия, 1982. – 272 с.
8. Бернштейн Л.А., Френкель, М.Б. Гранулирование цементных сырьевых смесей при сухом и мокром способах изготовления. Госстройиздат, 1959.
9. Алипов Н.Е. и др. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1959, вып. 28. – С. 11-16.
10. К.И. Сысков, В.Я. Царев, О.Н. Машенков Гранулирование и коксование бурых углей. – М.: Металлургия, 1968. – 165 с.
11. Никулин А.Н. Ресурсосберегающие технологии получения тепловой энергии на основе использования твердых горючих отходов углеродсодержащих материалов. Дисс. канд. тех. наук. – Санкт-Петербург, 2008. – 205 с.
12. Глущенко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых: учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
13. Л.И. Монгайт, М.И. Гаврилов, В.П. Шерстнев Тепловая обработка осадков сточных вод / – М.: Стройиздат, 1981. – 92 с.
14. Туровский И.С. Обработка осадка сточных вод. М.: Стройиздат. 1988. – 256 с.
15. Herwijn F.J.M., van Dijke D. Q. A., La Heij E. J., Coumans W. J., Kerkhof P. J. M. // AIChE Annual Meeting: Miami Beach. 1992. P. 1073-1078.
16. Hydraulic and computing power combine for state-of-the-art sludge dewatering // Filtration and Separation. 1996. Vol. 33. No. 1. P. 25-27.
17. Lee D. J. // Journal ChiChE. 1994. Vol. 25. P. 201-207.
18. Vesilind P.A. // Water Environment Research. 1994. Vol. 66. P. 4-11.
19. А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников Техника защиты окружающей среды. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 512 с.