

Светкина Е. Ю.

Лисицкая С. М.

Франчук В. П.

Государственное
высшее учебное
заведение
«Национальный горный
университет»

Svetkina E. Yu.

Lysytska S. M.

Franchuk V. P.

State Higher Educational
Institution «National
Mining University»

УДК 544.032:664.126.12

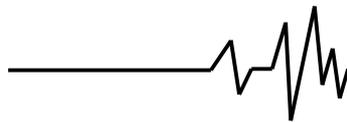
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИБРОУДАРНОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ИЗВЕСТНЯКОВЫХ ОТХОДОВ ПИЩЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Вторичным материалом, образуемым при получении кристаллической сахарозы являются известняковые отходы. В статье рассмотрена проблема регенерации известняка, который образуется на стадии очистки диффузионного сока свеклосахарного производства от балластных примесей. Согласно технологии, известняк, выступающий в роли коагулянта, возвращается в процесс после предварительного измельчения на специальном дробильном оборудовании ударного типа. При этом адсорбционные свойства обработанного карбоната кальция значительно зависят от степени его дисперсности и типа измельчителя. В качестве дезинтегратора известнякового отхода предложено использование вертикальной виброударной мельницы. Изучение энергетических характеристик полученного путем вибронгружения мелкофракционного известняка проводилось потенциометрическим методом с определением величины интегрального адсорбционного потенциала. Показано, что применение виброударной механохимической активации известнякового отхода обеспечивает более эффективную утилизацию. Регенерация такого типа имеет практическое значение, так как способствует не только повышению степени адсорбции несхаров дисперсными частицами коагулянта, увеличению относительной скорости седиментации в растворе, но и повышению качества диффузионного свекловичного сока.

Ключевые слова: виброударная мельница, механохимическая активация, регенерация, вторичный известняк, коагуляция, агрегативная устойчивость частиц, адсорбционный потенциал.

Введение. В контексте безотходного производства развитие современной сахарной промышленности требует научно обоснованного похода к усовершенствованию технологического оборудования, участвующего в производственном процессе. Производство сахара – это сложная, многоэтапная технология, одной из ответственных стадий которой является сатурация или очистка свекловичного сока, представляющего собой поликомпонентную систему, содержащую кроме сахарозы растворимые высокомолекулярные белковые, пектиновые вещества, а также продукты их распада, аминокислоты, азотистые основания, соли

органических и неорганических кислот. Освобождение диффузионного сока от побочных продуктов достигается путем образования в реакционной системе известнякового камня (CaCO_3). Осветление окрашенного свекловичного экстракта происходит в результате физико-химической адсорбции растворимых балластных веществ и частиц нерастворимой сырьевой мезги на поверхности молекул осадка коагулянта CaCO_3 . Такие процессы, сопутствующие основному, неизбежно затрудняют получение чистой кристаллической сахарозы, увеличивают ее потери [1]. При этом одной из существенных эколого-экономических проблем



сахарного производства остается образование масштабных твердых отходов известняка, количество которых составляет до 20 % от применяемой негашеной извести [2]. Кроме того, образовавшиеся отходы известняка для возможности повторного использования в производстве кристаллической сахарозы обжигаются в специальных печах, а затем проходят сложную многостадийную регенерацию в роторных дробилках ударного типа.

Анализ исследований и публикаций.

Как известно [3–5] для более тонкого измельчения мягких материалов типа известняка, целесообразно применение вибрационного оборудования, которое эффективно работает, способствует образованию активированной поверхности, отличающейся однородностью. При виброударном нагружении упругая (механическая) энергия, превращается в энергию нарушенных межатомных связей, кинетическую энергию движения атомов, энергию электронно-возбужденных и ионизированных состояний, что приводит к появлению новых свойств у активированного известняка.

Цель данной работы – проведение исследований по регенерации известнякового отхода путем его механоактивации при виброударном нагружении с последующим использованием активированного известняка в процессе очистки свекловичного сока для повышения эффективности и экологичности сахарной технологии.

Учитывая, что в технологической линии производства сахара важным звеном является очистка диффузионного сока от несахаров и других балластных продуктов, предложена прогрессивная технология создания замкнутого цикла на основе применения виброударного воздействия на образующиеся отходы карбоната кальция.

Изложение основного материала.

Виброударная активация известняка заключалась в измельчении его в лабораторной вертикальной вибрационной мельнице, сконструированной в ГБУЗ «НГУ» [6], с применением различных технологических режимов. При этом использовалась стальная камера, а мелющими телами служили шары из стали ШХ15. Материал пропускать через помольную камеру определенное количество раз для набора пути измельчения, равного 1, 2 и 3 м. Исходный, промежуточные и конечные продукты измельчения подвергались рентгенофазовому анализу, а также были измерены энергетические характеристики

активированной поверхности методом потенциометрического титрования. Степень дисперсности определялась по величине удельной поверхности [7]. В основу данного метода положена развитая Б.Н. Дерягиным теория сопротивления фильтрации разреженного газа, протекающего через систему твердых шаров, когда длина пробега молекул газа намного больше расстояния между шарами (кнудсеновский режим течения). Погрешность данного метода составляет 1 %. Средний размер диспергированных частиц известняка определяли с помощью лазерного гранулометра.

Образование активированного состояния тесно связано с энергетическими характеристиками материала. В этой связи был использован универсальный метод исследования, основанный на потенциометрических измерениях в суспензиях материала с индифферентным электродом, который позволяет рассчитывать потенциальную кривую и интегральный адсорбционный потенциал.

На рис. 1 представлен общий вид потенциалометрических зависимостей.

Потенциометрическая кривая строится в координатах $\Delta\mu^2 - \ln\theta$, где $\Delta\mu$ – условный адсорбционный потенциал, который рассчитывается из экспериментальных данных; θ – степень заполнения поверхности для ионов железа, рассчитанная тоже из экспериментальных данных. Кривая состоит из нескольких прямолинейных участков, каждый из которых соответствует адсорбции на определенном виде адсорбционно-активных центров. Построенный график позволяет рассчитать следующие параметры:

1. Реальная площадка, приходящаяся на один сорбированный ион $Fe(III)$, нм^2 ;

2. θ_{01} – величина θ в точке пересечения первого участка потенциальной кривой с осью абсцисс (рис.2), а также θ_{0i} – степень заполнения поверхности данным видом адсорбционно-активных центров, соответствующая точке пересечения данного участка с осью абсцисс;

3. $\Delta\mu_{ai}$ – значение адсорбционного потенциала в максимуме распределения данного вида центров, кДж/моль ;

4. $\Delta\mu_{\Sigma i}$ – суммарный адсорбционный потенциал каждого вида центров, кДж/моль ;

5. $\Delta\mu_{\Sigma}$ – суммарный адсорбционный потенциал поверхности, кДж/моль .

Результаты расчетов параметров представлены в табл. 1.

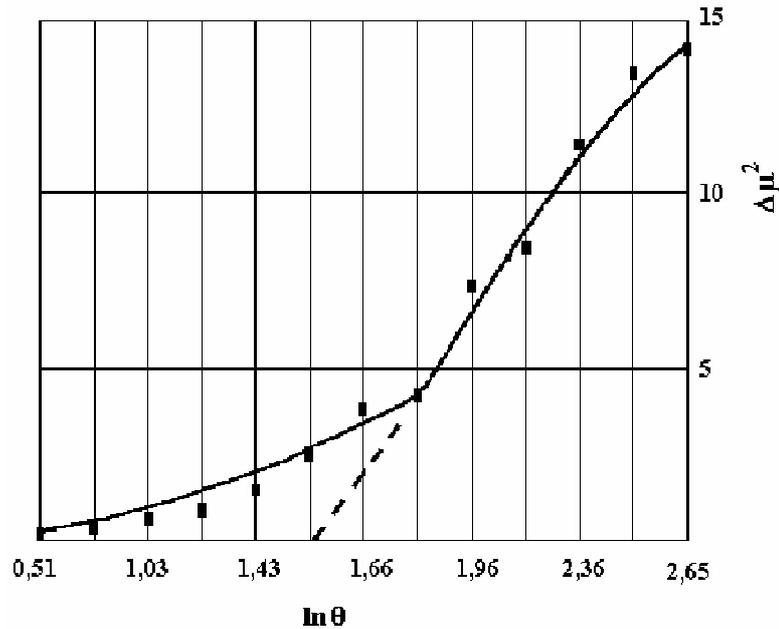
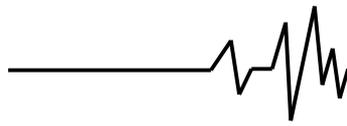


Рис. 1. Потенциометрические кривые процесса измельчения известняка в вертикальной вибрационной мельнице

Таблица 1

Данные расчета параметров активных центров поверхности

Время измельчения	$\delta\theta_i$	$\Delta\mu_{ai}$ кДж/моль	Вид адсорбционно-активных центров
CaCO ₃ , исходный	0,24	0,46 0,75	Активный кислород Адсорбированная вода
L = 1м	0,09 0,14 1,97	2,09 2,75 1,49	ОН ⁻ - группа Координационно-связанная вода Гидратированный CaO
L = 2м	0,60 1,2 2,3	2,3 2,07 -1,68	Координационно-связанная вода ОН ⁻ - группа CaO – безводный
L = 3м	0,75 2,26	2,07 -1,68	ОН ⁻ - группа CaO – безводный

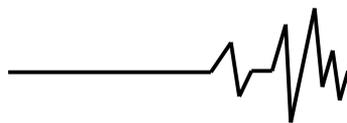
На основании данных табл. 1 можно сделать вывод, что при измельчении образца известняка на его поверхности появляются 3 вида адсорбционно-активных центра:

1. CaO – безводный ($\Delta\mu_a = -1,68$);
2. ОН⁻ – группа ($\Delta\mu_a = 2,07$)

Данные показывают, что в результате механообработки образуются соединения, обладающие эндотермическими эффектами. При этом на поверхности активированных отходов известняка под действием вибронгружения образуются специальные барьерные слои.

Наличие свободной энергии порождает изменение концентрации компонентов дисперсионной среды вблизи поверхности по сравнению с объемом среды, что приводит к изменению их адсорбции (сорбции).

При испытании активированного вибронгружением CaCO₃ было обнаружено, что устойчивость дисперсных частиц повышается и образуются прочные и плотные хлопья определенного размера. Это приводит к достаточно быстрому их осаждению и хорошей фильтрации. Результаты измерений представлены в табл. 2.



Таблиця 2

Эффективность очистки сока / сатурации виброактиванным известняком

Материал	Чистота очищенного сока, %	Сухое вещество, %	Цветность, ед. опт. плотности	Содержание солей кальция, %	pH
Контроль	88,1	14,0	9,8	0,085	10,8
2 % известняк, активированный в МВВ	95,1	12,0	8,9	0,080	10,9

Согласно данным табл. 2, при добавлении 2 % активированного известняка в диффузионный сок происходит стабильное повышение показателя качества, уменьшение цветности и снижение содержания солей кальция. Полученный активированный известняк, обладает рядом преимуществ, за счет дополнительного структурного фактора агрегативной устойчивости дисперсных систем, который появляется у частиц CaCO_3 помимо молекулярных и электростатических сил присущих всем коагулянтам [8].

Отличительной особенностью данной технологии является то, что известняк после коагуляции может быть регенерирован путем повторной активации в вибрационной

мельнице и повторно использован, при этом данная технология будет включать замкнутый оборот коагулянта.

Типичный процесс образования хлопьев при обработке материала вибронгружением происходит сразу же с образованием ветвистых макроагрегатов, готовых к седиментации или фильтрационному извлечению из раствора. Следует также отметить, что при моделировании процессов структурообразования необходимо учитывать размер коагулянта, добавляемого в дисперсионную среду [9]. В табл. 3 представлены данные по изменению относительной скорости осаждения несахаров в зависимости от дисперсности порошка.

Таблиця 3

Изменение относительной скорости осаждения макроагрегатов примесей

Фракция, мкм	70	100	Контроль
Относительная скорость, %	25	37	19

Одновременно с измерениями проводилась оценка качественных показателей осадка и очищенного сока (структуры, цветности, прозрачности и др.). По оценке заводских специалистов эти параметры не уступали контрольному опыту.

Выводы

На основании проведенных исследований и их анализа сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что повышение степени очистки диффузионного сока и увеличение выхода сахара в результате активации известняка в виброударной мельнице.

2. Вибрационное воздействие на известняковый камень уменьшает в 1,5–2 раза расход извести.

3. Механохимическая активация путем виброударного нагружения упрощает технологический процесс очистки диффузионного сока, за счет образования активных центров в активированном известняке.

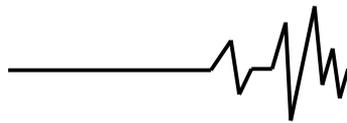
4. Использование тонкодисперсного известняка приводит к увеличению относительной скорости осаждения известняка, а также позволяет использовать отходы свекловичного производства многократно, решая важную эколого-экономическую проблему загрязнения окружающей среды

Список использованных источников

1. Бугаенко И.Ф. Общая технология отрасли. Научные основы технологии сахара. Часть 1. / И.Ф. Бугаенко, В.И. Тужилкин. – СПб. : ГИОРД, 2007. – 512 с.

2. Современные технологии и оборудование свеклосахарного производства. Часть 2. / В.О. Штангеев, В.Т. Кобер, Г.Р. Белостоцкий [и др.]; под ред. В.О. Штангеева. – К. : Цукор України, 2004. – 320 с.

3. Рева Л.П. Механохимия природных материалов с целью их использования в свеклосахарном производстве / Л.П. Рева, Г.А. Симахина, В.М. Логвин, В.Ю. Виговский // Известия высших учебных заведений. Пищевая



технологія. – К. : КТИПП, 1990. – № 4. – Т. 197. – С. 48–49.

4. Логвин В.М., Мартинюк А.С. Новий механізм очищення соку карбонатом кальцію / В.М. Логвин, А.С. Мартинюк // Цукор України. – К. : Нац. ун-т харчових технологій, 2015. – № 8 (116). – С. 14–16.

5. Анциферов А.В. Применение активированного известняка, полученного методом вибронгружения, в процессе очищения свекловичного сока / А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина // Сборник научных трудов Национальной горной академии Украины. – Днепропетровск : Навчальна книга. – 2002. – № 14. – Т. 1. – С. 181–185.

6. Технологические испытания вертикальной вибрационной лабораторной мельницы МВВЛ – 3 / В.Н. Потураев, В.П. Франчук [и др.] // В кн. : Проблемы вибрационной техники. – К. : Наукова думка, 1970. – С. 181 – 187.

7. Определение удельной поверхности порошков по сопротивлению фильтрации разреженного газа. Методика определения / М. : АН СССР, 1979. – 6 с.

8. Светкина Е.Ю. Инновационный подход к использованию механохимии для регенерации известковых отходов пищевого производства / Е.Ю. Светкина, С.М. Лисицкая. // Материалы IV Международной научной конференции преподавателей, сотрудников и аспирантов «Инновации в создании и управлении бизнесом» : статья – Москва, 15-17 октября 2015 г. – М. : РУДН. – 2015. – 131 с. С. 81–84.

9. Svetkina O. Receipt of coagulant of water treatment from radio-active elements / O. Svetkina // Mining of Mineral Deposits. – Boca Raton –London –New York – Leiden: CRC Press Taylor & Francis Group, Boock. – 2013. – P. 227–230.

Список источников в транслитерации

1. Bugaenko I.F. Obschaya tehnologiya otrasli. Nauchnyie osnovyi tehnologii sahara. Chast 1. / I.F. Bugaenko, Tuzhilkin V.I.. – SPb. : GIORD, 2007. – 512 s.

2. Sovremennyye tehnologii i oborudovanie sveklosaharnogo proizvodstva. Chast 2. / V.O. Shtangeev, V.T. Kober, G.R. Belostotskiy [i dr.]; pod red. V.O. Shtangeeva. – K. : Tsukor UkraYini, 2004. – 320 s.

3. Reva L.P. Mehanohimiya prirodnyih materialov s tselyu ih ispolzovaniya v sveklosaharnom proizvodstve / L.P. Reva, G.A. Simahina, V.M. Logvin, V.Yu. Vigovskiy // Izvestiya vysshih uchebnyih zavedeniy. Pischevaya

tehnologiya. – K. : KTIPP, 1990. – № 4. – Т. 197. – С. 48–49.

4. Logvin V.M., Martinyuk A.S. Noviy mehanizm ochischennya soku karbonatom kaltslyu / V.M. Logvin, A.S. Martinyuk // Tsukor UkraYini. – K. : Nats. un-t harchovih tehnology, 2015. – № 8 (116). – С. 14–16.

5. Antsiferov A.V. Primenenie aktivirovannogo izvestnyaka, poluchennogo metodom vibronagruzheniya, v protsesse ochischniya sveklovichnogo soka / A.V. Antsiferov, E.Yu. Svetkina // Sbornik nauchnyih trudov Natsionalnoy gornoj akademii Ukrainyi. – Dnepropetrovsk: Navchalna kniga. – 2002. – № 14. – Т. 1. – С. 181–185.

6. Tekhnologicheskie ispytaniya vertikal'noy vibracionnoy laboratornoj mel'nicy MVVL – 3 / V.N. Poturaev, V.P. Franchuk [i dr.] // V kn.: Problemy vibracionnoj tekhniki. – Kiev : Naukova dumka, 1970. – С. 181 – 187.

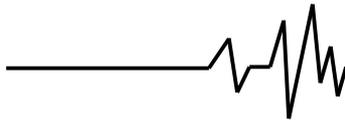
7. Opredelenie udelnoj poverhnosti poroshkov po soprotivleniyu filtracii razrezhennogo gaza. Metodika opredeleniya / M. : AN SSSR, 1979. – 6 s.

8. Svetkina E.Yu. Innovacionnyj podhod k ispolzovaniyu mekhanohimii dlya regeneracii izvestkovyih othodov pishchevogo proizvodstva / E.Yu. Svetkina, S.M. Lysytskaya. // Materialy IV Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii prepodavatelej, sotrudnikov i aspirantov «Innovacii v sozdanii i upravlenii biznesom» : statya – Moskva, 15-17 oktyabrya 2015 g. – M.: RUDN. – 2015. – 131 s. S. 81-84.

9. Svetkina O. Receipt of coagulant of water treatment from radio-active elements / O. Svetkina // Mining of Mineral Deposits. – Boca Raton –London –New York – Leiden: CRC Press Taylor & Francis Group, Boock. – 2013. – P. 227–230.

ВИКОРИСТАННЯ ВІБРОУДАРНОЇ АКТИВАЦІЇ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВАПНЯКОВИХ ВІДХОДІВ ХАРЧОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Анотація. Вторинним матеріалом, що утворюється під час отримання кристалічної сахарози, є вапнякові відходи. В статті розглянута проблема регенерації вапняку, який вилучається на стадії очищення дифузійного соку бурякоцукрового виробництва від баластних речовин. За технологією вапняк відіграє роль коагулянту, повертається у виробничий процес після попереднього подрібнення за допомогою спеціального дробильного обладнання ударного типу. При цьому адсорбційні властивості карбонату кальцію після обробки



значно залежать від ступеня його дисперсності та типу подрібнювача. В роботі запропоновано використання вертикального віброударного млина як дезінтегратора вапнякового відходу. Вивчення енергетичних характеристик тонкофракційного вапняку, отриманого шляхом вібронавантаження, проводилось потенціометричним методом з визначенням величини інтегрального адсорбційного потенціалу. Показано, що застосування віброударної механохімічної активації вапнякового відходу забезпечує більш ефективну його утилізацію. Регенерація такого типу має практичне значення завдяки тому, що сприяє не тільки підвищенню ступеня адсорбції несахарозних речовин дисперсними частинками коагулянту, прискоренню відносної швидкості седиментації у розчині, але й покращенню якості дифузійного бурякового соку.

Ключові слова: віброударний млин, механохімічна активація, регенерація, вторинний вапняк, коагуляція, агрегативна стійкість частинок, адсорбційний потенціал.

USE VIBROACTIVATION FOR REGENERATION LIMESTONE WASTE FOOD PRODUCTION

Annotation. Recycled materials formed by the preparation of crystalline sucrose are

limestone waste. The article considers the problem of limestone regeneration, which is formed at the stage of purification of the raw juice of sugar beet production of ballast impurities. According to the technology limestone acting as a coagulant is returned to the process after the pre-grinding on a special type of crushing equipment impact. In this case the adsorption properties of the treated calcium carbonate is significantly dependent on the degree of dispersion and the type of grinder. As limestone waste disintegrator proposed the use of vibro-impact vertical mill. The study of the energy characteristics of the resulting small fraction of limestone was carried out by potentiometric method with determination of the integral adsorption potential. It is shown that the use of vibro-impact mechanical activation of limestone waste provides a more efficient recycling. Regeneration of this type are of practical importance, as not only improves the degree of adsorption of non-sugars coagulant dispersed particles, increasing the relative sedimentation velocity of the solution, but also improve the quality of the diffusion beet juice.

Key words: vibro-impact mill, mechanochemical activation, regeneration, secondary limestone, coagulation, aggregate stability of the particles, the adsorption potential.