

Перепелиця О.П.

Національний університет харчових технологій

Петренко Т.В.

Національний університет харчових технологій

Самчук А.І.

Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України

ДЕФЕКАТ ЦУКРОВОГО ВИРОБНИЦТВА: ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ

Поєднанням методів хімічного аналізу, рН-метрії, термогравіметрії і рентгенографічно досліджені реакції дефектату цукрового виробництва з кислотними оксидами MoO_3 , WO_3 (I) та фосфатною кислотою H_3PO_4 (II). Встановлено, що в системі (I) утворюються індивідуальні фази з тетрагональною сингонією, тоді як у системі (II) осаджується суміш $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$ і $Ca(H_2PO_4)_2$. Виділені продукти можуть бути використані як оксидні неорганічні матеріали і добрива сезонної чи пролонгованої дії в агропромисловому секторі.

Ключові слова: дефектат, кальцій фосфат, кальцій гідрофосфат, кальцій дигідрофосфат, фосфатні добрива.

Постановка проблеми. У процесі цукрового виробництва утворюється як відхід карбонатний осад (дефектат) у кількості ~8–12% від маси переробленого буряка. Маса цього осаду лише в 2016–2017 рр. становила 4,580 млн т. Близько 30% від усієї маси дефектату залишається у непереробленому вигляді, що вимагає використання значних площ полів зберігання (до 3,5 га для окремих заводів) та створює екологічну загрозу, спричинену проникненням стічних вод із буртів карбонатного осаду в навколишні водоймища та ґрунти.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Упродовж тривалого часу значну масу карбонатного осаду використовували без попередньої хімічної обробки шляхом внесення безпосередньо на поверхню ґрунтів під оранку з метою розкислення та збагачення поживними речовинами [1; 2]. У літературі присутні дані про дослідження цього осаду як адсорбенту для очищення стічних вод від текстильного барвника [3] та компонента сумішей з NPK – добривами. [4; 5]. Вивчення дефектату цукрового виробництва в інших галузях не здійснювалося.

Мета дослідження – вивчення хімічних реакцій для комплексної переробки дефектату цукрового виробництва, хімічний склад якого визначений для проб двох заводів [6; 7].

Виклад основного матеріалу дослідження. Для експерименту використані кислотні оксиди MoO_3 , WO_3 , фосфатна кислота H_3PO_4 кваліфікації «чда», дефектат цукрового виробництва, взятий з

Капітанівського цукрового заводу Кіровоградської області. Хімічний склад цього дефектату (ICP-MS аналізатор Element 2) наведено в табл. 1.

Таблиця 1
Хімічний склад дефектату Капітанівського цукрового заводу

Показник	Вміст, %	Показник	Вміст, %
SiO ₂	5,49	Mn	0,0200
TiO ₂	0,09	Ni	0,0002
Al ₂ O ₃	3,13	Cd	не знайдено
Fe ₂ O ₃	0,77	Ti	0,0100
FeO	1,43	V	0,0003
MnO	0,01	Cr	0,0001
MgO	1,20	Cu	0,0005
CaO	36,56	Be	не знайдено
Na ₂ O	0,14	As	не знайдено
K ₂ O	0,20	Pb	0,0002
P ₂ O ₅	0,07	Mo	0,0010
H ₂ O	3,68	Zn	0,0040
в.п.п.	46,61		
сума	99,69		

У роботі використані методи хімічного аналізу (трилонометрія [8] – для визначення Ca^{2+} та осадження NH_4MgPO_4 – для визначення йону PO_4^{3-} [9]), рН-метрії (рН-метр типу И-160 МИ), термогравіметрії (дериватограф Q-1500-D системи П. Паулік-Л. Паулік-Л. Ердей, зі швидкістю

Результати термогравіметричного аналізу досліджених сумішей дефекату цукрового виробництва і MoO_3 або WO_3

Склад сумішей	Температура обезводнення, °C	Температура термогідролізу і відновлення EO_3 , °C	Температура взаємодії, °C	Кінцева речовина
$[\text{CaCO}_3]:[\text{MoO}_3]=1,0:1,0$	110-190	250-530	580-827	CaMoO_4
$[\text{CaCO}_3]:[\text{WO}_3]=1,0:1,0$	120-190	240-528	645-863	CaWO_4

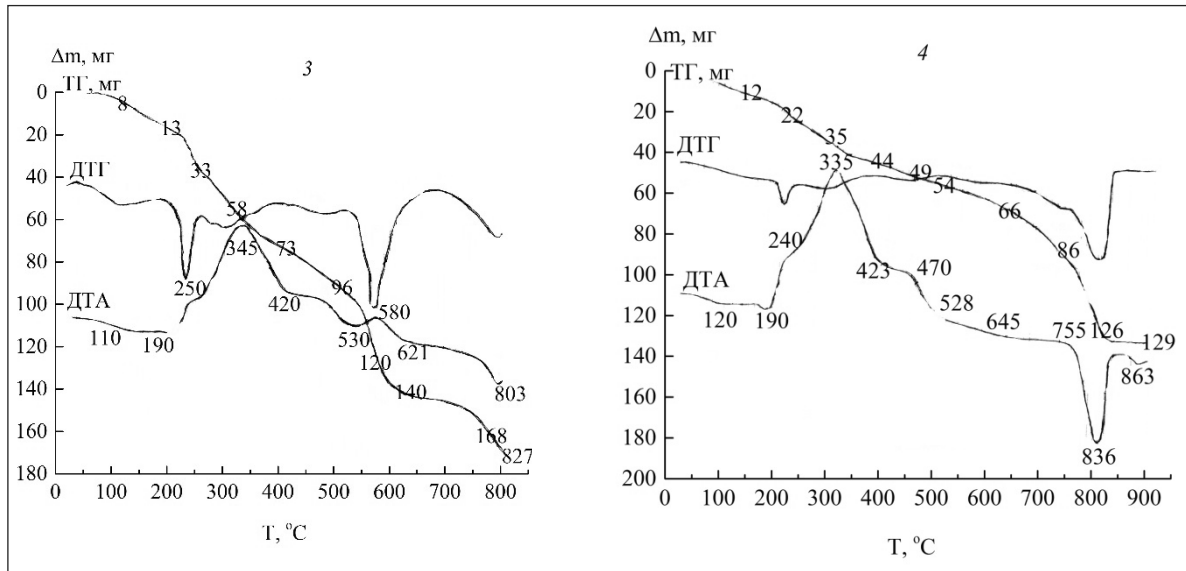


Рис. 1. Дериватограми карбонатного осаду та оксидів: осаду і триоксиду молібдену, $[\text{CaCO}_3]:[\text{MoO}_3]=1,0:1,0$ (3); осаду та триоксиду вольфраму, $[\text{CaCO}_3]:[\text{WO}_3]=1,0:1,0$ (4)

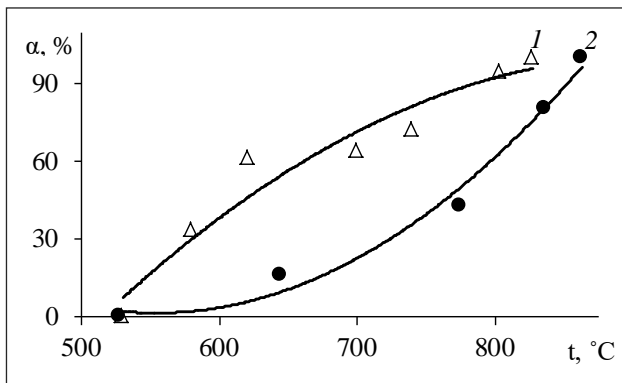


Рис. 2. Залежність ступеня взаємодії (α) карбонатного осаду з кислотними оксидами від температури (t): $[\text{CaCO}_3]:[\text{MoO}_3]=1,0:1,0$ (1); $[\text{CaCO}_3]:[\text{WO}_3]=1,0:1,0$ (2)

нагрівання $0,1667$ град/с, ДТА – 250 , ДТГ – 500 , ТГ – $0,2 \cdot 10^{-3}$ кг, корундовий тигель) і метод рентгенографії (ДРОН 3М з мідним випромінюванням).

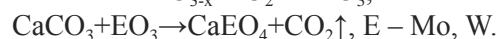
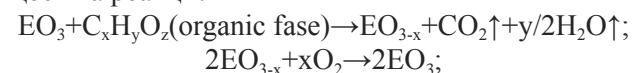
Суміші дефекату цукрового виробництва і MoO_3 або WO_3 брали у пропорції $[\text{CaCO}_3]:[\text{EO}_3]=1,0:1,0$, E – Mo, W, ($[\text{CaCO}_3]$ – кількість речовини в дефекаті). Результати термогравіметричного аналізу досліджених сумішей представлені на рис. 1 та в табл. 2.

На основі втрат маси (крива ТГ) вираховані ступені взаємодії (α) карбонатного осаду з кислотними оксидами залежно від температури (рис. 2).

Природа кінцевих продуктів цих реакцій вивчена методом рентгенографії і встановлено, що вони належать до тетрагональної симетрії з параметрами для CaMoO_4 $a=0,5237 \pm 0,0002$ нм; $c=1,147 \pm 0,0005$ нм; для CaWO_4 $a=0,5225 \pm 0,0002$ нм; $c=1,144 \pm 0,0005$ нм. Відмінність цих значень параметрів елементарних комірок від літературних даних [10] викликана домішками MnO , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 і ZrO_2 в одержаних продуктах; з цієї причини вони є модифікованими оксидними матеріалами для металургії [11].

CaCO_3 дефекату належить до гексагональної симетрії з параметрами $a=0,498 \pm 0,002$ нм, $c=0,853 \pm 0,005$ нм.

Результати використання цих методів дають підставу стверджувати, що відбуваються такі процеси та реакції:



Також вивчена взаємодія фосфатної кислоти з дефектатом цукрового виробництва. Для цієї мети змінні об'єми H_3PO_4 ($c=2,11 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$) приливали до постійної маси дефекату ($m=1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$) і прибавляли воду до об'єму $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$. Задані співвідношення $[PO_4^{3-}]:[Ca^{2+}]$ в гетерогенній системі змінювались від 1,00:0,17 до 1,0:3,0. Суміші після відстоювання та перемішування протягом одного місяця фільтрували, у фільтраті визначали рН та концентрації Ca^{2+} і PO_4^{3-} . Осади піддавали рентгенофазовому та термогравіметричному аналізу. На рис. 3 показана залежність рН фільтратів від заданого співвідношення $[PO_4^{3-}]:[Ca^{2+}]$.

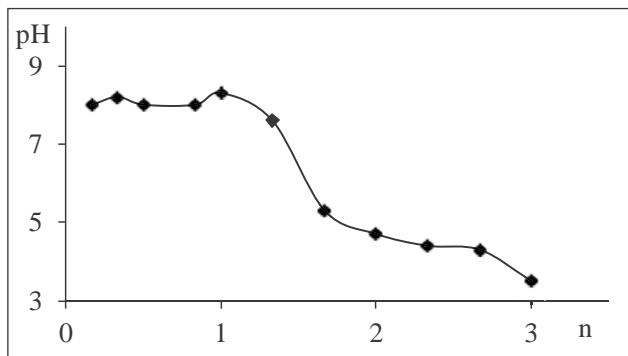


Рис. 3. Залежність рН у фільтраті системи $CaCO_3-H_3PO_4-H_2O$ від заданого співвідношення $[PO_4^{3-}]:[Ca^{2+}]$

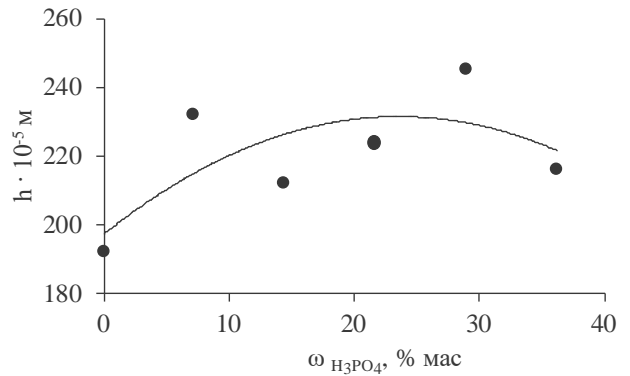


Рис. 4. Залежність висоти ($\pm 0,002 \text{ м}$) жита від вмісту H_3PO_4 в суміші з карбонатним осадом (19 днів росту, сушищений ґрунт)

Реакція дефекату і H_3PO_4 супроводжується зміною рН від 8,1 до 4,4 і відповідає заданому співвідношенню $[PO_4^{3-}]:[Ca^{2+}]$ від 1,0:1,0 до 1,00:2,33. Рентгенофазовий аналіз осадів підтвердив утворення сумішей $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$ та $Ca(H_2PO_4)_2$ у заданих співвідношеннях $[PO_4^{3-}]:[Ca^{2+}] = 1,5:1,0$; 1,0:1,0 і 1,0:2,0. Це можливо в тому разі, коли відбуваються такі реакції:

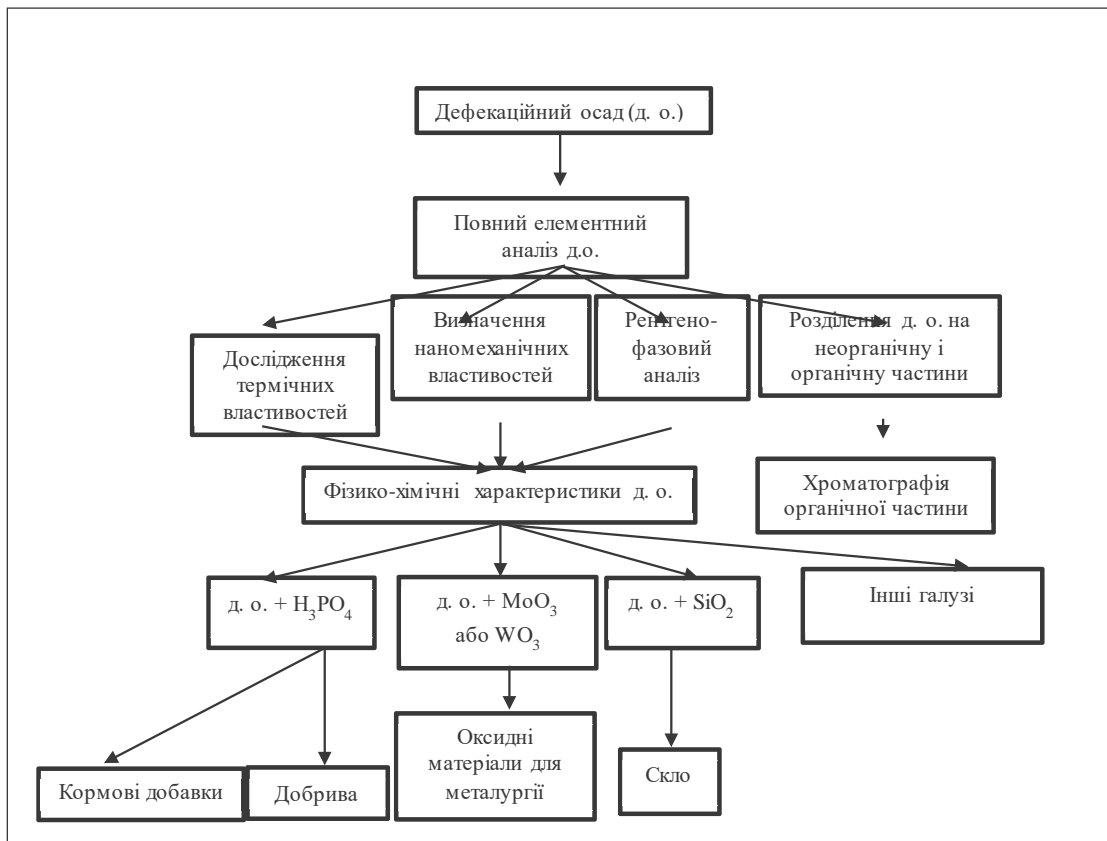
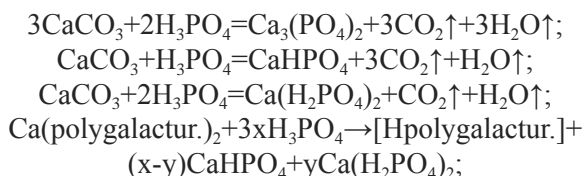


Рис. 5. Схема дослідження та переробки дефекату для різних галузей



Polygalactur. – залишок полігалактуринової кислоти, [Hpolygalactur.] – полігалактуринова кислота.

На основі цих досліджень були виготовлені фосфатні добрива і випробувані у впливі на ріст зерен пшениці (жита), спостерігався позитивний біологічний ефект (рис. 4) [12].

Виконана експериментальна робота надала можливість скласти схему досліджень і переробки дефекаату (рис. 5), що має практичне значення для промисловості як України, так і зарубіжних країн.

Висновки. Вивчені реакції дефекаату цукрового виробництва з MoO_3 , WO_3 та H_3PO_4 , встановлені продукти реакцій, які можуть бути використані для технології переробки промислового карбонатного осаду на оксидні матеріали або фосфатні добрива для аграрного сектору.

Список літератури:

1. Писаренко С. Ефективність відходів цукрового виробництва при застосуванні у сільському господарстві. Вісник Харк. нац. ун-ту сіл. гос-ва. 2010. Вип. 99. С. 256–259.
2. Мязин Н. Влияние применения удобрений и мелиорантов на показатели почвенного плодородия. Агрехимия. 1997. № 2. С. 26–30.
3. Свергузова Ж., Ельников Д. Очистка растворов красителя «оранжевый R» отходом сахарной промышленности. Науч.-техн. сбор. «Ком-ое хоз-во гор.». 2010. № 93. С. 201–206.
4. Трофимов И., Ступина Л. Отношение сельскохозяйственных культур к почвенной кислотности и повышение их продуктивности. Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2006. № 2 (22). С. 20–24.
5. Сипко А., Гончарук Г. Вплив технологій хімічної меліорації ґрунтів на продуктивність цукрових буряків. Цукрові буряки. 2014. № 1. С. 12–14.
6. Перепелица А., Ищенко В., Самчук А. Дефекат сахарного производства: направления переработки. Сахар. 2014. № 2. С. 41–42.
7. Перепелица О., Самчук А., Пищай І., Петренко Т., Ищенко В. Дослідження хімічних властивостей кальційкарбонатного осаду. Український хімічний журнал. 2015. Т. 81, № 4. С. 88–91.
8. Samchuk A., Pylypenko A. Analytical Chemistry of Minerals. Netherlands: VNU. SCIENCE, 1987. 168 p.
9. Ляликов Ю. Аналитическая химия фосфора. Москва: Наука, 1974. 218 с.
10. Картотека ASTM, США.
11. Спосіб одержання модифікованих молібдату кальцію або вольфрамату пат. 85942 Україна: МПК C01G 39/00, C01G 41/00. № а 2007 07142; заявл. 25.06.2007; опубл. 10.03.2009, Бюл. № 5. 3 с.
12. Спосіб одержання біологічно активної суміші: пат. 105146 Україна: МПК C05D 7/00, C01B 25/32. № а 2013 09451; заявл. 29.07.2013; опубл. 10.04.14, Бюл. № 7. 4 с.

ДЕФЕКАТ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА:

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Сочетанием методов химического анализа, рН-метрии, термогравиметрии и рентгенографически исследованы реакции дефеката сахарного производства с кислотными оксидами MoO_3 , WO_3 (I) и фосфатной кислоты H_3PO_4 (II). Установлено, что в системе (I) образуются индивидуальные фазы с тетрагональной сингонией, тогда как в системе (II) осаждается смесь $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Выделенные продукты могут быть использованы как оксидные неорганические материалы и удобрения сезонного или пролонгированного действия в агропромышленном секторе.

Ключевые слова: дефекат, кальций фосфат, кальций гидрофосфат, кальций дигидрофосфат, фосфатные удобрения.

DEFECATE OF SUGAR PRODUCTION: CHEMICAL REACTION OF COMPLEX PROCESSING

At first, reactions of defecate of sugar production with acid oxides MoO_3 , WO_3 (I) and phosphate acid H_3PO_4 (II) were investigated with methods of chemical analysis, pH-measuring, thermogravimetry and X-rays. In the system (I) separate phases with tetragonal syngony are forming, while in the system (II) the mixture of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ are precipitating. Dedicated products can be used as inorganic oxide materials and seasonal or prolonged fertilizers in the agro-industrial sector.

Key words: defecate, calcium phosphate, calcium hydrophosphate, calcium dihydrogenphosphate, phosphate fertilizers.