



Ц

Pulp

еллюлоза

Б

Paper

умага

К

Board

артон

08 [2009]

- Подписка '2010.
- От наших корреспондентов:
Соликамск; Пенза; Советск (Тюльская область).
- Статистика – август '2009.
- 100 крупнейших...
- И снова о картонной таре.
- Специалисты отвечают на вопросы...
- Проблемы переработки осины.
- Предлагают иностранные поставщики...
- Ликбез – продолжение публикации.

УДК: 676:628
ББК 35.77

Коллоидно-химические аспекты очистки сточных вод от примесей лигнинов

А. Б. Дягилева,
Ю. М. Чернобережский,
СПбГУ РП

Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов являются актуальными проблемами современности. Важность этих проблем сегодня ни у кого не вызывает сомнения. Интеграция России в мировое сообщество ужесточает требования к системам очистки и качеству сбрасываемых вод в природные водные объекты. Наиболее остро проблема очистки сточных вод и развитие максимально замкнутого (повторного) водопользования стоит перед предприятиями целлюлозно-бумажной промышленности. Это связано с тем, что технологии глубокой переработки древесины остаются водоемкими, и снижение нормативов потребления воды может существенно снизить качество выпускаемой продукции [1]. Практическая целесообразность на современном этапе требует научно-обоснованных подходов к выбору и обоснованию технологических режимов водообеспечения, систем очистки водных потоков этих производств.

В настоящее время сульфатный способ варки древесины остается доминирующим и крупномасштабным способом производства целлюлозы в России. Традиционно на большинстве предприятий отрасли ос-

новные технологические потоки сточных вод этих производств подвергаются биологической очистке. Как показывает практика, централизованная биологическая очистка объединенных потоков не позволяет эффективно удалять трудно окисляемую часть органических примесей из стоков, поэтому эти стоки имеют высокие значения ХПК на выпуске, которые наносят значительный ущерб водным экосистемам. Основным элементом этих примесей является сульфатный лигнин (СЛ), который обуславливает высокую цветность и значительные величины ХПК даже при согласованной величине сброса по концентрации лигнина. Для снижения нагрузки на водные объекты и обеспечения экологической и экономической безопасности предприятия должны разрабатывать природоохранные мероприятия, предусматривающие дополнительные ступени физико-химической очистки или доочистки этих вод. Для решения упомянутой проблемы значительный интерес представляет коагуляционная очистка.

В качестве коагулянтов на практике в основном используются соли алюминия и железа. В последнее время в литературе отмечается также возможность использования композиционных коагулянтов — флокулянтов.

Следует отметить, что каждый тип коагулянта по-разному ведет себя в сточных водах различного состава. К числу факторов, оказы-

вающих существенное влияние на эффективность выделения примесей из сточных вод, кроме типа коагулянта, относятся значения pH системы, наличие солевого фона, доза коагулянта, температура воды, свойства и концентрации удаляемых примесей.

В Санкт-Петербургском государственном технологическом университете растительных полимеров на кафедре охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов в течение ряда лет ведется работа по комплексному исследованию свойств и условий выделения основного загрязняющего компонента сточных вод сульфатного производства — сульфатного лигнина. Часть полученных результатов были представлены на международных конференциях и симпозиумах [2-5].

Наиболее часто в ЦБП для доочистки сточных вод применяют сульфат алюминия, который традиционно используется в технологии производства бумаги и является основным расходным химикатом. Реже используют хлориды алюминия, так как в производстве они вызывают нежелательные побочные эффекты, связанные с коррозией основного оборудования и повышенным солевым фоном (по хлорид иону) оборотных вод. На практике дозы коагулянта в технологии очистки воды определяют методом пробного коагулирования [6,7], который часто дает завышенные дозы

и неточные оптимальные условия ведения процесса, что приводит к значительным остаточным концентрациям алюминия в системе, который строго регламентируется на сбросе. Поэтому исследования процессов и объяснение механизмов выделения дисперсии лигнинов из сточных вод различных производств с использованием широкого спектра коагулянтов представляют собой актуальную задачу как коллоидной химии, так и современной технологии защиты гидросферы.

В качестве основного объекта исследования был выбран сульфатный лигнин, полученный путем подкисления отработанного черного щелока в жестких условиях при $\text{pH} < 2$ с последующей отмывкой и сушкой. Приготовление исследуемой системы проводили следующим образом. Навеску лигнина 2 г растворяли в 1 литре 0,1 М NaOH и выдерживали в течение суток. Этот раствор подвергался разбавлению водой до концентрации 200 мг/л и мгновенному смешению с равным объемом водного раствора коагулянта (сульфата или хлорида алюминия) и регулируемыми pH системы агентами (NaOH или H_2SO_4 , HCl). Полученная исследуемая система содержала 100 мг/л СЛ и имела необходимые значения pH и концентрации коагулянта.

Эффективность коагуляционно-го выделения определяли после двухчасового отстаивания системы по остаточной концентрации СЛ в растворе над осадком (C_p) и фильтрате (C_f). Фильтрацию осуществляли через бумажный фильтр «синяя лента». Концентрацию лигнина в системе определяли спектрофотометрически по предварительно построенной калибровочной зависимости, измеряя величину оптической плотности исследуемого раствора при $\text{pH} = 11$ и $\lambda = 480$ нм, используемой для определения цветности природных и сточных вод.

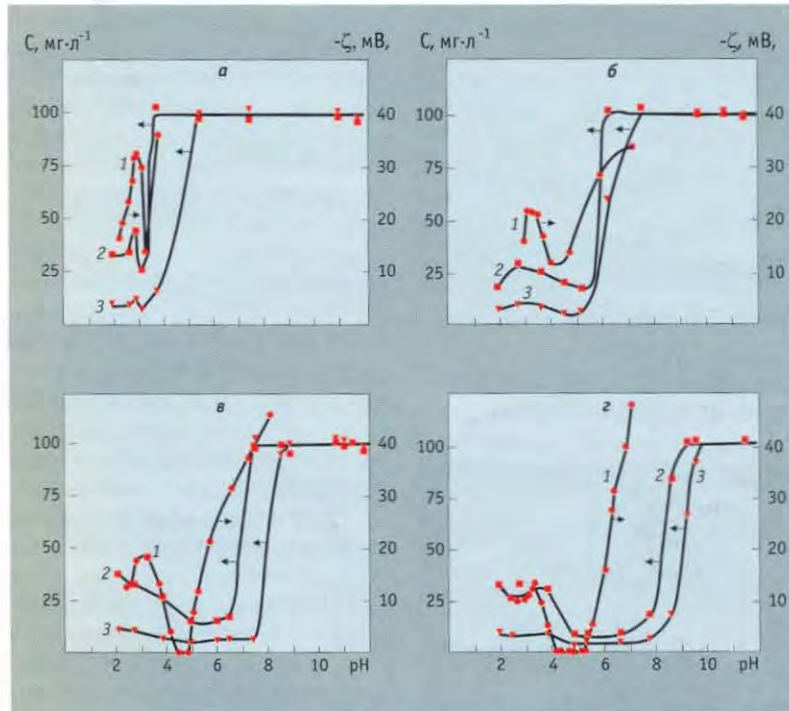


Рис. 1. Зависимости ζ – потенциала СЛ (1) и остаточных концентраций СЛ в растворе – C_p (2) и фильтрате – C_f (3). Концентрации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 10^{-5} (а), 10^{-4} (б), 4×10^{-4} (в) и 10^{-3} моль/л (г)

Электрокинетический потенциал (ζ – потенциал) дисперсии СЛ определяли методом микроэлектрофореза с использованием видоизмененной ячейки Абрамсона, характеристики которой для рассматриваемых случаев приведены в работах [8, 9]. Значение ζ – потенциала рассчитывали по формуле Гельмгольца-Смулюховского.

Результаты исследования агрегативной устойчивости щелочного раствора СЛ и его коагуляции под действием $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в широком диапазоне концентрации алюминия (10^{-5} – 10^{-3} моль/л) и pH 1,8–11 представлены на рис. 1 в виде зависимостей от pH остаточных концентраций СЛ (C_p и C_f) (кривые 2 и 3). Там же приведены зависимости ζ – потенциала СЛ от pH (кривые 1).

Согласно рис. 1а (кривые 2 и 3) при наименьшей из примененных

концентраций $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 10^{-5} моль/л в интервале $\text{pH} > 5$ исследуемая система имеет равные и постоянные значения концентраций СЛ ($C_p = C_f$), соответствующие исходной концентрации СЛ в исследуемой системе. На основании этих данных нами был сделан вывод о том, что в данном диапазоне pH исследуемая система агрегативно устойчива. Дальнейшие наши исследования и проведенные расчеты показали, что и в этой области pH идет агрегация частиц СЛ, но данным оптическим методом исследования ее зафиксировать не удается.

При дальнейшем подкислении системы ($\text{pH} < 5$), величина C_f начинает резко уменьшаться. Это является результатом коагуляции СЛ, приводящей к образованию частиц СЛ, механически задерживаемых фильтром, а также в результате их гетероадагуляционного взаимодействия

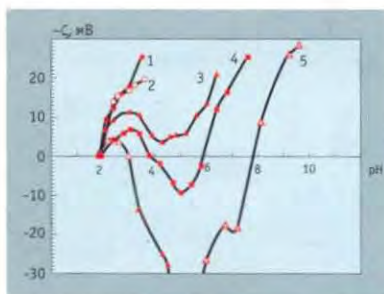


Рис. 2. Зависимости ζ -потенциала частиц СЛ от рН при концентрации AlCl_3 : 0 (1); 2×10^{-5} (2); 2×10^{-4} (3); 4×10^{-4} (4); 2×10^{-3} (5) моль/л

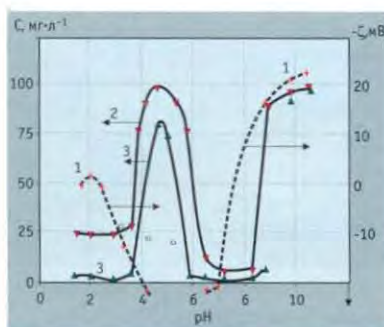


Рис. 3. Зависимости ζ -потенциала (мВ) (1) и остаточной концентрации СЛ в растворе – C_p (2) и фильтрате – C_f (3) при концентрации AlCl_3 $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л⁻¹

с фильтром. В области $\text{pH} < 3,6$ происходит седиментация образующихся агрегатов, которая приводит к уменьшению C_p над осадком.

При увеличении концентрации алюминия до 10^{-4} моль/л (рис. 1 б кривые 2 и 3) ход зависимости C_p (рН) сохраняется, но «начало» коагуляции, соответствующее началу уменьшения C_p , смещается с $\text{pH} < 5$, до $\text{pH} < 7,5$. Аналогичный сдвиг в менее кислую область отмечается и для кривой C_f (рН). Ход зависимостей C_p и C_f от рН достаточно хорошо коррелирует с зависимостями ζ – потенциала СЛ от рН (рис. 1 а и б кривые 1).

При более высоких концентрациях $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{изт}}$, т. е. за

областью изоэлектрического состояния СЛ ($\zeta = 0$), наблюдается существенное расхождение в ходе зависимостей ζ – потенциала СЛ (рис. 1 в и г кривые 1) и C_p (кривые 2 и 3) от рН. Это может быть объяснено тем, что при $\text{pH} > 3,0$, начинается процесс гидролиза соли алюминия [10, 11], приводящий по мере роста рН к образованию гидролизированных форм алюминия AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, а затем и более сложных положительно заряженных многоядерных гидроксокомплексов, обладающих высокой адсорбционной и, следовательно, коагулирующей способностью по отношению к отрицательно заряженному СЛ. При значении $\text{pH} \geq 4,0$ (5,0), зависящем от концентрации коагулянта, начинается образование фазы $\text{Al}(\text{OH})_3$, количество которой увеличивается, а плотность положительного заряда (ζ – потенциал) уменьшается по мере приближения к изоэлектрической точке $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\text{pH} 7,0-8,0$). Дальнейшее повышение рН приводит к смене заряда частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ на отрицательный и к образованию форм $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Следует отметить, что плотность отрицательного заряда СЛ с ростом рН возрастает по мере увеличения степени диссоциации кислородсодержащих функциональных групп [12, 13].

На основе представленных данных (рис. 1), можно сделать вывод, что в области $\text{pH} 4,0-7,0$ (8,0) наблюдается коагуляционное и гетерокоагуляционное выделение СЛ. При более высоких значениях рН (выше изоэлектрической точки гидроксида алюминия), когда оба вида частиц в системе имеют отрицательный знак заряда, гетерокоагуляция уменьшается по мере роста плотности отрицательных зарядов на частицах СЛ и $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Исследования коагулирующей способности хлорида алюминия по отношению к СЛ в широком диапазоне рН и концентраций коагулянта приведены в работе [9]. Следует отметить, что в системе $\text{СЛ}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ пе-

резарядка частиц СЛ не происходит [8]. При проведении микроэлектрофоретических исследований системы $\text{СЛ}-\text{H}_2\text{O}-\text{AlCl}_3$, как показано (рис. 2), введение хлорида алюминия в систему приводит к существенному снижению абсолютной величины ζ – потенциала первоначально отрицательно заряженных частиц СЛ. Этот эффект усиливается по мере роста концентрации хлорида алюминия.

Перезарядка частиц наблюдается в интервале $\text{pH} \sim 4,0 - 6,0$ и $3,0-8,0$ при концентрациях $\text{AlCl}_3 \sim 10^{-4}$ и 2×10^{-3} моль/л соответственно. Максимальное положительное значение ζ – потенциала в обоих случаях наблюдается при $\text{pH} 4,5-5,8$. Отсутствие точек на кривой (5) в интервале $\text{pH} 4,5-5,5$ связано с образованием очень мелких частиц невидимых в микроскоп. О наличии этой очень мелкой фракции, может также свидетельствовать появление экстремумов в области $\text{pH} 4,5-5,5$ на кривых зависимостей остаточной концентрации СЛ в растворе C_p и фильтрате C_f , которые приведены на рис. 3. Следует отметить, что в присутствии сульфата алюминия подобных экстремальных зависимостей не наблюдается (рис. 1). При сравнительно малых концентрациях хлорида и сульфата алюминия 10^{-5} моль/л полученные зависимости имеют одинаковый характер и этом случае протекает нейтрализационная коагуляция СЛ гидролизованной формой $\text{Al}(\text{III})$.

Увеличение концентрации AlCl_3 до 2×10^{-3} приводит к появлению двух областей рН (1-4 и 6-8) соответствующих выделению СЛ из системы, причем область максимального удаления СЛ наблюдается в области $\text{pH} \sim 6,0-8,0$, наиболее близкой к изоэлектрическому состоянию выделяющегося в этих условиях $\text{Al}(\text{OH})_3$. Во втором случае процесс удаления СЛ из системы обусловлен прохождением процесса гетерокоагуляции отрицательно заряженных частиц СЛ с низко заряженными и незаряженными частицами $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Как видно из представленных выше данных, интервалы pH оптимального выделения СЛ зависят от применяемых доз коагулянтов, что является следствием различия протекающих процессов агрегации частиц. При низких концентрациях хлорида и сульфата алюминия (2-20 мг/л Al_2O_3) коагуляция СЛ происходит по нейтрализационному механизму за счет адсорбции на частицах СЛ высокозаряженных катионных полиядерных гидроксокомплексов. При более высоких концентрациях алюмосодержащих коагулянтов (40-102 мг/л Al_2O_3) удаление СЛ из системы протекает в основном по гетерокоагуляционному механизму.

Согласно литературным данным [11], высокозаряженные гидроксокомплексы алюминия образуются при pH 4,5-5,5, а образование максимального количества $Al(OH)_3$ наблюдается при pH 7,0-8,5. Следовательно, наибольшая эффективность удаления СЛ из системы при протекании того или иного механизма коагуляции будет наблюдаться при различных pH.

Учитывая это, нами был предложен [14] и апробирован на сточных водах ряда целлюлозно-бумажных комбинатов модифицированный метод пробного коагулирования, включающий следующие стадии технологических изысканий, для выработки рекомендаций по оптимальному ведению процесса очистки лигносодержащих сточных вод. Он включает следующие последовательные стадии:

- Определение исходных характеристик (pH, ХПК, цветность, мутность и другие нормируемые показатели) обрабатываемой воды.
- Определение ориентировочной дозы коагулянта с использованием, например, эмпирических формул.
- Определение зависимости эффективности очистки воды для ряда доз коагулянта, включающую ориентировочную, найденную при построении графиков в координатах эф-

фективность очистки (%) от pH при различных дозах коагулянта.

● Выбор оптимальных условий ведения процесса коагуляционной очистки воды из совокупности полученных данных.

Выбор дозы и условий осуществляется на основе необходимой степени очистки, с учетом требований, предъявляемых к очищенной воде и условий ее сброса или повторного использования.

Несмотря на то, что проведенные исследования выполнены для ряда конкретных систем, используемый в работе коллоидно-химический подход к рассмотрению происходящих процессов может быть использован и используется в настоящее время для различных водных потоков на ряде промышленных предприятий. Это мероприятие позволяет снизить суммарные затраты процесса очистки, существенно повысить эффективность работы очистного оборудования и снизить плату за сброс.

Другим способом повышения эффективности очистки и снижения ее себестоимости является использование нового класса низкоконцентрированных композиционных коагулянтов-флокулянтов, полученных основе отходов. Причем применяемая технология в ЦБП позволяют готовить эти реагенты непосредственно на предприятии.

В литературе приводятся данные о способах получения и использования различных модификаций коагулянтов – флокулянтов, таких как раствор нефелинового коагулянта — РНК [15] и алюмокремниевый флокулянт-коагулянт — АФКА [16] на основе переработки нефелиносодержащих отходов. Они свидетельствуют о возможности применения этих композиционных коагулянтов в технологии очистки сточных вод горнодобывающей, кожевенной, пищевой, машиностроительной и ряда других отраслей промышленности.

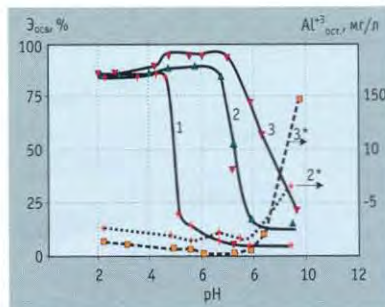


Рис. 4. Зависимость эффективности выделения СЛ (1-3) и остаточной концентрации алюминия (2*,3*) в системе при очистке с помощью коагулянта-флокулянта НФК, выделенного серноокислотным способом. Концентрация активного алюминия в (мг/л): 1 – 2,4; 2,2* – 10,2; 3,3* – 32,1

Отличительной особенностью коагулянтав-флокулянтов, полученных на основе нефелиносодержащего сырья или отходов, от других промышленных производств заключается в том, что одновременное присутствие в них алюминия и кремниевой кислоты могут значительно расширить диапазон эффективного коагулирующего действия по отношению к различным загрязняющим компонентам, как по температуре, так и по реакции (pH) стоков.

На кафедре охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов СПбГТУ РП совместно с кафедрой промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева проводятся комплексные исследования по получению новых композиционных коагулянтов, полученных на основе отходов различных производств с отработкой технологического регламента внедрения их в технологию очистки конкретных производств. Разработана технология получения низкоконцентрированного композиционного коагулянта

— флокулянта (НФК) на основе отходов переработки нефелинсодержащего сырья. Данная технология может быть адаптирована для технологических процессов физико-химической очистки предприятий лесного комплекса, пищевой и легкой промышленности, с учетом корректировки основных потоков воды с соблюдением нормативных требований на сбросе и для оборотных систем водопользования

С использованием модифицированной методики пробного коагулирования были определены оптимальные условия выделения СЛ и лигносульфонатов (ЛС) из модельных и реальных сточных вод ЦБП.

На рис. 4 представлены зависимости эффективности выделения СЛ из аналогичной водной системы, рассмотренной ранее (рис. 1), с помощью композиционного НФК на основе нефелинсодержащего отхода, выделенного сернокислотным способом.

Как видно из представленных зависимостей, область рН, соответствующая эффективному удалению дисперсии СЛ, существенно расширяется при увеличении дозы НФК по активному алюминию. Следует отметить, что эффективность выделения составляет 90-95% при дозах, значительно ниже (более чем в 2 раза), чем в случае применения в качестве коагулянта сернокислого алюминия. Остаточная концентрация алюминия в системе при оптимальных условиях процесса коагуляции с помощью НФК минимальна и может соответствовать допустимой концентрации алюминия на сброс. Сравнивая эти данные, можно ожидать, что при более низкой себестоимости композиционного коагулянта-флокулянта НФК, возможно снижение себестоимости очистки сточных вод, увеличение эффективности очистного оборудования и снижение сброса по ряду показателей, таких как взвешенные вещества, ХПК, БПК и остаточный алюминий. Внедрение дан-

ного типа коагулянтов-флокулянтов на основе алюминий содержащих отходов в технологию очистки потоков воды на предприятиях является одним из перспективных мероприятий по снижению сбросов в водные объекты и сокращению алюминий содержащих отходов. Этот факт необходимо учитывать при планировании природоохранной деятельности предприятий.

Список литературы.

1. Шварц А. // Целлюлоза, бумага картон — 2000. — Т. 7-8. — С. 2-4.

2. Chernoberezhskii Yu.M., Dyagileva A.B., Barisheva I.A. Wastewaters tretment of sulphat, sulphit pulp and paper mills by coagulation // The 8-th Inter. Sim. On Wood & Pulping Chem. Jun. 6-9 1995. Helsinki. Finland Proceidigs, V. 3, p. 213-218

3. Chernoberezhskii Yu.M., Dyagileva A.B., Lorentsson A.V. Solubility and colloidal stability of Kraft lignin in water solutions of different electrolytes // The 6th IAWQ Symposium on Forest Industry Wastewaters, June 6-10, 1999, Tampere, Finland, Final Programm and Symposium pre-prints. P. 397-404.

4. Chernoberezhskii Yu.M., Dyagileva A. REGULARITIES OF SULPHATE LIGNIN REMOVAL FROM WATER BY COAGULATION // Tre 4th Int. Conf. on Carpathian Euroregion Ecology CERECO'2003, International Visegrad Fund, PROCEEDINGS April 28-30, 2003 Miskolc-Tapolca, HUNGARY. — p. 135-142.

5. Дягилева А.Б. Перспективы использования физико-химической очистки для специфических потоков // Водопользование в технологии, экологии, энергетике и экономике: сборник трудов международной научно-практической конференции Санкт-Петербург, 26-27 марта 2009; ГОУВПО СПбГТУ РП-СП. — С. 75-78.

6. Руководство по химическому и технологическому анализу воды: М.: Стройиздат, — 1973 (ВНИИ ВОДГЕО Госстроя СССР) — С. 85-88.

7. Кульский Л.А., Гороновский И.Т. и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Т. 1 — Киев «Наукова думка», 1980, — 680 с.

8. Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. // Коллоид. журн. — 1995. — Т. 57. — № 1. — С. 132 – 134.

9. Чернобережский Ю.М., Лоренцсон А.В., Дягилева А.Б. // ЖПХ, — 1999, — Т. 72, — № 9, — С. 1498-1500.

10. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах // М.: Атомиздат, — 1979. — с. 192.

11. Hayden P.L., Rubin A.S. Sitematic investigation of hydrolysis and precipitation of aluminium // Aqueous-Environ. Chem. Metals. Amm. Arbor, Mich., — 1974. — P. 317-381.

12. Чернобережский Ю.М. Дягилева А.Б. Потенциометрическое титрование сульфатного лигнина, // Коллоид. Журнал, — 1990, — Т. 52, — № 6, — С. 1213-1216.

13. Чернобережский Ю.М., Лоренцсон А.В., Дягилева А.Б. // Коллоидный журнал, — 2000, — Т. 62, № 5, — С. 707-710.

14. Лоренцсон А.В., Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. Определение оптимальных условий коагуляционной очистки воды модифицированным методом пробного коагулирования // Колоид. журн. -2002, — Т. 64, - № 1, — С. 94-96.

15. Делицин Л.М., Власов А.С. Флокулянт РНК для обработки сточных вод // Экология и промышленность России — 2002, — № 11, — С. 16-19.

16. Кручинина Н.Е., Бакланов А.Е., Кулик А.Е., Тимашева Н.А., Колесников В.А., Капустянский П.С. Очистка сточных вод алюмокремниевым флокулянт-коагулянтом // Экология и промышленность России. — 2001, — № 3, — С. 19-22.

17. Чернобережский Ю.М., Атанесян. А.А, Дягилева А.Б. и др // Коллоидный журнал, — 2002, — Т. 64, — № 5, — С. 704-707.

(Окончание следует.)