

Ц Б К

Pulp

еллюлоза

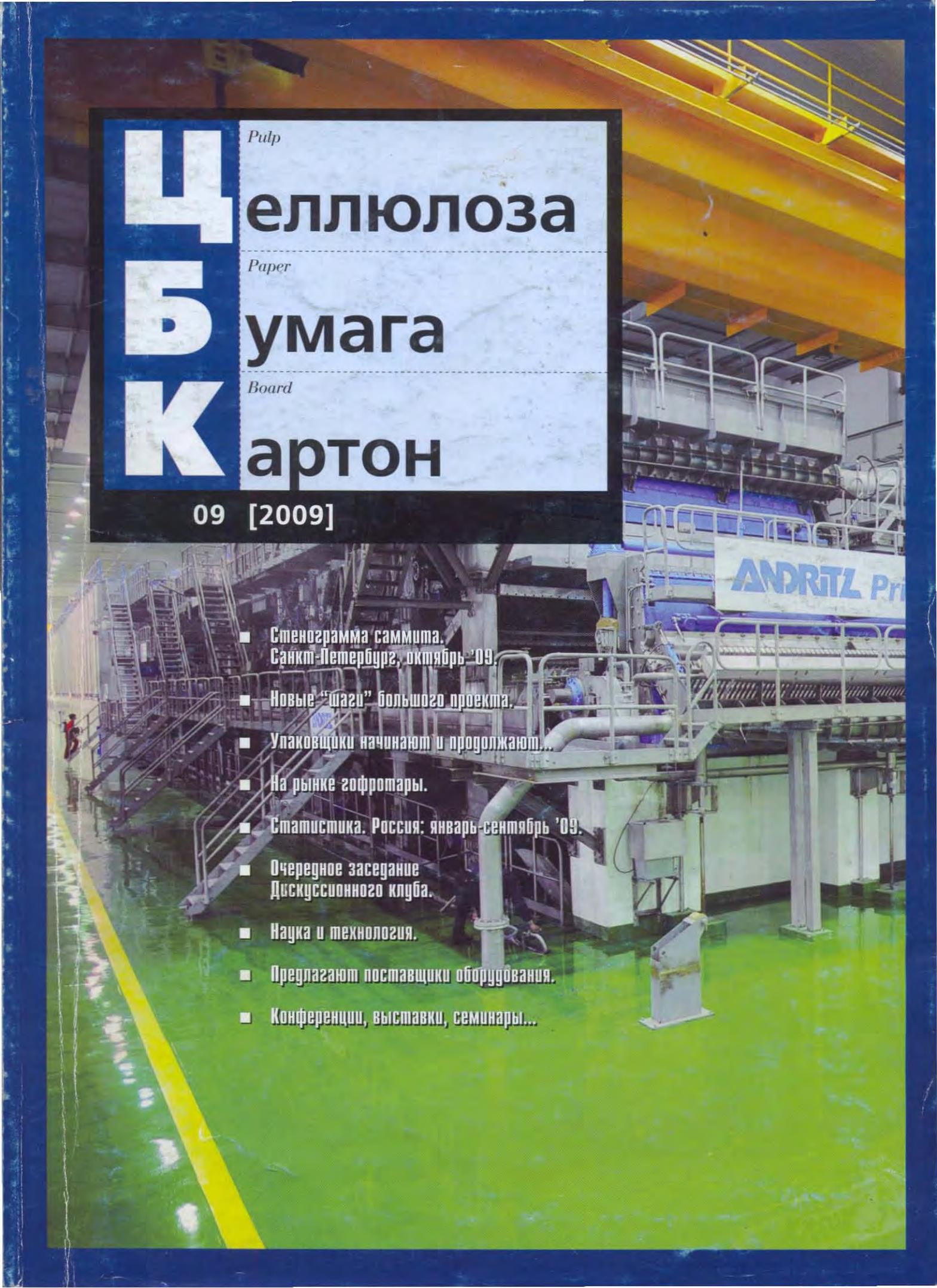
Paper

умага

Board

артон

09 [2009]

- 
- Стенограмма саммита. Санкт-Петербург, октябрь '09.
 - Новые "шаги" большого проекта.
 - Упаковщики начинают и продолжают...
 - На рынке гофротары.
 - Статистика. Россия: январь-сентябрь '09.
 - Очередное заседание Дискуссионного клуба.
 - Наука и технология.
 - Предлагают поставщики оборудования.
 - Конференции, выставки, семинары...

УДК: 676:628
ББК 35.77

Коллоидно-химические аспекты очистки сточных вод от примесей лигнинов

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

(Окончание. Начало в № 8/2009.).

При сульфитной варке целлюлозы образуются сточные воды, содержащие лигносульфонаты, которые достаточно сложно подвергаются очистке традиционными биологическими способами, а работы по физико-химической очистке данного вида стоков практически отсутствуют. Нами показано, что при научно обоснованном режиме ведения процесса эффективность очистки реальных щелокодержащих потоков сульфитного производства с помощью НФК может составлять 80-90% по ХПК.

На рис. 5 представлена зависимость эффективности доочистки биологически очищенных сточных вод Кондопожского ЦБК с помощью НФК. Следует отметить, что достигнуть эффективности 90-95 % при доочистке биологически очищенных сточных вод сульфитного производства можно в достаточно узком диапазоне pH и при точном регулировании процесса с использованием низкоконцентрированного коагулянта-флокулянта, причем процесс фильтрации несущественно увеличивает эффективность очистки по величине ХПК. Концентрация взвешенных веществ в сточных водах на сбросе соответствует допустимой величине.

Как уже отмечалось, приведенные выше результаты исследования наиболее применимы для стадии доочистки основных сточных вод предприятий ЦБП. Специфическое загрязнение стока сульфатного производства целлюлозы, которым является СЛ, наиболее целесообразно удалять на стадии образования и выделения щелокодержащего потока сточных вод до системы централизованной биологической очистки. Следует отметить, что концентрация СЛ в этих потоках может существенно изменяться в зависимости от технического уровня предприятий, культуры обслуживания основного технологического оборудования и степени разбавления по пути транспортирования этого потока. Совершенствование способов и технологии удаления СЛ из стоков остается актуальной задачей, причем решение ее имеет неоднозначный характер. Это связано с тем, что практически любая система очистки сточных вод, в том числе и коагуляционная, предполагает выделение из сточных вод фазы осадка, который должен быть переработан, чтобы не стать источником вторичных загрязнений поверхностных и подземных вод. Поэтому сокращение объемов осадков и использование их в общей технологической схеме регенерации может иметь практический интерес.

Поэтому другая часть работы представляет исследование зависимости агрегативной устойчивости водной дисперсии СЛ от его концентрации в системе методом спектрофотометрического анализа в широком диапазоне

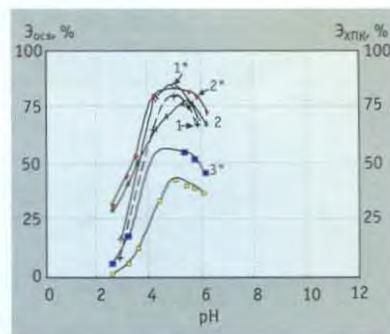


Рис. 5. Зависимость эффективности удаления трудноокисляемых компонентов (1,1*,2,2*) и осветления (3,3*) от pH среды биологически очищенных сточных вод ОАО «Кондопога» (ХПК 500 мгО₂·л⁻¹; 560° КПШ) при введении НФК с активной дозой по А1⁺³ 15 (1,1*) и 35 (2,2* и 3,3*) мг·л⁻¹ в растворе (1,2,3) и фильтрате (1*,2*,3*). Регулирование pH раствором Са(ОН)₂

pH. Концентрацию СЛ в системе в этом случае варьировали в диапазоне от 25 до 1000 мг·л⁻¹ путем разбавления исходного раствора СЛ (концентрация СЛ 1000 мг·л⁻¹, pH 12). Регулирование pH системы осуществляли введением НСЛ. Ионная сила всех исследуемых систем составляла 10⁻². Эффективность коагуляционного выделения СЛ, как и в ранее приведенных исследованиях, определяли после процесса отстаивания (120 мин) по остаточной концентрации СЛ в растворе над выделившейся фазой (C_р) и в фильтрате (C_ф).

На рис. 6 представлены зависимости остаточной концентрации СЛ в растворе (1,2) и в фильтрате (1,2) от рН системы при исходной концентрации СЛ 25 и 50 мг/л (рис. 6, кривые 1, 1') в области рН 1,5-10 система является седиментационно устойчивой. При $pH < 2,4$ СЛ может быть выделен путем фильтрации, что свидетельствует об образовании частиц, задерживаемых фильтром (кривая 1'). При концентрации СЛ 50 мг/л (рис. 6, кривые 2, 2') при $pH < 2,3$ система теряет седиментационную устойчивость, а выделение фазы СЛ с помощью фильтрации смещается в менее кислую область (рН 2,6). Область рН 2,3-2,6 соответствует седиментационно устойчивому состоянию агрегированной системы.

Аналогичные зависимости получены для систем с концентрациями СЛ от 75 до 1000 мг/л. При увеличении концентрации СЛ рН, соответствующее началу фильтрационного выделения СЛ, смещалось в менее кислую область. На основании этих данных построена зависимость рН начала фильтрационного выделения СЛ, отвечающего началу уменьшения концентрации СЛ в фильтрованной пробе, от концентрации СЛ в исследованных системах (рис. 7). Видно, что рост концентрации СЛ в системе приводит к непрерывному смещению рН начала фильтрационного выделения СЛ в область более высоких значений рН.

Найденная зависимость рН начала фильтрационного выделения СЛ от его концентрации в системе может быть объяснена следующим образом. Изoeлектрическая точка и точка нулевого заряда СЛ находятся при $pH=2$ [9]. Рост рН приводит к увеличению плотности отрицательного заряда (ζ -потенциала) частиц СЛ, что в свою очередь вызывает рост электростатической составляющей энергии взаимодействия частиц СЛ и, следовательно, увеличение агрегативной устойчивости системы. С другой стороны, увеличение концентрации СЛ должно приводить к увеличению частоты столкновений частиц СЛ и, следовательно, скорости их коагуляции. В результате этого

одна и та же скорость коагуляции, отвечающая образованию агрегатов одинакового размера, которые начинают задерживаться фильтром, будет наблюдаться в случае малых концентраций частиц при меньшей плотности их заряда (ζ -потенциала), а в случае более высокой плотности заряда (ζ -потенциала) — при большей концентрации частиц. Таким образом, увеличение концентрации СЛ должно приводить к смещению рН начала фильтрационного выделения коагулированных частиц СЛ в область более высоких значений рН, соответствующую более высокому отрицательному заряду ζ -потенциалу частиц СЛ.

Количественная связь между соотношением концентраций частиц СЛ и величинами их ζ -потенциалов в условиях начала фильтрационного выделения СЛ была получена в работе [17], которая позволила рассчитать константу и оценить размеры образовавшихся частиц.

Естественным технологическим соевым фоном щелоков сульфатного способа производства целлюлозы, содержащих СЛ, является Na_2SO_4 . Промывка целлюлозы от отработанного варочного раствора — важный технологический процесс, от которого зависит нормальная работа основных цехов, а также количество и загрязненность вод, направляемых на очистные сооружения. Результаты промывки обычно оценивают по количеству щелочи в единицах сульфата натрия или по степени отбора сухих веществ черного щелока от промывки на регенерацию. Поэтому локальное выделение СЛ из стока варочно-промывного цеха и возвращение его в виде осадка на регенерацию в общий технологический поток является экологически и экономически целесообразным.

Представленные на рис. 8 данные, с учетом незначительных различий в коагулирующей способности $NaCl$ и Na_2SO_4 для отрицательно заряженных частиц, которыми в исследованном случае являются частицы СЛ, позволяют с большой степенью уверенности считать, что с помощью локальных систем очистки СЛ может быть выделен с вы-

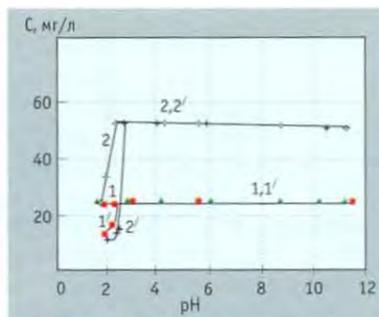


Рис. 6. Зависимости остаточной концентрации СЛ в растворе (1,2) и фильтрате (1,2) от рН системы при исходной концентрации СЛ 25 (1,1) и 50 (2,2), мг/л

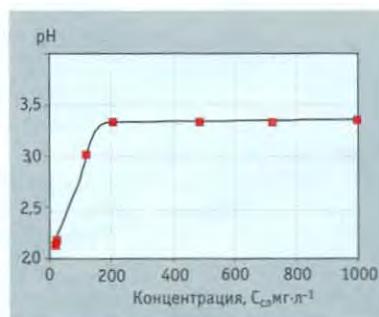


Рис. 7. Зависимость рН начала фильтрационного выделения СЛ от его концентрации в системе

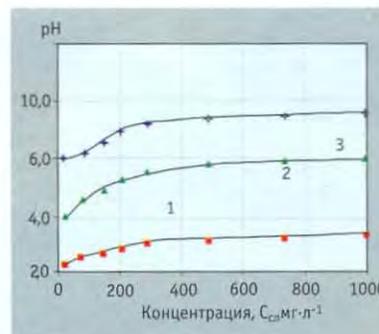


Рис. 8. Зависимость величины рН начала выделения СЛ при фильтрации системы от его концентрации (мг/л). Концентрация $NaCl$ (моль/л) 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 1,0

сокой степенью извлечения из щелочосодержащих потоков путем их подкисления. Чем выше концентрация СЛ и сульфата натрия в системе, тем будет выше рН коагуляционного выделения СЛ. Выделенный таким образом осадок СЛ может быть направлен в содорегенерационные котлы вместе с упаренным черным щелоком, а осветленная вода с минимальным содержанием низкомолекулярной фракции СЛ из системы локальной очистки — на промывку целлюлозы или на станцию биологической очистки, после которой с учетом разбавления и очистки концентрация органических веществ в сточной воде будет значительно снижена и она без дополнительной доочистки может соответствовать нормативам на сброс.

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., Горонковский 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. Sistematic 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.

НОВОЕ ИЗДАНИЕ

Редакция журнала «Целлюлоза. Бумага. Картон.» продолжает прием заказов на **Адресную базу «Российские предприятия-переработчики картона»**. В 2009 г. выпущен единый справочник, который состоит из материалов о **компаниях-производителях гофрокартона** и изделий из него, а также о предприятиях, специализирующихся на выпуске и переработке **коробочного картона и картона хром-эрзац**.

Справочник публикуется уже в 10-ый раз (!), кроме обычных изменений (адреса, телефоны, персоналии, ассортимент продукции и т. д.) он дополнен информацией о новых предприятиях, появившихся в России за последний год.

Имеется возможность приобретения издания как в бумажном, так и в электронном виде. Цена справочника — рублевый эквивалент 45 у. е. Одна условная единица (у. е.) равна 1\$ (рублевый эквивалент) + 1€ (рублевый эквивалент) : 2.

Заявки принимаются по E-mail: info@cbk.ru или по факсам: (495) 258-39-36/37/38.

ООО «Редакция «ЦБК»