

Экология

УДК 628.3(628.345.1.)

DOI: 10.17277/voprosy.2020.02.pp.009-015

ВЫБОР РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

И. С. Глушанкова, А. М. Михайлова, А. Е. Жуланова

*ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет», г. Пермь, Россия*

Рецензент д-р биол. наук, профессор Т. В. Нурисламова

Ключевые слова: лигносульфонат; оптимальная доза реагента; серосодержащие соединения; сточная вода; целлюлозно-бумажная промышленность.

Аннотация: Исследованы процесс реагентной очистки лигнинсодержащих сточных вод предприятия Пермского края от лигносульфонатов и серосодержащих соединений; влияние сульфата железа (II), сульфата железа (III) и хлорида железа (III) на очистку сточных вод. Разработаны методы локальной очистки сточных вод производства целлюлозы. Определены оптимальные условия проведения процесса очистки. На основании экспериментальных данных установлено, что наиболее эффективно очистка сточных вод от лигносульфонатов, взвешенных веществ и серосодержащих соединений протекает в присутствии коагулянта – железного купороса и катионного флокулянта марки «Праестол».

Введение

Целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) – одна из ведущих отраслей лесного комплекса РФ. Известно, что для производства бумажной продукции требуется большое количество воды. На современных заводах по производству небеленой целлюлозы/бумаги и картона расход во-

Глушанкова Ирина Самуиловна – доктор технических наук, профессор кафедры «Охрана окружающей среды»; Михайлова Анна Михайловна – аспирант кафедры «Охрана окружающей среды», e-mail: anna95mix@yandex.ru; Жуланова Алёна Евгеньевна – аспирант кафедры «Охрана окружающей среды», ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия.

ды может составлять 10...40 м³/т и, соответственно, объемы образующихся сточных вод в зависимости от производительности объекта могут достигать более 1500 м³/час.

Сточные воды большинства предприятий ЦБП представляют собой смешанный поток, формирующийся в различных подразделениях предприятия и подвергающийся очистке на общезаводских очистных сооружениях по традиционной схеме: механической – в радиальных отстойниках и биологической – в аэротенках различного типа [1].

Известно, что при получении целлюлозы методом бисульфитной варки образуются варочные щелока, основным компонентом которых являются лигносульфонаты и лигносульфовые кислоты, и лигнинсодержащие сточные воды промывки целлюлозы в дефибраторе. Химическое потребление кислорода (ХПК) таких вод составляет 1200...4000 мгО₂/дм³. Особенностью лигнина и лигносульфонатов является длительный период их биоразрушения – от 200 суток и более [2, 3]. Поэтому эффективность очистки сточных вод ЦБП зависит от содержания лигносульфовых кислот и лигносульфонатов, что определяет необходимость разработки локальной очистки сточных вод производства целлюлозы от них.

Процесс очистки на общезаводских биологических очистных сооружениях открытого типа сопровождается эмиссиями серосодержащих соединений, что создает неблагоприятную экологическую и социальную ситуацию, так как многие предприятия данной отрасли находятся вблизи жилой застройки.

Цель работы – обоснование выбора реагентов для локальной очистки сточных вод от лигносульфонатов и серосодержащих соединений на примере одного из предприятия ЦБП Пермского края.

Материалы и методы исследования

Объект исследования – сточные воды одного из производств получения целлюлозы методом бисульфитной варки из лиственных пород деревьев. В качестве примера в табл. 1 приведен усредненный состав сточных вод, которые образуются в цехе производства целлюлозы.

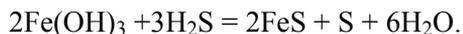
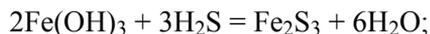
Таблица 1

Усредненный состав сточных вод цеха производства целлюлозы

Показатель	Значение
рН	7,8...8,5
Температура, °С	18...20
ХПК, мгО ₂ /дм ³	1500...2000
Лигносульфовые кислоты, мг/дм ³	300...400
Взвешенные вещества, мг/дм ³	700...800
Сульфат-ион, мг/дм ³	130...150
Сульфит-ион, мг/дм ³	100...120
Суммарное содержание H ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻ , мг/дм ³	20...24

При проведении исследований в качестве реагентов выбраны сульфат железа (II) и сульфат железа (III), так как они способны образовывать труднорастворимые соединения с сульфид-ионами ($\text{HS}^- + \text{Fe}^{2+} = \text{FeS} + \text{H}^+$, $3\text{HS}^- + 2\text{Fe}^{3+} = 2\text{FeS} + \text{S} + 3\text{H}^+$, $3\text{HS}^- + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}^+$) и обладают высокой коагуляционной способностью.

Взаимодействие сероводорода с гидроксидом железа (III) можно представить реакциями:



Определение дозы коагулянта. Мерные стаканы помещают на магнитные мешалки и вносят в них по 100 см^3 исследуемой воды, затем вводят раствор коагулянта заданного объема. Растворы перемешивают в течение 3 мин при скорости 150...180 об./мин и в течение 10 мин при скорости 40 об./мин. Проводят наблюдение за процессом коагуляции и отстаивания примесей. Время отстаивания составляет 30...60 мин.

Степень хлопьеобразования оценивали по 10-и балльной шкале: 0 – отсутствие хлопка, 1 – едва различимый, 4 – небольшой, 6 – хлопок среднего размера, 8 – хороший, 10 – слишком вспухший хлопок ($> 1 \text{ см}$).

Для увеличения эффекта коагуляционной очистки использованы растворы флокулянтов марки «Праестол» с концентрацией $0,5 \text{ г/дм}^3$ [4].

Определение дозы флокулянта. Мерные стаканы помещают на магнитные мешалки и вносят в них по 100 см^3 исследуемой воды, затем вводят раствор коагулянта, доза которого определяется по ранее описанной методике, добавляют щелочной реагент для доведения pH раствора до оптимальной величины. После трех минут контакта пробы воды с коагулянтом добавляют раствор флокулянта заданного объема, пробу перемешивают в течение 30 с при частоте вращения 160 мин^{-1} , затем переливают в цилиндры объемом 100 мл и наблюдают за процессами коагуляции, флокуляции и отстаивания примесей. Время отстаивания составляет 30...60 мин [6].

Для регулирования pH исследуемой воды использовали растворы гидроксида натрия и соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм^3 каждый; pH определяли на приборе pH-150МИ.

Контролировали процесс очистки по следующим показателям:

- цветность очищенной воды (определяли в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.207-04 по хромато-кобальтовой шкале);
- ХПК (проводили определение в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.100-97);
- концентрации сульфит-ионов, сульфид-, гидросульфид-ионов и сероводородной кислоты в потоках сточных вод (по методу Лурье).

Результаты исследований и обсуждение

Первоначальный этап исследования заключался в определении оптимальной дозы коагулянта (табл. 2). Известно, что процесс коагуляции сточных вод зависит от химического состава обрабатываемой воды, дозы коагулянта, величины pH при коагуляции.

Таблица 2

Выбор коагулянта и определение его оптимальной дозы

Объем раствора коагулянта, мл	Доза реагента		рН	Оценка хлопьеобразования, баллы	Показатели качества очищенных сточных вод				
	г/дм ³ по ТП	мг/дм ³ по основному веществу			Гидро-сульфид-ион, мг/дм ³	Э, %, по гидро-сульфид-иону	Цветность, °Ц	ХПК, мгО ₂ /дм ³	Э, % по ХПК
<i>Исследуемая вода</i>									
	0		8,2	0	21,12	0	Более 300	2000	0
<i>Сульфат железа (III)</i>									
1	0,36	100	8,5...9,0	4	17,46	17	200	1850	8
2	0,72	200			15,28	28	180	1700	15
3	1,08	300			10,56	50	120	1200	40
<i>Железный купорос</i>									
1	0,51	100	8,5...9,0	4	11,25	47	250	1800	10
2	1,02	200			6,54	69	150	1100	45
3	1,53	300			3,84	82	80	540	73
Примечание: ТП – товарный продукт; Э – эффективность.									

Испытания коагулянтов проводили в следующей последовательности: определение оптимальной дозы коагулянтов и оптимальной величины рН-коагуляции.

Температура при испытаниях составляла 20...22 °С.

Анализ полученных результатов показал, что наиболее эффективным реагентом для очистки сточных вод ЦБП от серосодержащих соединений является железный купорос. Наряду с глубокой очисткой от сульфид-ионов в присутствии железного купороса происходит очистка воды от взвешенных веществ и органических коллоидных примесей (лигносульфонатов). При установленной оптимальной дозе коагулянта 1,53 г/дм³ эффективность очистки от сульфид-ионов составляет 82 %, по ХПК – 73 %.

На следующем этапе проводилось обоснование выбора типов коагулянта и флокулянта и дозы флокулянта для очистки сточных вод от взвешенных веществ, лигносульфонатов и серосодержащих соединений, так как известно, что для повышения скорости осаждения образующихся хлопков коагулянта используют флокулянты [5]. Проведены исследования коагуляционной очистки сточных вод с использованием флокулянтов различного типа марки «Праестол»: анионного, катионного и неионогенного.

На рисунке 1 представлены зависимость высоты слоя осадка взвешенных веществ H , образующегося в присутствии анионного, катионного и неионогенного флокулянтов марки «Праестол».

Сравнительный анализ эффективности очистки воды по цветности D и сульфид-ионам показал, что наиболее целесообразно в качестве реагента использовать железный купорос.

Для повышения скорости осаждения образующихся осадков использовались флокулянты марки «Праестол» различного типа и молярной массы. Сравнение активности катионных, анионных и неионогенных флокулянтов по показателям (времени осаждения, высоты слоя осадка, ХПК осветленной воды) позволило установить, что при очистке лигнинсодержащих

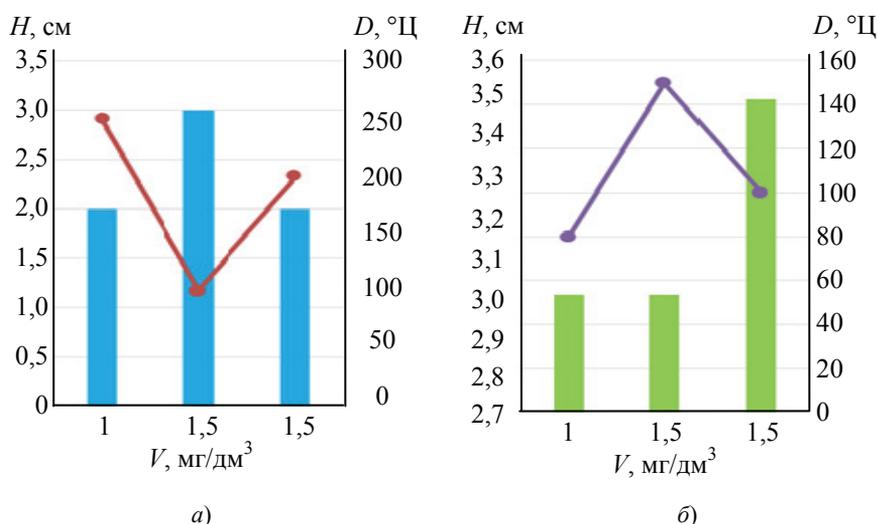


Рис. 1. Высота слоя осадка взвешенных веществ при различных дозах флокулянта V марки «Праестол»:
 a – сульфат железа (III); $б$ – железный купорос

сточных вод с использованием в качестве коагулянта раствора железного купороса наиболее эффективно [7] применение катионного флокулянта. Установлена его оптимальная доза – 1...1,5 г/м³. Высокая эффективность катионного флокулянта, представляющего собой коллоидную систему с положительно заряженным потенциалобразующим ионом, по-видимому, объясняется взаимодействием данного иона с отрицательно заряженным ионом мицеллы лигносульфоната.

При проведении процесса в оптимальном режиме образуется легко осаждаемый уплотненный осадок, эффективность очистки сточных вод от сульфид-иона составляет 94 %, по ХПК – 70 %, цветность воды снижается в 3-4 раза.

Выводы

Проведенные исследования по локальной очистке сточных вод производства целлюлозы методом сульфитной варки от лигносульфонатов и серосодержащих соединений показали, что наиболее эффективно использовать в качестве реагента железный купорос.

Для увеличения эффекта коагуляционной очистки использованы флокулянты марки «Праестол». Исследовано влияния основности и дозы флокулянта на эффективность хлопьеобразования и осаждения взвешенных веществ.

Анализ полученных результатов показал, что наиболее эффективно очистка сточных вод от лигносульфонатов и взвешенных веществ протекает в присутствии коагулянта железного купороса и катионного флокулянта марки «Праестол», о чем свидетельствует снижение цветности исследуемой воды.

Условия проведения процесса:

- рН – 8,7...9,0;
- доза коагулянта – 1,0...1,5 г/дм³ по товарному продукту в зависимости от исходной цветности воды и ХПК;
- флокулянт катионный «Праестол», доза 1,5 мг/дм³.

Список литературы

1. Михайлова, А. М. Реагентная обработка сточных вод целлюлозно-бумажного производства от лигнин- и серосодержащих соединений / А. М. Михайлова, И. С. Глушанкова, А. А. Сафиулина // Химия. Экология. Урбанистика. – 2019. – Т. 1. – С. 167 – 171.
2. Седова, Е. Л. Коагуляционно-адсорбционная очистка лигнинсодержащих сточных вод. – Текст : электронный / Е. Л. Седова, К. Б. Воронцов // Nauka-rastudent.ru : электрон. журнал. – 2014. – № 7. – URL : <http://nauka-rastudent.ru/7/1946/> (дата обращения: 03.02.2020).
3. Жмур, Н. С. Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур. – М. : Луч, 1997. – 172 с.
4. Быковский, Н. А. Очистка сульфидсодержащих сточных вод в электролизере с растворимым железным анодом / Н. А. Быковский, Л. Н. Пучкова, Н. С. Шулаев // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13, № 3. – С. 78 – 81.
5. Чалакова, Е. С. Эффективность использования флокулянтов различных типов после коагуляционной очистки лигнинсодержащих сточных вод / Е. С. Чалакова // Инновационные технологии в науке и образовании. – 2015. – № 4 (4). – С. 34 – 36.

6. Лурье, Ю. Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1966. – 168 с.

7. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков : учеб. для вузов / Б. Д. Богомолов, С. А. Сапотницкий, О. М. Соколов [и др.]. – М. : Лесная промышленность, 1989. – 360 с.

References

1. Mikhaylova A.M., Glushankova I.S., Safulina A.A. [Reagent wastewater treatment of pulp and paper production from lignin and sulfur compounds], *Khimiya. Ekologiya. Urbanistika* [Chemistry. Ecology. Urban Studies], 2019, vol. 1, pp. 167-171. (In Russ., abstract in Eng.)

2. <http://nauka-rastudent.ru/7/1946/> (accessed 03 February 2020).

3. Zhmur N.S. *Upravleniye protsessom i kontrol' rezul'tata ochistki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami* [Management of the process and control of the result of wastewater treatment at structures with aerotanks], Moscow: Luch, 1997, 172 p. (In Russ.)

4. Bykovskiy N.A., Puchkova L.N., Shulayev N.S. [Purification of sulfide-containing wastewater in an electrolyzer with a soluble iron anode], *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2006, vol. 13, no. 3, pp. 78-81. (In Russ., abstract in Eng.)

5. Chalakova Ye.S. [Efficiency of using various types of flocculants after coagulation treatment of lignin-containing wastewater], *Innovatsionnyye tekhnologii v nauke i obrazovanii* [Innovative technologies in science and education], 2015, no. 4 (4), pp. 34-36. (In Russ.)

6. Lur'ye Yu.Yu., Rybnikova A.I. *Khimicheskiy analiz proizvodstvennykh stochnykh vod* [Chemical analysis of industrial wastewater], Moscow: Khimiya, 1966, 168 p. (In Russ.)

7. Bogomolov B.D., Sapotnitskiy S.A., Sokolov O.M. [et al.] *Pererabotka sul'fatnogo i sul'fitnogo shchelokov: uchebnyk dlya vuzov* [Processing of sulfate and sulfite liquors: a textbook for high schools], Moscow: Lesnaya promyshlennost', 1989, 360 p. (In Russ.)

Selecting Reagents for Local Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry

I. S. Glushankova, A. M. Mikhailova, A. E. Zhulanova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

Keywords: lignosulfonate; optimal dose of reagent; sulfur compounds; waste water; pulp and paper industry.

Abstract: The process of reagent treatment of lignin-containing wastewater from lignosulfonates and sulfur-containing compounds at a Perm Territory enterprise was investigated; the effect of iron (II) sulfate, iron (III) sulfate and iron (III) chloride on wastewater treatment was studied. Methods for local wastewater treatment of cellulose production were developed. The optimal conditions for the cleaning process were determined. Based on experimental data, it was found that the most effective wastewater treatment from lignosulfonates, suspended solids and sulfur-containing compounds occurs in the presence of a coagulant - iron sulfate and cationic flocculant of the Praestol brand.

© И. С. Глушанкова, А. М. Михайлова, А. Е. Жуланова, 2020