

АРДУАНОВА АННА МИХАЙЛОВНА

**РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

1.5.15. Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель: Глушанкова Ирина Самуиловна
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Николаева Лариса Андреевна,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», профессор, заведующая кафедрой
«Инженерная экология и безопасность труда»

Смятская Юлия Александровна,
кандидат технических наук,
ФГАОУ ВО «Санкт-петербургский политехнический университет Петра Великого», доцент Высшей школы биотехнологий и пищевых производств

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет»

Защита состоится «5» декабря 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.12, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 423

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru)

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12,
кандидат технических наук, доцент

Е.В. Калинина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время в России более 10 крупных предприятий целлюлозно-бумажного комплекса (ЦБК) при производстве бумаги и картона используют целлюлозу, получаемую сульфитным способом. Одной из сложно решаемых экологических проблем производства является утилизация жидких отходов – отработанных варочных щелоков и сточных вод, образующихся при промывке целлюлозы, которые содержат биорезистентные примеси – лигносульфонаты (ЛС), и одоранты – серосодержащие соединения – меркаптаны и сероводород.

Поступление жидких отходов – лигносульфонатов – на биологические очистные сооружения значительно снижает эффективность очистки и оказывает негативное воздействие, как на атмосферу, так и на объекты гидросферы. Разработка способов локальной очистки сточных вод производства целлюлозы и утилизация отработанных щелоков с получением материалов с добавленной стоимостью является актуальной экологической и технологической задачей.

Анализ научно-технической информации (НТИ) показал, что для очистки сточных вод от лигносульфонатов применяются различные физико-химические методы: озонирование, коагуляция и флокуляция с использованием ряда реагентов. Технологическая эффективность очистки воды коагуляционно-флокуляционными способами зависит от выбора реагентов – коагулянтов и флокулянтов, условий проведения процесса; на выбор реагентов в свою очередь влияет экономическая целесообразность их применения.

В настоящее время рынок коагулянтов и флокулянтов достаточно широк. В этой связи исследование, направленное на обоснованный выбор пары коагулянт-флокулянт, позволит решить проблему эффективной очистки сточных вод как от лигносульфонатов, так и от серосодержащих соединений.

Известно, что лигносульфонаты обладают уникальными поверхностно-активными свойствами, что позволяет использовать для их очистки флотационные методы, применение которых для этих целей недостаточно исследовано. Использование методов реагентной флотации позволит снизить дозы реагентов и увеличить эффективность очистки воды.

Отработанные щелока на предприятиях подвергаются упариванию или сушке с образованием технических лигносульфонатов (ЛСТ). В настоящее время известно применение лигносульфонатов в различных областях промышленности и технике: в качестве связующего материала для формовочных и стержневых смесей в литейном производстве, пенообразователей при кислотном травлении металлов, пластификатора цемента и бетона, обеспыливающего материала для обработки полотна дорог, связующего в производстве древесно-стружечных, древесно-волоконистых плит и фанеры. Однако в России используется лишь около 10-15% образующихся лигносульфонатов, так как качество ЛСТ часто не отвечает заданным требованиям к продукту, а также объемы их образования значительно превышают спрос.

Одним из направлений утилизации органических отходов является термическая переработка с получением сорбционных материалов, что позволяет вовлекать отходы в ресурсные и энергетические циклы с использованием способов рекуперации энергии и консервации углерода.

Известны способы переработки лигнинсодержащих отходов (гидролизный лигнин, природный лигнин, лигнин растительных отходов) с получением углеродных сорбентов.

Анализ технологий производства углеродных сорбентов позволил полагать о возможности получения сорбентов из упаренных щелоков без предварительной сушки методом термохимического пиролиза, что позволит значительно снизить капитальные и эксплуатационные затраты, повысить рентабельность производства.

Разработка способа получения сорбентов обеспечит утилизацию жидких отходов с получением востребованных продуктов.

Проведение исследований направленных на разработку способов очистки промывных сточных вод производства сульфитной целлюлозы от лигносульфонатов и серосодержащих соединений методами коагуляции, реагентной флотации; получения углеродных сорбентов из упаренных щелоков для очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств является актуальной экологической задачей, позволяющей снизить негативное воздействие предприятий целлюлозно-бумажного комплекса на гидросферу.

Степень разработанности темы исследования. Анализ научно-технической и патентной информации показал, что применение методов реагентной напорной флотации в технологиях очистки сточных вод ЦБК, а также процессов обезвреживания жидких отходов еще недостаточно изучены, что обуславливает необходимость проведения настоящего исследования. Работа базируется на результатах исследований отечественных и зарубежных учёных, посвященных очистке сточных вод от органических примесей физико-химическими методами: Л.В. Гандуриной, К.Г. Боголицина, Л.П. Алексеевой, Е. Д. Бабенкова, А.К. Запольского, А.М. Когановского, Т.Е. Бойковой, Gholami M., M. Taghi Ghaneian, Irfan M., Butt T., Imtiaz N. и др., а также переработке лигнинсодержащих отходов термическими методами Б.Н. Кузнецова, В.Н. Клушина, Н.И. Богдановича, С.А. Цаплиной, М. Г. Белецкой, А.О. Ереминой, Suhas S., Carrott P.J.M., Sharma R.K., Wooten J.V., Valiga V.L. и др

Цель диссертационной работы: снижение негативного воздействия целлюлозно-бумажного комплекса на гидросферу созданием экологически безопасных способов утилизации жидких отходов производства целлюлозы.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Проведен анализ условий образования сульфитных щелоков и промывных сточных вод при получении целлюлозы сульфитным методом и дана экологическая оценка их воздействия на гидросферу.

2. Определены факторы, влияющие на эффективность очистки промывных вод производства целлюлозы от лигносульфонатов и серосодержащих соединений методами реагентной обработки: коагуляции и флокуляции. Обоснован выбор реагентов и условий проведения процесса.

3. Исследован процесс очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов методом реагентной напорной флотации. Выявлены факторы, влияющие на эффективность процесса и обоснованы оптимальные параметры проведения процесса.

4. Разработан способ утилизации упаренных щелоков производства сульфитной целлюлозы с получением углеродных сорбентов методом термохимического пиролиза, исследованы сорбционные свойства и параметры пористой структуры полученных

образцов. Обоснована возможность их использования для очистки сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий.

5. Разработаны способ и технические решения по локальной очистке промывных сточных вод производства сульфитной целлюлозы и получения углеродного сорбента, представлена эколого-экономическая оценка разработанных технических решений.

Объектом исследования являлись жидкие отходы производства целлюлозы сульфитным способом - промывные сточные воды, отработанные щелока и упаренные щелока.

Предметом исследования являются процессы очистки промывных сточных вод производства сульфитной целлюлозы от лигносульфонатов и серосодержащих соединений методами коагуляции, флокуляции, реагентной напорной флотации, а также процессы утилизации жидких ЛС (упаренных щелоков) методом термохимического пиролиза с получением углеродных сорбентов.

Научная новизна:

Установлены закономерности процесса реагентной флотационной очистки лигнинсодержащих промывных сточных вод с использованием флотаторов напорного типа и основные факторы, влияющие на эффективность процесса: скорость подачи водовоздушной смеси, давление, размер воздушного пузырька, время контакта. Обоснованы оптимальные условия очистки от лигносульфонатов методом реагентной напорной флотации: рН=9, размер пузырька воздуха не более 30 мкм, доза коагулянта 150 мг/дм³, длительность обработки - 15 мин.

Впервые предложен способ термохимической утилизации жидких лигносульфонатов с получением микропористого углеродного сорбента, заключающийся в обработке упаренных щелоков гидроксидом калия в соотношении ЛС: КОН = 10:1, гранулировании методом окатывания и термоборботке гранул при температуре 800 °С в течение 60 минут. Полученные образцы по сорбционным свойствам сопоставимы с известными промышленными марками АУ, полученными из растительного сырья (БАУ и АГ-3).

Доказана возможность использования полученных образцов углеродных сорбентов для глубокой очистки сточных вод от лигносульфонатов. Установлены закономерности процесса извлечения лигносульфонатов; изотерма адсорбции ЛС аппроксимируется уравнением Ленгмюра.

Практическая и теоретическая значимость:

1. Обоснован выбор пары коагулянт-флокулянт для локальной очистки промывных сточных вод производства целлюлозы сульфитным способом от лигносульфонатов и серосодержащих соединений и условия проведения процесса. Доказано, что для очистки промывных сточных вод целесообразно использование в качестве реагентов - коагулянта сульфата железа (II) и катионных флокулянтов с высокой молярной массой марки «Праестол-810» и марки российского производства «РусФлок-504», которые при оптимальных дозах обеспечивают очистку воды от взвешенных веществ (более 80 %), лигносульфонатов по ХПК (75 %), серосодержащих соединений (92 %).

2. Установлены технологические параметры и разработана функциональная модель процесса утилизации жидких ЛС – упаренных щелоков - с получением углеродных сорбентов.

3. Разработан способ комплексной локальной очистки промывных сточных вод производства целлюлозы от взвешенных веществ, лигнин- и серосодержащих соединений, заключающийся в последовательной очистке воды методами напорной реагентной флотации, механической очистки на механических фильтрах с песчаной загрузкой и сорбцией на углеродных сорбентах, полученных при утилизации жидких лигносульфонатов.

Качество очищенных сточных вод позволяет их вторично использовать в технологических процессах, или сбрасывать в систему канализования предприятия на общезаводские биологические очистные сооружения.

Разработанные технические решения по локальной очистке промывных сточных вод коагуляционно-флокуляционными методами апробированы на ООО «Прикамский картон» (г.Пермь).

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FSNM-2020-0024 «Разработка научных основ экологически чистых и природоподобных технологий и рационального природопользования в области добычи и переработки углеводородного сырья».

Методология и методы исследования. В работе использовались методические подходы, применяемые при очистке сточных вод физико-химическими методами, утилизации отходов термическими методами. В экспериментальных исследованиях использованы современные методы физико-химического анализа и аналитическое оборудование «Центра наукоемких химических технологий и физико-химических исследований» ПНИПУ. Определение электрокинетического потенциала осуществлялось на приборе «Zetasizer Nano ZS», кинетический анализ процесса сушки - на анализаторе влажности HX204 фирмы METTLER TOLEDO, термический анализ (ДСК, ТГ), параметров пористой структуры сорбентов - на анализаторе сорбции газов NOVA – 1200e, элементный анализатор EuroEA3028-HT. Обработку полученных результатов проводили с применением математического и статистического анализа данных (MS Excel, STATISTICA V. 13.5.0).

Положения выносимые на защиту

1. Установлено, что поступление жидких отходов производства сульфитной целлюлозы, содержащих биорезистентные лигносульфонаты, на биологические очистные сооружения значительно снижает эффективность их работы и оказывают длительное негативное воздействие на объекты гидросферы, что требует разработки способов их локальной очистки и утилизации.

2. Проведенными экспериментальными исследованиям по очистке промывных сточных вод производства целлюлозы сульфитным способом с использованием коагулянтов - сульфата алюминия (III), сульфатов железа (II, III), хлорида железа (III) и флокулянтов серии «Праестол» и «РусФлок», обоснован выбор реагентов и условия проведения процесса, обеспечивающего эффективность очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов и серосодержащих соединений на 70- 75%.

3. Установленные закономерности и условия очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов методом реагентной напорной флотации (рН – 8,7-9,0; доза коагулянта –150 мг/дм³ по иону металла; доза флокулянта – 0,75 мг/дм³; длительность флотационной

очистки 15 минут) обеспечивают эффективность очистки на 80-85 % и снижают дозы реагентов на 50 %.

4. Разработанный способ утилизации упаренных щелоков, заключающийся в их термохимическом пиролизе в присутствии гидроксида калия, позволяет получить микропористый углеродный сорбент, по основным характеристикам не уступающий промышленным маркам активных углей, получаемых из растительного сырья. Определена возможность использования сорбентов для локальной очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов.

5. Разработанные технические решения по утилизации жидких отходов производства сульфитной целлюлозы с возможным возвратом очищенной воды в технологический цикл.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Достоверность и обоснованность результатов работы основывается на теоретических и методологических положениях, применяемых в практике очистки жидких отходов и сточных вод, утилизации отходов с получением углеродных материалов, использовании апробированных методик экспериментальных исследований и физико-химических методов анализа, проведенных на современном аналитическом оборудовании. Полученные результаты лабораторных исследований апробированы в опытно-промышленных условиях.

Основные положения и результаты работы изложены на Всероссийской научно-практической конференции с международным участием для молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 2019, 2020, 2021 гг.), V Международной научной конференции «От обращения с отходами к управлению ресурсами» (Пермь, 2021 г.), V Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы наук о Земле: использование природных ресурсов и сохранение окружающей среды» (Брест, 2021 г.), V Международной научно-практической конференции «Инновационные научные исследования: теория, методология, тенденции развития» (Уфа, 2021 г.), Всероссийской интернет- конференции «Экономика и технологии применения вторичных ресурсов в промышленности» (Иркутск, 2023 г.).

Публикации результатов

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, основные результаты отражены в 4 статьях в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных изданий, в том числе 3 - в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах: Scopus, Chemical Abstracts, GeoRef.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения, содержит список литературы из 130 источников и 1 приложения. Текст изложен на 141 странице, который включает в себя 43 рисунка и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен анализ условий образования жидких отходов при получении целлюлозы сульфитным методом – промывных сточных вод и сульфитных щелоков, проведена экологическая оценка их воздействия на объекты гидросферы.

Жидкие отходы производства целлюлозы содержат биорезистентные лигносульфонаты и поступление их на биологические очистные сооружения сопровождается снижением эффективности их работы.

Анализ результатов мониторинга водных объектов (2018-2022 гг.) в зоне воздействия ряда целлюлозно-бумажных предприятий показал, что по удельному комбинаторному индексу загрязнения воды (УКИЗВ) природные воды соответствуют 3-му классу качества разряду «б» - «очень загрязненная», также наблюдались превышения значений предельно-допустимых концентраций для водоемов рыбохозяйственного назначения по показателю химическое потребление кислорода (ХПК) и содержанию фенолов, что свидетельствует о негативном воздействии производства на объекты гидросферы и о необходимости разработки локальных сооружений очистки лигнинсодержащих промывных сточных вод.

Анализ научно-технической информации по очистке сточных вод от лигносульфонатов показал, что для этих целей применяются методы озонирования, коагуляции и флокуляции. Несмотря на то, что проведенный анализ по применению метода коагуляции для очистки сточных вод от лигносульфонатов показал возможность применения метода, данные научно-технической литературы часто противоречивы, недостаточно изучено и обосновано влияние на эффективность очистки таких факторов, как: доза реагентов, выбор реагента и пары коагулянт – флокулянт, величина рН.

К жидким отходам производства относятся отработанные щелока, которые на предприятиях ЦБК подвергаются упариванию или сушке с получением технических лигносульфонатов, рынок сбыта которых ниже объемов их образования.

Вовлекать отходы в ресурсные и энергетические циклы с использованием способов рекуперации энергии и консервации углерода является актуальной задачей.

Проведен анализ НТИ по получению углеродных сорбентов из биомассы отходов, обоснована возможность переработки упаренных щелоков с получением углеродных сорбентов.

Во второй главе описаны объекты, методы и методики проведения исследований по очистке промывных сточных вод и утилизации упаренных щелоков (жидких лигносульфонатов). В таблице 1 представлены основные характеристики и состав объектов исследования - жидких отходов производства целлюлозы: промывных сточных вод, отработанных щелоков и упаренных щелоков, основным компонентом которых являются лигносульфонаты.

Таблица 1 – Характеристика объектов исследования

| Показатели | Промывные сточные воды | Отработанные щелока | Упаренные щелока | |
|--|------------------------|---------------------|---|---------------------|
| | | | Показатели | Значения показателя |
| рН, ед.рН | 7,5±0,2 | 5,1±0,2 | Массовая доля сухих веществ, % | 50,28±2 |
| ХПК, мгО ₂ /дм ³ | 2500±200 | 156550±1000 | Вязкость условная, сП | 103±7 |
| БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³ | 1000±200 | 7570±500 | Массовая доля редуцирующих веществ к массе сухих веществ, % | 5,6±1,5 |
| Взвешенные вещества, мг/дм ³ | 750±50 | 11712±500 | | |
| Лигносульфоновые кислоты, мг/дм ³ | 350±50 | 5500±350 | Плотность, кг/м ³ | 1277±150 |

ЛС представляют собой сложные высокомолекулярные соединения ароматической природы, основной структурной единицей которых является фенилпропановое звено (рисунок 1), соединенный с сульфогруппой. На элементном анализаторе определен состав ЖЛС и рассчитана брутто-формула в пересчете на сухое вещество: C₁₀H₁₃O₅S.

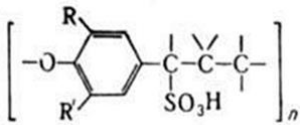


Рисунок 1 – Общая формула лигносульфонатов

В третьей главе представлены результаты исследований процессов очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов и серосодержащих соединений методами коагуляции, флокуляции, реагентной напорной флотации.

Растворы лигносульфонатов представляют собой сложные коллоидные системы, устойчивость которых определяется значением электрокинетического потенциала (ζ -потенциала). Коллоидная система характеризуется отрицательным зарядом потенциалообразующего иона ($[L-SO_3]^-$), противоионами могут являться H^+ , Na^+ , NH_4^+ . В работе исследована зависимость ζ -потенциала исследуемых промывных вод от величины pH (рисунок 2).

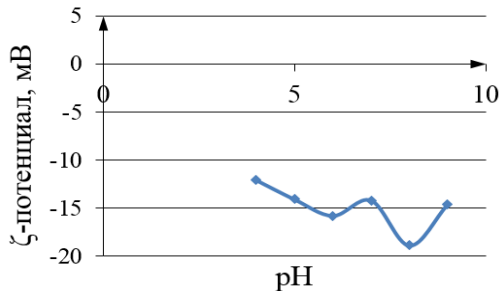


Рисунок 2 – Зависимость ζ -потенциала от pH среды

Установлено, что величина $|\zeta\text{-потенциала}|$ минимальна при pH=7 и pH = 9, что определило условия проведения процесса коагуляции промывных сточных вод. Для очистки сточных вод от лигносульфонатов и серосодержащих соединений в качестве коагулянтов были выбраны сульфат железа (II) (железный купорос), хлорид железа (III) и сульфат железа (III), т.к. они проявляют не только высокую коагулирующую активность, но и способны связывать

сульфид- и гидросульфид-ионы в труднорастворимые сульфиды железа ($HS^- + Fe^{2+} = FeS + H^+$, $3HS^- + 2Fe^{3+} = 2FeS + S + 3H^+$, $3HS^- + 2Fe^{3+} = Fe_2S_3 + 3H^+$). Доказано, что наиболее эффективно процесс очистки по показателям цветности, ХПК, содержанию сульфид-ионов и запаху протекает в присутствии железного купороса, оптимальная доза которого по иону Fe (II) составляет 250-300 мг/дм³ или 1,25 - 1,5 г/дм³ по товарному продукту ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

Для повышения скорости осаждения образующихся хлопьев в технологии водоочистки используют флокулянты. При оптимальных дозах коагулянтов исследовалось влияние природы и марки флокулянта на эффективность очистки промывных сточных вод. В работе проведены исследования коагуляционно-флокуляционной очистки с использованием флокулянтов марки «Праестол» с различной ионогенной способностью: катионный - «Праестол-810», анионный «Праестол-2530» и неионогенный «Праестол-2500», а также флокулянты российского производства серии «РусФлок»: «РусФлок - 504» и «РусФлок - 578», отличающиеся молярной массой и зарядом.

Результаты исследований представлены на рисунке 3 и в таблице 2.

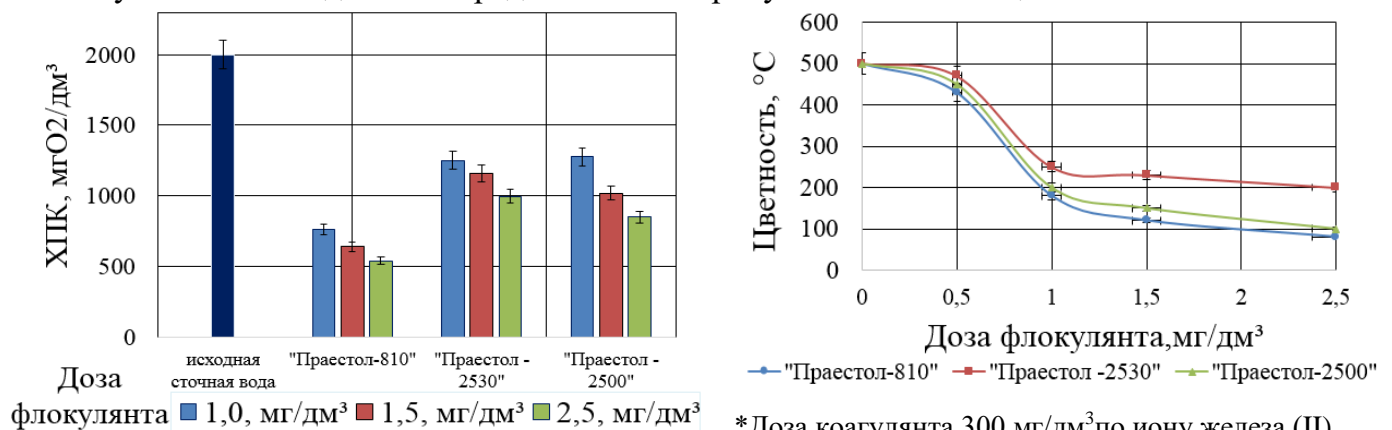


Рисунок 3 – Выбор флокулянта серии «Праестол» для очистки промывных сточных вод

* Доза коагулянта 300 мг/дм³ по иону железа (II)

Таблица 2 – Эффективности очистки воды при использовании марки флокулянта серии «РусФлок» при оптимальной дозе коагулянта железного купороса

| № | Доза реагента мг/дм ³ по флокулянту | рН | Оценка хлопьеобразования, баллы | Показатели качества очищенных промывных сточных вод | | | | |
|-----------------------------------|--|-----|---------------------------------|---|------|--------------|---------------|--------------------------------------|
| | | | | ХПК | | Запах*, балл | Цветность, °Ц | НС ⁻ , мг/дм ³ |
| мгО ₂ /дм ³ | Э, % | | | | | | | |
| 1 | - | 8,0 | отс. | 2500 | отс. | 5 | 500 | 25,0 |
| 2 | 1,0 | 8,5 | 3 | 850 | 66 | 3 | 250 | 19,6 |
| 3 | 2,5 | 8,5 | 4 | 625 | 75 | 2 | 50 | 13,5 |
| 4 | 5,0 | 8,5 | 3 | 650 | 74 | 0 | 250 | 8,5 |
| 5 | 7,5 | 8,5 | 3 | 650 | 74 | 0 | 120 | 4,9 |

*запах оценивали по пятибалльной шкале:0-запах отсутствует, 5- резкий запах сероводорода

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности очистки воды (по цветности более 80%, по ХПК - 75 %, по гидросульфид-иону – 80%) с использованием коагуляционно-флокуляционного метода, при этом дозы реагентов составляют по железному купоросу – 250-300 мг/дм³ и по флокулянтам катионного типа марок «Праестол-810» и «РусФлок-504 1,5 мг/дм³ и 2,5 мг/дм³ соответственно. С учетом объема образования промывных вод и стоимости реагентов целесообразно создание условий для снижения доз реагентов.

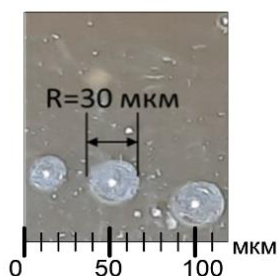


Рисунок 4 – Оптимальный размер пузырька воздуха

ЛС обладают высокой поверхностной активностью, что позволило полагать о возможности применения для очистки воды от этих соединений методов флотации. С целью повышения экономической эффективности очистки промывных сточных вод от ЛС, снижения дозы реагентов, исследованы процессы очистки воды реагентной напорной флотацией. Эксперименты проводили на модельной лабораторной установке, исследовалось влияние размера

пузырьков воздуха и скорости подачи водо-воздушной смеси на степень очистки воды от

ЛС. Размер флотируемого пузырька определяли с помощью цифрового USB-микроскопа. Установлено, что наибольшая эффективность очистки достигалась при скорости подачи водо-воздушной смеси во флотатор 0,23 см³/см²·мин, при этом размер флотируемого пузырька составлял 30 мкм (рисунок 4).

Исследовалось влияние дозы коагулянтов и продолжительности процесса на эффективность очистки воды по показателю ХПК. Кинетические кривые очистки промывных сточных вод реагентной напорной флотации представлены на рисунке 5.

Сравнительный анализ результатов экспериментов по коагуляционно-флокуляционной

и флотационной очистке промывных вод от лигносульфонатов показал преимущества флотационной очистки, которая позволяет сократить продолжительность очистки с 30 мин

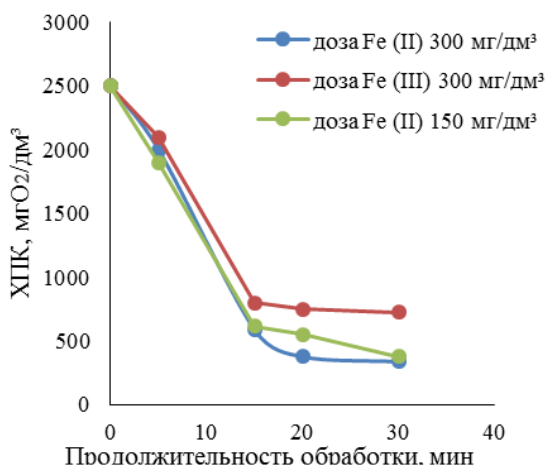


Рисунок 5 – Эффективность очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов методом напорной флотации

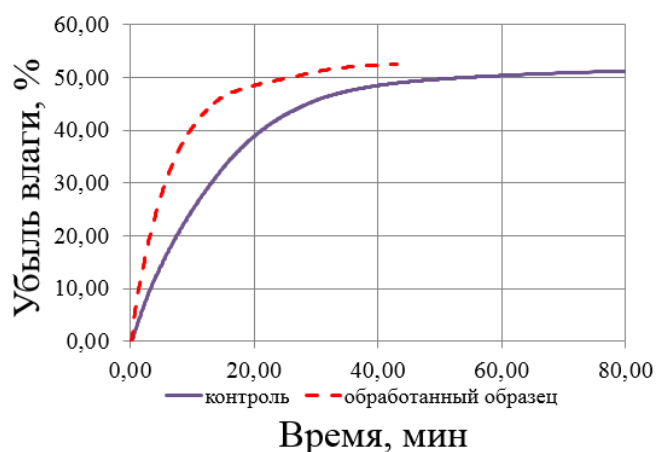


Рисунок 6 – Кинетические кривые сушки образцов жидких лигносульфонатов

исследования процессов сушки упаренных щелоков в присутствии реагентов: NaOH, KOH и CaO. Доказано, что наибольшее повышение скорости сушки наблюдается в присутствии KOH. На рисунке 6 представлены кинетические кривые сушки. Установлено, что в присутствии гидроксида калия при дозе реагента 8-10 г/дм³, pH=7,5 скорость сушки увеличивается в 2 раза.

Известно, что KOH используется в качестве активатора при получении углеродных сорбентов. Проведены исследования по термохимической переработке упаренных щелоков в присутствии гидроксида калия. Полагалось, что при термообработке будут протекать процессы пиролитической деструкции ЛС, и затем, в присутствии воды и гидроксида калия будет происходить формирование пористой структуры сорбента.

С целью обоснования температурного режима процесса термохимического пиролиза жидких лигносульфонатов (ЖЛС) проведен термический анализ образца жидкого лигносульфоната (упаренного щелока с влажностью 51%) и образца, представляющего смесь ЖЛС и твердого гидроксида калия при массовом соотношении KOH:ЖЛС равном 1:10 в среде аргона при скорости нагрева 10 °/мин методами термогравиметрии (ТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые ТГ и ДСК представлены на рисунке 7. На основе результатов термического анализа образцов и обзора научно-технической информации для обоснования параметров проведения процесса термохимического пиролиза ЖЛС в присутствии гидроксида калия были выбраны следующие варианты проведения исследований по утилизации ЖЛС: скорость нагрева - 10 °С/мин, температура пиролиза 600 - 800 °С.

Углеродные сорбенты получали термохимическим пиролизом следующим образом: образцы ЖЛС смешивали в определенном соотношении с порошкообразным гидроксидом калия, подвергали гранулированию методом окатывания, затем подвергали термолизу в инертной среде при заданных условиях. Полученные термообработанные образцы охлаждали, отмывали водой до нейтральной реакции среды, сушили при T=105°С до постоянной массы.

Исследовано влияние температуры и соотношения KOH:ЖЛС на выход сорбента и формирование пористой структуры и сорбционных свойств (таблица 3).

до 15, снизить дозы коагулянта в 2 раза (с 300 мг/дм³ до 150 мг/дм³).

В четвертой главе представлены результаты исследований по переработке упаренных щелоков с получением углеродных сорбентов методом термохимического пиролиза. Предварительные эксперименты показали, что в процессе термообработки упаренных щелоков происходит их карамелизация, что значительно увеличивает длительность сушки и термообработки. Для снижения степени карамелизации проведены

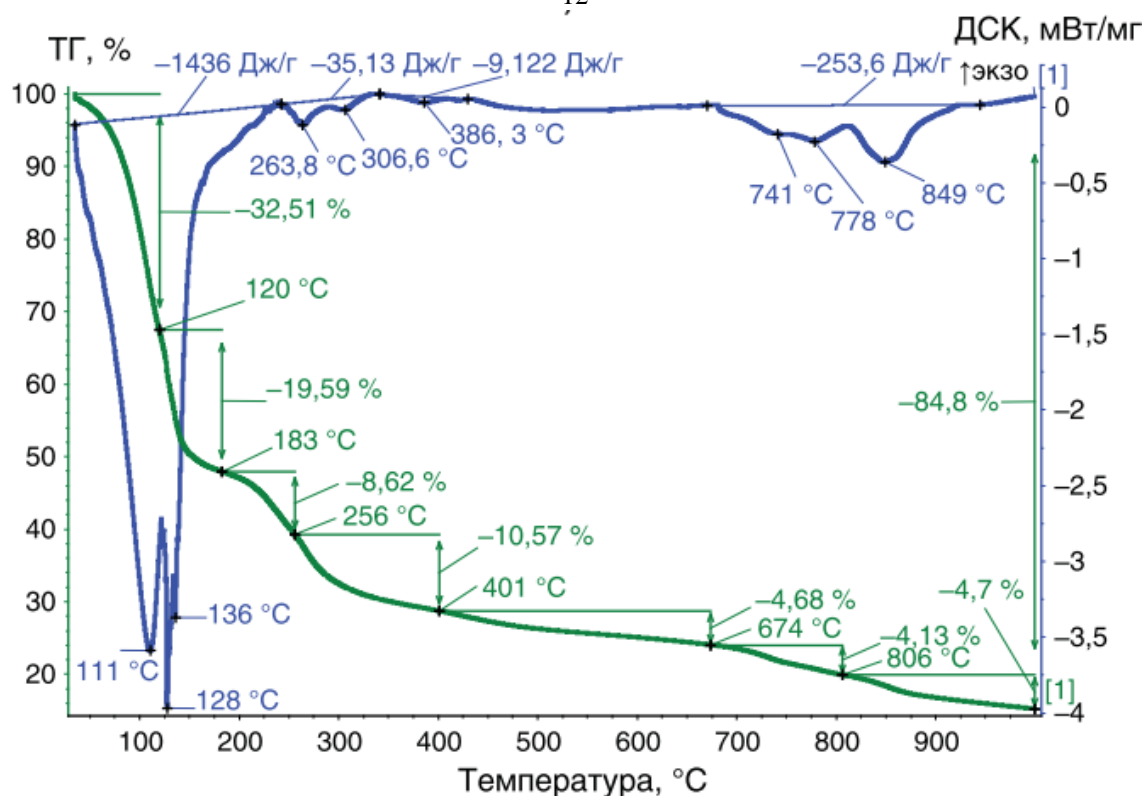


Рисунок 7 – Кривые ТГ и ДСК образца ЖЛС

Таблица 3 – Характеристика сорбционной активности образцов углеродных сорбентов

| Образец | Массовое соотношение ЖЛС: КОН | рН водной вытяжки | Выход сорбента, % | Суммарная пористость по влагоемкости, г/см ³ | Сорбционная активность по МГ**, мг/г | Сорбционная активность по йоду, мг/г |
|------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| T = 600 °C | | | | | | |
| УСЛ-1* | 20:1 | 8,90 | 76 | 0,1 | 12,5 | 381 |
| УСЛ-2 | 10:1 | 8,20 | 69 | 0,35 | 32,5 | 508 |
| УСЛ-3 | 5:1 | 8,00 | 68 | 0,45 | 70,0 | 508 |
| T = 800 °C | | | | | | |
| УСЛ-4 | 0 | 5,9 | 79 | 0,3 | 80 | 520 |
| УСЛ-5 | 20:1 | 8,10 | 60 | 0,75 | 120 | 630 |
| УСЛ-6 | 10:1 | 7,80 | 71 | 0,82 | 255 | 1079,5 |
| T=800° C | | | | | | |
| БАУ | Активатор – водяной пар | | | | 160 - 180 | 800-900 |

*УСЛ - углеродный сорбент на основе лигносульфонатов, **МГ-краситель – метиленовый голубой

Установлено, что при термохимическом пиролизе ЖЛС процесс формирования микропористой структуры углеродного сорбента протекает при температуре 800 °C при соотношении ЖЛС:КОН 10:1.

Наибольшей сорбционной активностью характеризуется образец УСЛ-6, полученный, при температуре - 800 °C. Для образцов УСЛ-6 и УСЛ-4 (без добавления КОН) определены параметры пористой структуры (таблица 4).

Таблица 4 – Параметры пористой структуры образцов углеродных сорбентов из лигносульфоната

| Параметр | Ед. измерения | УСЛ-4 | УСЛ-6 | БАУ |
|---|--------------------|-------|-------|------|
| Площадь поверхности | | | | |
| Удельная поверхность по БЭТ | м ² /г | 138,2 | 671,8 | 520 |
| Поверхность микропор по методу Дубинина-Радушкевича | м ² /г | 189,1 | 775,5 | 367 |
| Объем пор | | | | |
| Предельный объем адсорбционного пространства | см ³ /г | 0,1 | 0,33 | 0,30 |
| Объем мезопор | см ³ /г | 0,03 | 0,05 | 0,06 |
| Объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича | см ³ /г | 0,058 | 0,28 | 0,22 |
| Размер пор | | | | |
| Средний радиус пор | нм | 1,26 | 0,99 | 0,7 |
| Полуширина пор по методу Дубинина-Радушкевича | нм | 0,92 | 0,81 | 0,60 |

Образец УСЛ-6 характеризуется развитой однородной микропористой структурой, представленной в основном микропорами, размер которых составляет 0,81 нм, что объясняется эффектом интеркалирования гидроксида калия и продуктов его деструкции в структуру формирующегося углеродного каркаса. Свойства полученного образца сопоставимы с промышленным древесным АУ марки БАУ, используемым для очистки сточных вод. При пиролизе ЖЛС не происходит формирования пористой структуры.

Получена опытная партия УСЛ-6 и исследована возможность его использования для доочистки сточных вод от лигносульфонатов. Для сравнения испытывали также АУ марок БАУ и АГ-3, широко используемые в водоочистке. Установлена зависимость сорбционной емкости сорбента по лигносульфонатам от размера микропор (таблица 5).

Таблица 5 – Параметры пористой структуры

| Марка АУ | Объем микропор, см ³ /г | Объем мезопор, см ³ /г | Полуширина микропоры, нм | Сорбционная емкость, мг/г |
|----------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| УСЛ | 0,28 | 0,05 | 0,81 | 28,43 |
| АГ-3 | 0,25 | 0,12 | 0,70 | 47,17 |
| БАУ | 0,22 | 0,08 | 0,58 | 34,72 |

Показано, что полученные сорбенты могут быть использованы для доочистки сточных вод от лигносульфонатов.

В пятой главе описаны технические решения по разработке локальной очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов, взвешенных веществ и серосодержащих соединений.

В качестве основного аппарата предлагается использовать радиальный многосекционный флотофильтр напорного типа, в котором вода последовательно циркулирует по секциям, и происходит очистка промывных сточных вод методами коагуляции, реагентной напорной флотации, фильтрации через песчаную загрузку и сорбции. В качестве сорбента предполагается использовать сорбент, полученный термохимическим пиролизом. В работе представлены технологические расчеты аппарата. Производительность выбрана исходя из данных по объему образования промывных

сточных вод производства целлюлозы одного из предприятий Пермского края (таблица 6). Исходные данные для расчета: производительность – 70 м³/час; эффективность очистки составляет 90 %.

Таблица 6 – Технологические параметры флотационного фильтра

| Объем сточных вод, м ³ /час | Размеры флотационного фильтра | | | Площадь одной секции, м ² | Время очистки в одной секции, мин |
|--|-------------------------------|------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| | Высота, м | Диаметр, м | Площадь, м ² | | |
| 70 | 2,5 | 3,7 | 5,36 | 1,2 | 10 |

Разработанная технология очистки обеспечивает возможность возврата очищенных промывных сточных вод в технологический цикл и, соответственно, снижает негативное воздействие на объекты гидросферы. Рассчитан материальный баланс (таблица 7) для тех компонентов, которые подвергаются очистке.

Анализ результатов материального баланса показал, что предложенная схема обеспечивает очистку промывных сточных вод до нормативов, предъявляемых к сточным водам, направляемым на биологические очистные сооружения.

Таблица 7 – Результаты расчётов материального баланса очистки промывных сточных вод по разработанной технологии

| Наименование загрязняющего вещества | Сброс загрязняющего вещества, г/ч /% | | | Сокращение сброса на общезаводские очистные сооружения, г/ч |
|--|---|------------|-----------|---|
| | на входе | поглощено | на выходе | |
| ХПК | 175 000 | 157 500/89 | 17 500 | 157 500 |
| Взвешенные вещества | 52 500 | 47246/89 | 5 250 | 47246 |
| Лигносulфоновые кислоты | 24 500 | 22050/90 | 2 450 | 22050 |
| Суммарное содержание H ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻ | 1 400 | 1260/90 | 140 | 1260 |

В главе представлена разработанная функциональная модель и материальный баланс процесса из упаренных щелоков методом термохимического пиролиза в присутствии гидроксида калия (рисунок 8).

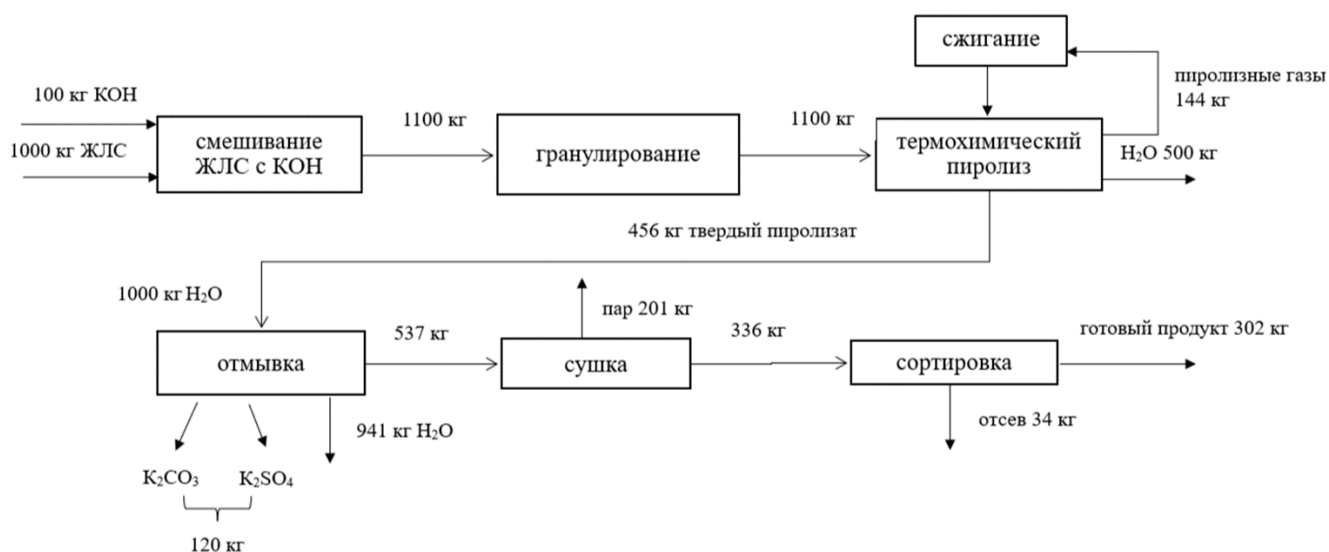


Рисунок 8 – Функциональная модель и материальный баланс процесса производства углеродного сорбента из лигнинсодержащих отходов методом термохимического пиролиза в присутствии гидроксида калия

На основании проведенного патентного поиска и научно-технической информации термическая деструкция упаренного щелока может проходить в термической печи циклонного типа для переработки пастообразных отходов, обогреваемой газами, образующиеся при сжигании пиролизных газов.

В технологии получения УСЛ предусмотрен блок очистки и декарбонизации образующихся дымовых газов с использованием абсорбционных и адсорбционных методов очистки. В качестве абсорбента предлагается использовать раствор, содержащий гидроксид калия, который образуется при отмывке УСЛ.

Анализ полученных данных показал, что при внедрении разработанной схемы очистки промывных сточных вод концентрация загрязняющих веществ снижается в 10 раз. Проведенные расчеты технико-экономических показателей разработанной технологии локальной очистки промывных сточных вод для предприятия Пермского края производительностью 70 м³/час показали, что капитальные затраты составят - 8 873 920 руб., эксплуатационные - 7 804 538,4 руб./мес.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследование анализа условий образования промывных сточных вод и жидких отходов – сульфитных и упаренных щелоков, образующихся при получении целлюлозы сульфитным методом, и результатов мониторинга водного объекта в зоне воздействия целлюлозно-бумажного предприятия, показало необходимость совершенствования системы обращения со сточными водами и создание локальной технологии их очистки. На основании обзора научно-технической информации по исследуемой проблеме установлены эффективные экологические и технологические методы очистки и обезвреживания жидких отходов ЦБК: 1) очистка сточных вод методами коагуляции, флокуляции, напорной флотации, сорбции; 2) обезвреживание упаренных щелоков методом термохимической деструкции с получением углеродных материалов.

2. Проведенные исследования очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов, гидросульфид-ионов коагуляционно-флокуляционными методами позволили обосновать пару коагулянт-флокулянт для эффективной очистки промывных вод и оптимальные условия проведения процесса: коагулянт- железный купорос, катионные флокулянты серии «РусФлок-504» или «Праестол-810», рН = 8,7-9,0; доза коагулянта – 250-300 мг/дм³ по иону железа (II), доза флокулянта – 1,5-2,5 мг/дм³; время отстаивания взвешенных веществ 30 мин.

3. Установлены факторы, влияющие на эффективность очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов методом напорной флотации и условия проведения процесса: рН=9, размер пузырька воздуха не более 30 мкм, доза коагулянта 150 мг/дм³, длительность обработки - 15 мин. Сравнительный анализ применения коагуляционных методов и реагентной напорной флотации для очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов показал, что проведение процесса в установленном режиме позволяет в два раза снизить дозы реагентов.

4. Разработан способ получения углеродного сорбента на основе ЖЛС в присутствии активатора - гидроксида калия: соотношение ЖЛС:КОН = 10:1, температура пиролиза 800 °С, время контакта - 60 минут. При этом выход углеродного сорбента составляет 29 %. Углеродный сорбент по основным характеристикам не уступает промышленным образцам

АУ, полученным из растительного сырья. Установлена сорбционная активность образцов по отношению к лигносульфонатам, в зависимости от исходной концентрации 50-100 мг/дм³ сорбционная емкость составляет 40-50 мг/г.

5. Разработан способ локальной очистки промывных сточных вод производства сульфитной целлюлозы с возвратом очищенной воды в технологический цикл, заключающийся в обработке промывных вод методом реагентной напорной флотации и адсорбции на углеродных сорбентах, полученных на основе ЖЛС, во флотофильте. Проведена технико-экологическая оценка разработанного способа.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Основные публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях:

1. Выбор реагентов для локальной очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства / Глушанкова И.С., **Михайлова А.М.**, Жуланова А.Е. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2020. – № 2. – С. 9-15.

2. **Ардуанова А.М.** Выбор коагулянтов и флокулянтов для локальной очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства / **Ардуанова А.М.**, Глушанкова И.С. // Водоснабжение и санитарная техника. – 2022. – № 5. – С.14 - 20 (Chemical Abstracts).

3. **Ардуанова А.М.** Разработка способа локальной очистки сточных вод от лигносульфонатов методом напорной флотации / **Ардуанова А.М.**, Глушанкова И.С. // Экология и промышленность России. – 2023. – №7. – С. 18 - 23 (Scopus, GeoRef).

4. **Ардуанова А.М.** Разработка способа получения углеродных сорбентов термохимическим пиролизом жидких отходов производства целлюлозы / **Ардуанова А.М.**, Глушанкова И.С. // Водоснабжение и санитарная техника. – 2024. – № 8. – С. 13-20 (Chemical Abstracts).

Прочие работы по теме диссертации:

5. Стратегия обращения с отходами целлюлозно-бумажного производства / Глушанкова И.С., Миков А.Г., Жуланова А.Е., **Ардуанова А.М.** // Безопасность в техносфере. – 2020. – №3. – С. 26 - 32.

6. **Ардуанова А.М.** Получение сорбционных материалов из лигнинсодержащих отходов для очистки сточных вод / **Ардуанова А.М.** // Актуальные проблемы наук о Земле: использование природных ресурсов и сохранение окружающей среды : сб. материалов V Междунар. науч.-практ. конф., г. Брест, 27–29 сент. 2021 г. В 2 ч. Ч. 2 / Брест: БрГУ им. А. С. Пушкина, 2021. – С. 64-66.

7. **Ардуанова А.М.** Применение метода реагентной напорной флотации для очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства / Ардуанова А.М., Жуланова А.Е., Глушанкова И.С. // Инновационные научные исследования: теория, методология, тенденции развития : сб. ст. по материалам V Междунар. науч.-практ. конф. [г. Уфа], 23 февр. 2021 г. –Уфа: Изд. НИЦ Вестник науки, 2021. – С. 139-143.