

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи

АРДУАНОВА АННА МИХАЙЛОВНА

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

1.5.15. Экология

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Глушанкова Ирина Самуиловна

Пермь – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СУЛЬФИТНЫМ СПОСОБОМ НА ОБЪЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	14
1.1. Анализ условий образования жидких отходов производства целлюлозы сульфитным способом.....	14
1.2. Анализ технологии очистки сточных вод предприятий по производству целлюлозы .....	24
1.4. Анализ научно-технической информации по способам очистки сточных вод от лигносульфонатов.....	32
1.5. Анализ научно-технической информации по способам переработки лигнинсодержащих отходов .....	38
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	45
2. 1. Методики определения химического состава промывных сточных вод .....	45
2.2.1. Методика проведения исследований пробного коагулирования промывных сточных вод.....	47
2.2.2. Методика проведения исследований по флокуляционной очистке промывных сточных вод.....	48
2.2.3. Методика проведения исследований по коагуляционно- флокуляционной очистке промывных сточных вод .....	48
2.2.4. Методика проведения процесса очистки промывных сточных вод методом напорной флотации.....	49
2.3. Методики получения углеродных сорбентов на основе упаренных щелоков.....	50
2.3.1. Методика проведения процессов сушки упаренных щелоков .....	50

2.3.2. Методика проведения термического анализа процессов деструкции и пиролиза лигносульфонатов.....	51
2.3.3. Методика определения физико-химических, сорбционных свойств и параметров пористой структуры полученных образцов углеродных сорбентов .....	53
2.3.4. Определение сорбционной и ионообменной емкости сорбентов....	55
2.4. Характеристика жидких отходов производства целлюлозы сульфитным способом .....	56
<b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ .....</b>	<b>60</b>
3.1. Исследование коагуляционных свойств исследуемых промывных сточных вод .....	60
3.2. Коагуляционная очистка промывных сточных вод от лигносульфонатов, серосодержащих соединений и взвешенных веществ..	62
3.3. Экспериментальное обоснование выбора флокулянта .....	66
3.4. Исследование процессов очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов методом напорной флотации .....	73
3.5. Исследование применения метода реагентной напорной флотации для очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов .....	79
<b>ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УПАРЕННЫХ ЩЕЛОКОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>82</b>
4.1. Термический анализ упаренных щелоков.....	82
4.2. Исследование процессов сушки упаренных щелоков .....	86
4.2.1. Исследование кинетики сушки упаренных щелоков .....	86
4.2.2. Исследование сушки упаренных щелоков в присутствии щелочных реагентов.....	88

4.3. Получение углеродных сорбентов термохимическим пиролизом жидких лигносульфонатов .....	93
4.3.1. Исследование процессов термической деструкции жидких лигносульфонатов в инертной среде в присутствии гидроксида калия....	93
4.3.2. Экспериментальные исследования получения углеродных сорбентов методом термохимического пиролиза .....	98
4.4. Анализ пористой структуры и технических свойств полученных образцов.....	99
4.5. Исследование ионообменных свойств полученных углеродных сорбентов и применение их для очистки промывных сточных вод.....	102
4.6. Исследование возможности применения УСЛ для очистки сточных вод производства целлюлозы .....	103
<b>ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ .....</b>	<b>108</b>
5.1. Разработка технических решений локальной очистки промывных сточных вод.....	108
5.2. Разработка технологической схемы утилизации жидких лигнин содержащих отходов с получением углеродного материала.....	113
5.3. Оценка экологической эффективности разработанной технологии локальной очистки сточных вод производства целлюлозы.....	117
5.4. Технико-экономический анализ разработанных технических решений .....	119
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>121</b>
<b>ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СОКРАЩЕНИЙ, ТЕРМИНОВ .....</b>	<b>123</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>124</b>
<b>Приложение А .....</b>	<b>140</b>

## ВВЕДЕНИЕ

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 ученых, 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, Maryam Gholami, Mohammad 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/дм<sup>3</sup>, 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 термобработке 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-НТ. 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 исследованиями 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/дм<sup>3</sup> по иону металла; доза флокулянта – 0,75 мг/дм<sup>3</sup>; 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.

## ГЛАВА 1. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СУЛЬФИТНЫМ СПОСОБОМ НА ОБЪЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

### 1.1. Анализ условий образования жидких отходов производства целлюлозы сульфитным способом

Одной из ведущих отраслей лесного комплекса является целлюлозно-бумажная промышленность. Основной стадией в производстве бумаги и других полуфабрикатов и продуктов является производство целлюлозы или полуцеллюлозы (небеленая целлюлоза) из древесины хвойных и лиственных пород деревьев.

В таблице 1.1 приведен химический состав древесины наиболее распространенных пород, используемых при производстве целлюлозы.

Таблица 1.1 – Химический состав древесины различных пород

Порода	Содержание химических компонентов					
	Целлюлоза	Лигнин	Гексозаны	Пентозаны	Вещества, экстрагируемые горячей водой	Вещества, экстрагируемые эфиром
Ель	45,2	28,1	12,3	10,3	1,9	2,5
Сосна	50,6	27,5	11,8	10,4	2,3	3,4
Пихта	52,1	29,9	11,0	6,3	3,0	2,1
Лиственница	36,2	28,6	13,5	11,6	20,0	1,4
Осина	43,6	20,1	2,0	26,0	2,3	1,6
Береза	41,0	21,0	3,0	28,0	2,2	1,8
Дуб	37	22,0	2,7	22,6	7,0	0,8

Целлюлозу получают при химической обработке древесного сырья. На процесс получения качественной продукции влияют факторы

технологического процесса и качество подготовки древесного сырья. Процесс сводится к тому, чтобы освободить от других сопровождающих ее в растительной ткани веществ, таких как лигнин, гемицеллюлоза, смолы, жиры, танины и др. при использовании различных способов химической обработки. Процесс получения целлюлозы называют делигнификацией определенного растительного материала, поскольку основным веществом, от которого стремятся освободиться при такой обработке, является лигнин. Технической целлюлозой называют продукт делигнификации [1-5].

Отличие химического состава древесных пород существенно влияет на выход и свойства получаемых из них волокнистых полуфабрикатов.

Первым этапом технологического процесса производства целлюлозы является подготовка древесины, к которой относятся следующие операции:

- распиловка длинномерной древесины на короткомерные балансы;
- окорка древесины в окорочных барабанах или на роторных станках;
- рубка древесины для измельчения ее в щепу на рубительных машинах;
- сортирование щепы для повышения эффективности варки сырья.

Вторым этапом технологического процесса получения целлюлозы является непосредственно варка щепы. Традиционно основными способами получения целлюлозы считаются *сульфатный* и *сульфитный* методы [6-10].

В настоящее время производство сульфитной и бисульфитной целлюлозы осуществляется на 10 крупных предприятиях РФ: ОАО «Выборгская целлюлоза», ОАО «Сясьский ЦБК», АО «Соликамскбумпром», ООО «Прикамский картон» и др.

Рассмотрим более подробно получение целлюлозы сульфитным методом. Существует две основные разновидности сульфитной варки целлюлозы: одноступенчатые и двухступенчатые варки [11]. Классификация методов переработки древесины с получением целлюлозы представлена на рисунке 1.1.

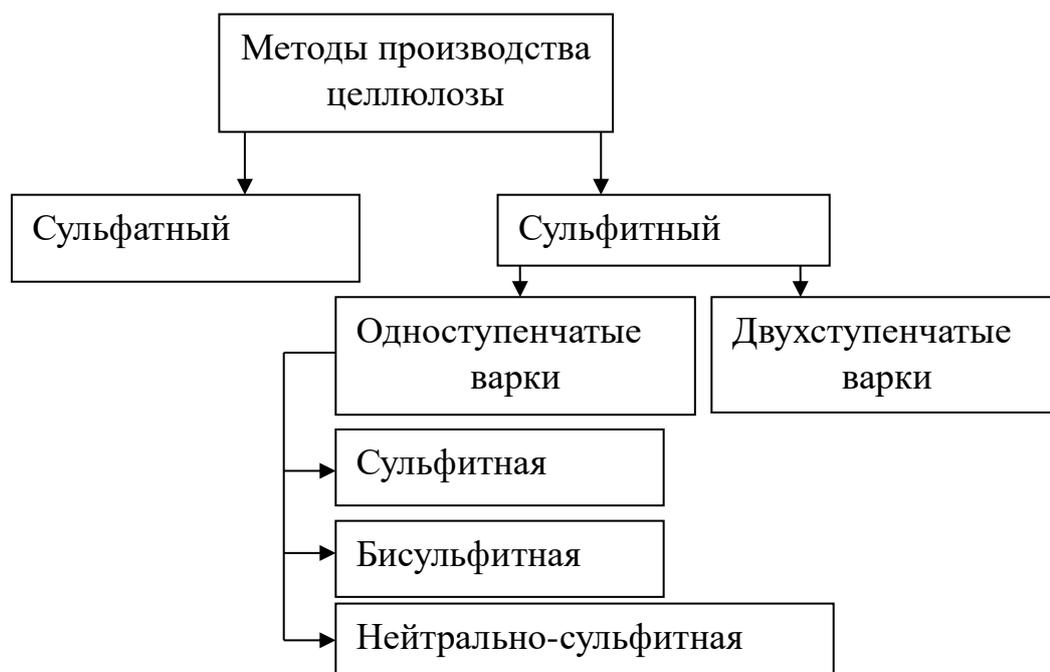


Рисунок 1.1 – Классификация методов переработки древесины

К первой группе относят сульфитный, бисульфитный и нейтрально-сульфитный методы, а ко второй – различные комбинации этих методов. Характеристика одноступенчатых варок целлюлозы представлена в таблице 1.2.

Сульфитный тип варки предназначен для переработки древесины ели, березы, осины. Основным продуктом данного метода является целлюлоза нормального выхода (выход – 45-52%). Для бисульфитного варианта варки подходит древесина всех хвойных и лиственных пород, основной продукт – целлюлоза высокого выхода (55-65%). Для нейтрально-сульфитной варки используется древесина лиственных пород, в результате варки получается полуцеллюлоза (выход – 70-80%) [9]. Сульфитный способ получения целлюлозы основан на том, что древесную щепу варят в присутствии водного раствора сульфита натрия или аммония, который содержит большое количество двуокиси серы.

Данный раствор называют варочной кислотой. Сульфитную целлюлозу варят периодическим и непрерывным способами. Общая схема процесса производства сульфитной целлюлозы показана на рисунке 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристика одноступенчатых варок

Характеристические показатели	Варианты варок		
	Сульфитная	Бисульфитная	Нейтрально-сульфитная
Технологические параметры			
рН варочного раствора	1,2-1,5	3,5-5,0	8,0-10,0
Катион основания варочной кислоты	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> , Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Температура, °С	130-150	160-165	170-180
Химические процессы			
Конденсация лигнина	Существенная	Незначительная	Очень незначительная
Гидролиз перешедших в раствор гемицеллюлоз	Практически полный до моносахаридов	Частичный до олигосахаридов, незначительный до моносахаридов	Сохранение состояния, близкого к исходному, частичная деструкция до олигосахаридов
Окисление углеводов в альдоновые кислоты	Частичное	Значительное	отсутствует
Образование углевод-сульфоновых кислот	Очень незначительное	Незначительное	Значительное

Исходя из рисунка 1.2. производство сульфитной целлюлозы состоит из следующих стадий:

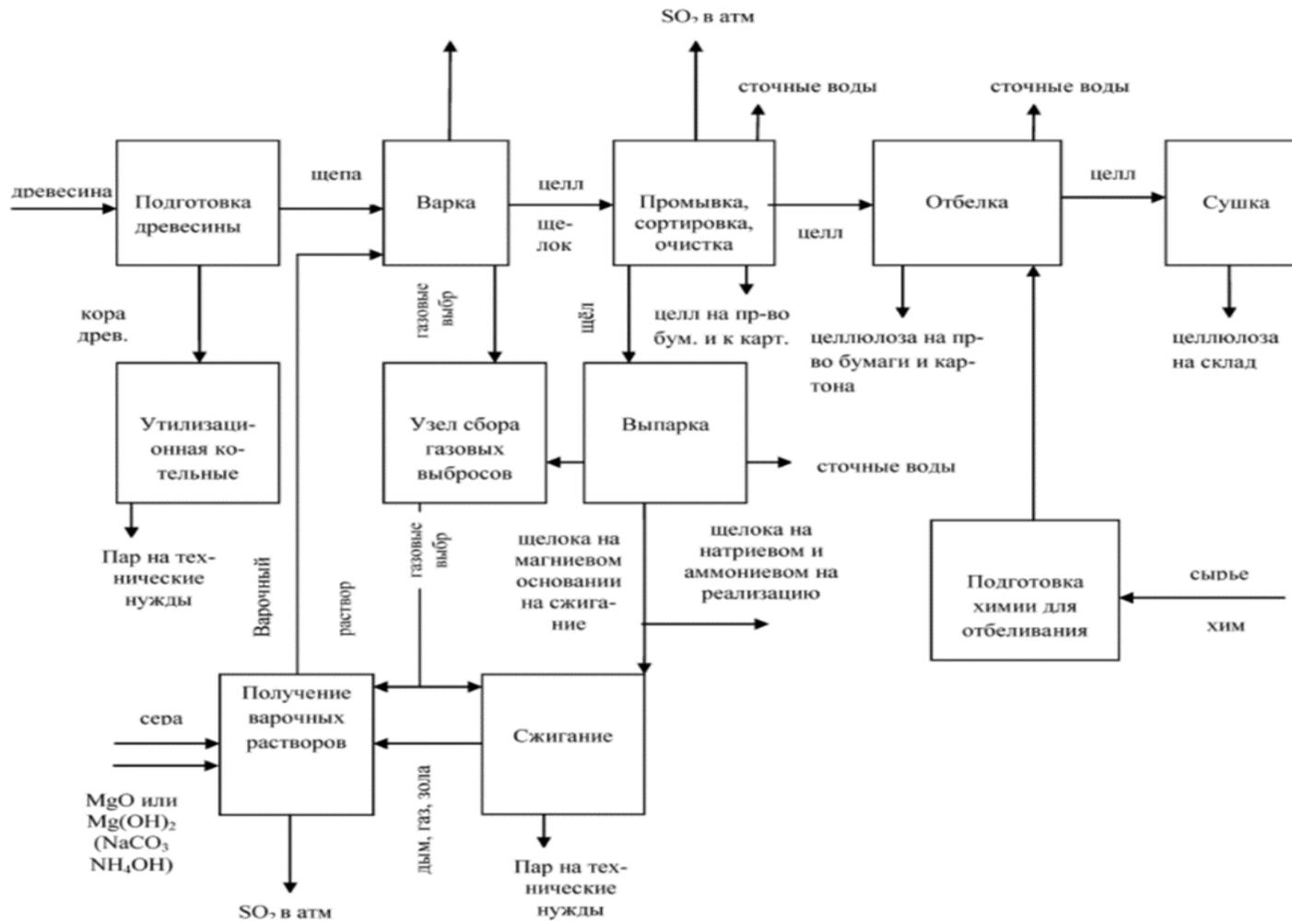


Рисунок 1.2 – Общая схема производства сульфитной целлюлозы

*1. подготовка древесины (выгрузка и хранение, очистка древесины от коры, распиловка и размол);*

Древесина поступает на распиловку на пятипильный слешер, далее на окорку на окорочные барабаны. Окоренный баланс системой скребково-кабельных конвейеров (СКК) подается в производство или на кучевое хранение на зимний период.

Балансы с конвейеров поступают в доокорочно-промывной узел, затем подаются на рубительные машины.

В доокорочно-промывном узле осуществляется мокрая окорка и промывка балансов от остатков коры, луба, песка, грязи. Горячая вода, нагретая в бойлере, подается в загрузочный ссып доокорочного барабана, а на спрыски и на отсечку на выходе из барабана подается холодная вода. Вода, содержащая кору, опил и сколы после барабана по гидрлотку поступает для обезвоживания на водоотделительный барабан, откуда попадает в промышленную канализацию и далее на очистные сооружения. Твердые отходы цепным транспортером короудаления удаляются на временную площадку складирования отходов, а затем перевозятся на короотвал.

Основными загрязняющими веществами в сточных водах доокорочно-промывного узла являются кора и опил.

*2. приготовление варочной кислоты.*

Сырая сульфитная кислота образуется при совместной реакции  $\text{SO}_2$  с одним из растворов: карбонат или оксида кальция, оксида или гидроксида магния, и др.

Сернистый ангидрид получают сжиганием серы и колчедана в печах. Далее, когда температура печи понизится до  $35^\circ\text{C}$ , полученный газ подают в башни для поглощения, в которых изначально находится известковый камень и вместе с тем орошается водой или известковым щелоком.

При сдувании сернистого газа с варочных котлов формируется варочная кислота. Газ из печей, содержащий  $\text{SO}_2$ , также имеет в составе  $\text{SO}_3$ , Se, As,

огарковую пыль и т.п. Очистка газа от этих веществ проходит совместно с охлаждением в печных аппаратах [11].

*3. варка щепы с сульфитной кислотой в котлах под давлением 0,5-1 МПа и температуре 130-150 °С, включая операции по регенерации двуокиси серы и промывка сваренной целлюлозной массы;*

Варочная кислота поступает в котел для варки после того, как в нее загружают щепу из бункера. Условиями для варки является температура до 170 °С и давление до 6 атм. По окончании варки все, что находится в котле проходит стадию выдувки и выливается в ссезу. В сваренной целлюлозной массе количество лигнинсодержащих соединений составляет около 60 % от органических веществ.

Вследствие этого необходимой операцией после варки сульфитным способом, является тщательная промывка целлюлозы [12-16]. При промывке целлюлозы образуется раствор, так называемый слабый щелок, который подвергается упариванию с получением технических жидких лигносульфонатов и промывные сточные воды.

Воды после промывки проходят в общую систему канализации [17,18]. Количество промывных сточных вод составляет 45-60 м<sup>3</sup> на 1 т целлюлозы. При промывке целлюлозы применяют диффузионный способ.

Обычно промывка производится в несколько ступеней с повторным использованием всех промывных вод, кроме последней, которая выпускается в общую систему канализации производства. Щелок из целлюлозы вытесняется и вымывается водой, которая уже была использована для этой цели и обогатилась щелоком. Для вытеснения применяется наиболее загрязненная вода, для первой промывки значительно загрязненная вода, для второй – вода менее загрязненная и т.д., для последней промывки применяют чистую воду, которая вытеснила последние слабые промывные воды. Эта вода используется при следующей варке для предпоследней промывки (рис. 1.3).

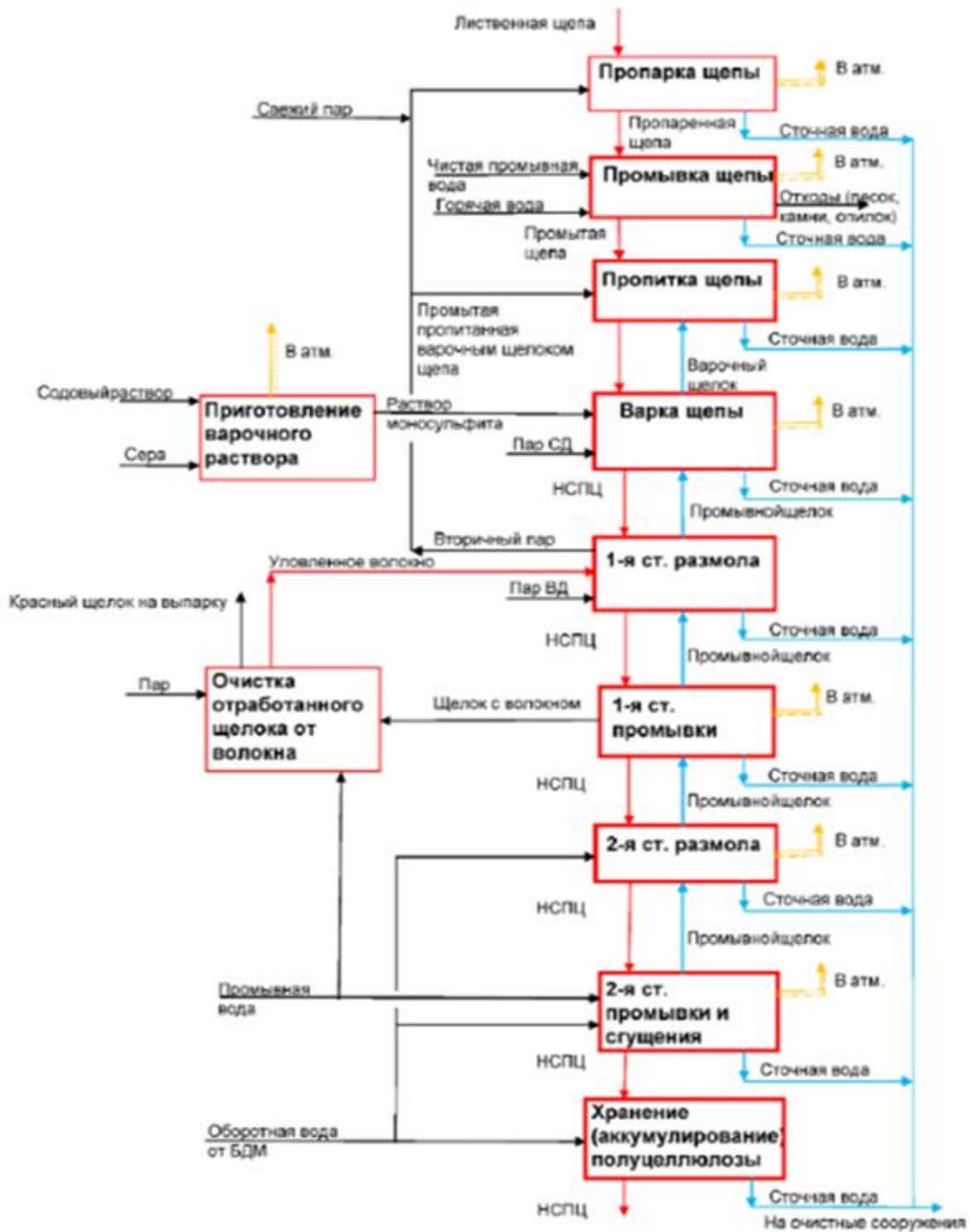


Рисунок 1.3 – Образование сточных вод при промывке сульфитной целлюлозы

Образовавшийся щелок имеет желто-бурый цвет, состоит из минеральных и органических веществ. Характеристика сульфитного щелока на натриевом основании представлена в таблице 1.3. Минеральные вещества представлены сернистым ангидридом, серноокислым калием, а также

небольшим количеством других веществ, например Fe, Cu, Al, органические вещества – лигнином и углеводородом, которые выделяются из древесины. Сброс щелоков на биологические очистные сооружения предприятия создает высокую нагрузку на активный ил и затрудняет процесс очистки [19-24].

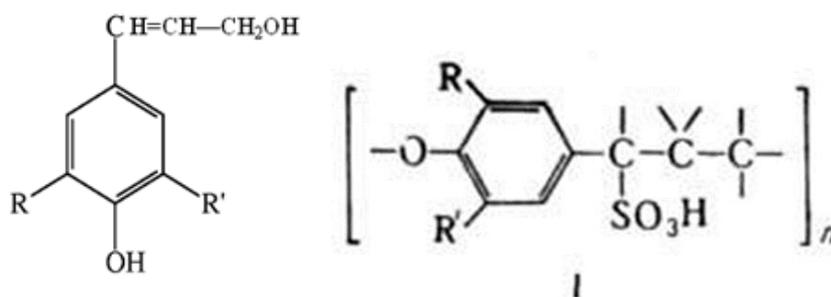
Таблица 1.3 – Характеристика сульфитного щелока

Показатель	Содержание		
	г/дм <sup>3</sup>	%	% в пересчете на сухое вещество
Сухие вещества	71,87	6,93	100,00
Органические вещества	43,39	4,18	60,37
Лигносальфонаты	35,63	3,44	49,58
Зола	30,77	2,97	42,81
Сульфатная зола	39,29	3,79	54,67
Редуцирующие вещества:			
До инверсии	5,29	0,51	7,36
После инверсии	12,55	1,21	17,46
Пентозы (после инверсии)	7,76	0,75	10,79
Лигнин	12,76	1,23	17,75
- OCH <sub>3</sub>	-	-	3,54
- OCH <sub>3</sub> в пересчете на лигносульфонаты	-	-	7,14
Сера в органических соединениях	1,85	0,17	2,58
Натрий:			
Найденный	12,78	1,22	17,80
По расчету	12,57	1,21	17,49
Летучие кислоты в пересчете на CH <sub>3</sub> COOH	6,64	0,62	9,21
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,20	0,12	1,42
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,07	1,45	20,97
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,63	0,35	5,05
CH <sub>3</sub> COONa	9,77	0,82	12,18
S/ OCH <sub>3</sub> -	-	-	0,71

Наибольшую проблему для предприятия представляет сброс в систему канализации и дальнейшее поступление на очистные сооружения лигносульфонатов, т.к. при изготовлении 1 т целлюлозы при переработке щепы березы в сульфитные щелока и промывные воды поступает до 1 т лигносульфонатов и продуктов термической деструкции древесины (гексозаны, пентозаны). Если производство вырабатывает 100 т целлюлозы в сутки, это приводит к тому, что в водный объект ежедневно сбрасывается 80-120 т (по сухому веществу) загрязняющих веществ, из этого количества органические вещества составляют 56-96 т, минеральные – 14-24 т. В составе этих загрязнений находится 9-10 т серы, 55-60 т лигнина и 18-30 т сахаров [18].

Известно, что лигносульфонаты (ЛС) представляют собой сложные высокомолекулярные соединения ароматической природы, основной структурной единицей которых является фенилпропановое звено (рис. 1.4), соединенный с сульфогруппой.

Отличительной особенностью этих соединений является их высокая биорезистентность, что необходимо учитывать в технологиях очистки сточных вод ЦБП.



$R - H, R' - OCH_3, R = R' - OCH_3, R = R' - H$

Рисунок 1.4 – Общая формула лигносульфонатов

*4. очистка целлюлозной массы от непровара, костры и минеральных загрязнений;*

При варке сульфитным способом образуется целлюлоза, которая имеет в себе различные примеси (сучки, щепу, кору, смолы и т.п.).

Целлюлозную массу перед стадией сортировки подвергают разделению на сепараторе.

5. *отбелка и облагораживание целлюлозы с целью повышения ее белизны и улучшения физико-химических свойств;*

Отбелку целлюлозной массы проводят только тогда, когда необходима беленая целлюлоза.

Облагораживание необходимо только если необходимо получить облагороженные виды целлюлозы, например для химической переработки.

6. *обезвоживание и сушка целлюлозы.*

Сушка целлюлозы происходит при последовательном прохождении ее между нагретыми барабанами [1-10].

## **1.2. Анализ технологии очистки сточных вод предприятий по производству целлюлозы**

В настоящее время сточные воды, образующиеся при промывке целлюлозы на большинстве целлюлозно-бумажных предприятий поступают на общезаводские сооружения [17]. Также периодически на очистные сооружения при аварийных ситуациях сбрасываются и щелока [14].

Рассмотрим традиционную технологию очистки сточных вод на производствах ЦБК на примере одного из предприятий Пермского края.

Потоки сточных вод от отдельных производств смешиваются и подаются на общезаводские сооружения, которые включают в себя стадии механической и биологической очистки сточных вод [20]. Усредненный состав сточных вод, поступающих на очистку, представлен в таблице 1.4.

По самотечному коллектору производственные сточные воды предприятия поступают в здание решеток, где происходит распределение стоков по потокам и очистка от грубодисперсных примесей.

Для очистки от минеральных примесей используются песколовки. Осветленная вода переливается в кольцевой желоб и направляется на

биологическую очистку, которой предшествует подготовка вод в преаэраторе, который состоит из ершового смесителя и двух камер реакции. В ершовый смеситель подается осветленная вода после первичных отстойников, возвратный активный ил из верхнего канала активного ила аэротенка.

Таблица 1.4 – Химический состав сточных вод

Наименование вещества	Значение показателя, мг/дм <sup>3</sup>	Утвержденный норматив допустимого сброса вещества, мг/дм <sup>3</sup>
ХПК	2000-3000	15
БПК <sub>5</sub>	1000-1500	3
Взвешенные вещества	600-800	-
Аммоний-ион	20-25	0,5
Лигносульфоновые кислоты	350-400	1,0
Нефтепродукты	3-5	0,05
Суммарное содержание H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	20-25	3
Нитрат-анион (в пересчете на азот нитратов)	5-7	9
Нитрит-анион (в пересчете на азот нитритов)	0,10-0,15	0,02
СПАВ а/а	2,5-3	0,1
Сульфат-анион	300-350	100
Фенол	0,40-0,55	0,001
Формальдегид	0,10-0,15	0,1
Хлорид-анион	50-60	300

Далее сточные воды через щитовые затворы поступают в аэротенк. В аэротенке функционирует система распределительных каналов, среди которых различают верхний, средний и нижний. После биологической

очистки в аэротенках сточные воды вместе с активным илом через карманы аэротенков поступают в нижний канал иловой смеси и далее по коллектору в распределительную чашу вторичных отстойников [16-17].

После отстаивания во вторичных отстойниках сточные воды сбрасываются в водный объект.

Осадок из первичных отстойников обезвоживается в вакуум-фильтрах и затем перерабатывается в полуфабрикат [19].

Анализ систем водоотведения и очистки сточных вод ряда предприятий целлюлозно-бумажных производств показал, что высокое содержание в смешанном потоке сточных вод ЦБП лигносульфонатов значительно усложняют работу биологических очистных сооружений, а для качественной очистки сточных вод биохимическими методами содержание лигносульфонатов в сточных водах не должно превышать нормативов допустимых сбросов [13-17]. Также наличие в водных объектах этих веществ может привести к ускоренному развитию аэробных бактерий, что приводит к уменьшению содержания кислорода в водном объекте, при этом снижается численность живых организмов или даже полное исчезновение некоторых видов животных [18].

В принципе, используемые в настоящее время традиционные технологии очистки сточных вод ЦБП не могут обеспечить требуемое качество воды. Для снижения воздействия предприятий на водные объекты необходимо использование инновационных подходов и совершенствование систем водоотведения и очистки сточных вод [19-24].

Основным источником поступления биорезистентных примесей в сточные воды целлюлозно-бумажных предприятий являются сточные воды цеха производства целлюлозы, а именно, промывные воды. Одним из перспективных направлений снижения содержания загрязняющих веществ в сточных водах, поступающих на биологическую очистку, является создание локальных очистных сооружений (ЛОС) для очистки промывных вод с возвратом части очищенной воды в технологический процесс.

### **1.3. Экологическая оценка воздействия предприятий целлюлозно-бумажного производства на объекты гидросферы**

В Пермском крае в настоящее время действуют несколько целлюлозно-бумажных предприятий, к наиболее крупным относятся ООО «Прикамский картон» и АО «Соликамскбумпром».

Для оценки воздействия крупных предприятий Пермского края ЦБП на объекты гидросферы проведен анализ данных государственного мониторинга «Пермского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» [25].

На этих предприятиях производят целый ряд продуктов на основе целлюлозы, полученной методом сульфитной варки из лиственных (береза, ООО «Прикамский картон») и хвойных пород (ель, АО «Соликамскбумпром»). Очистка сточных вод осуществляется на биологических очистных сооружениях. Очищенные стоки сбрасываются в реку Кама (ООО «Прикамский картон», АО «Соликамскбумпром»). Пункты контроля за состоянием поверхностных вод Пермского края представлены на рисунке 1.5.

Для оценки качества воды в реках и водоемах их разделяют по загрязненности на несколько классов. Классы основаны на интервалах удельного комбинаторного индекса загрязненности воды (УКИЗВ) в зависимости от количества критических показателей загрязненности (КПЗ).

Значение УКИЗВ поверхностных вод в зоне воздействия предприятий рассчитывается согласно РД 52.24.643-2002 «Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям». Классификация качества воды, проведенная на основе значений УКИЗВ, позволяет разделить поверхностные воды на 5 классов загрязненности воды (рис.1.6).

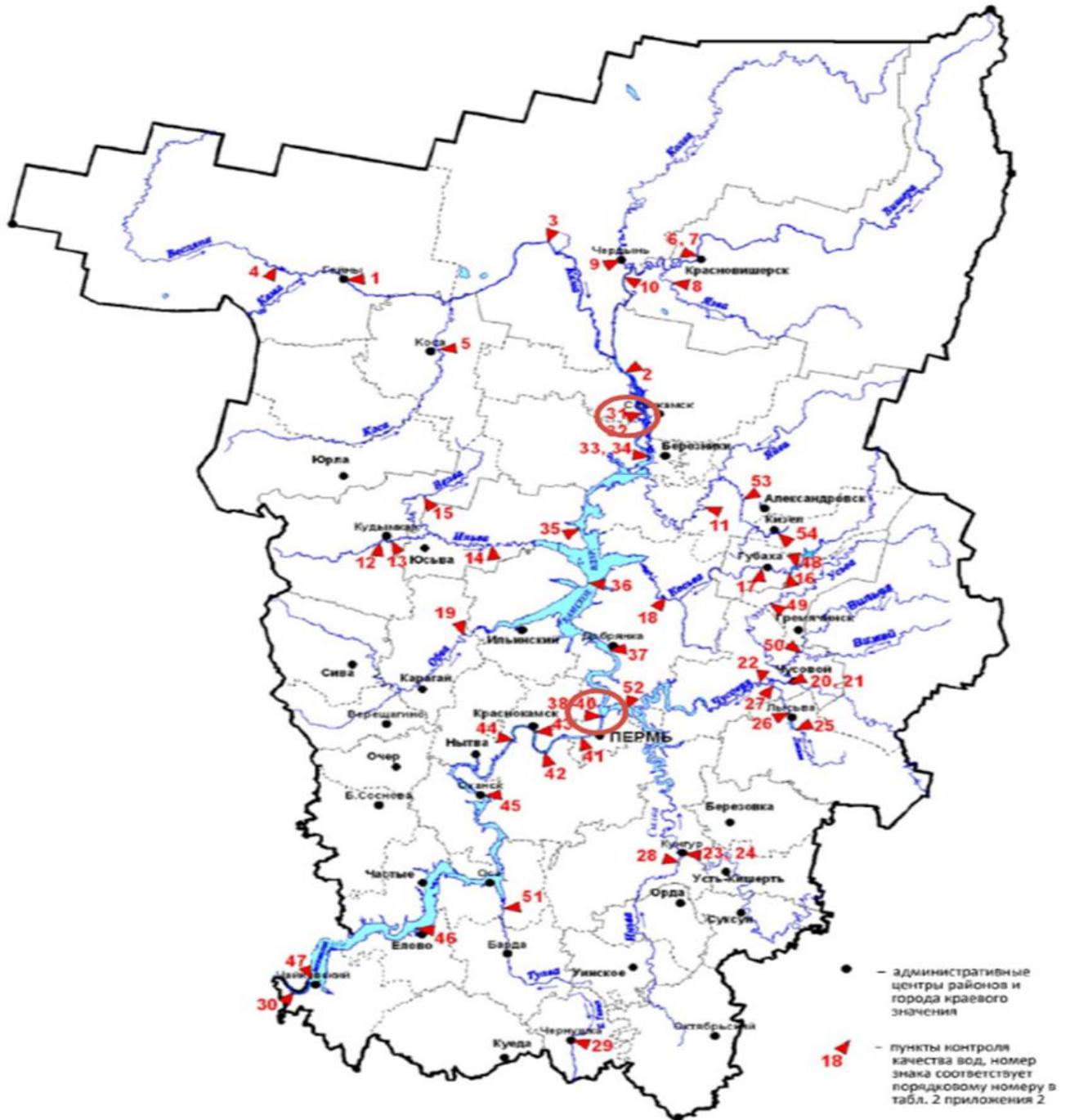


Рисунок 1.5 – Точки контроля за состоянием поверхностных вод Пермского края

Значение УКИЗВ определяется по частоте и кратности превышения ПДК по нескольким показателям и может варьировать в водах различной степени загрязненности от 1 до 16 (для чистой воды 0). Большему значению индекса соответствует худшее качество воды.

Класс и разряд	Характеристика состояния загрязненности воды	Удельный комбинаторный индекс загрязненности воды					
		без учета числа КПЗ	в зависимости от числа учитываемых КПЗ				
			1	2	3	4	5
1-й класс	Условно чистая	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
2-й класс	Слабо загрязненная	(1; 2]	(0,9; 1,8]	(0,8; 1,6]	(0,7; 1,4]	(0,6; 1,2]	(0,5; 1,0]
3-й класс	Загрязненная	(2; 4]	(1,8; 3,6]	(1,6; 3,2]	(1,4; 2,8]	(1,2; 2,4]	(1,0; 2,0]
Разряд «а»	Загрязненная	(2; 3]	(1,8; 2,7]	(1,6; 2,4]	(1,4; 2,1]	(1,2; 1,8]	(1,0; 1,5]
Разряд «б»	Очень загрязненная	(3; 4]	(2,7; 3,6]	(2,4; 3,2]	(2,1; 2,8]	(1,8; 2,4]	(1,5; 2,0]
4-й класс	Грязная	(4; 11]	(3,6; 9,9]	(3,2; 8,8]	(2,8; 7,7]	(2,4; 6,6]	(2,0; 5,5]
Разряд «а»	Грязная	(4; 6]	(3,6; 5,4]	(3,2; 4,8]	(2,8; 4,2]	(2,4; 3,6]	(2,0; 3,0]
Разряд «б»	Грязная	(6; 8]	(5,4; 7,2]	(4,8; 6,4]	(4,2; 5,6]	(3,6; 4,8]	(3,0; 4,0]
Разряд «в»	Очень грязная	(8; 10]	(7,2; 9,0]	(6,4; 8,0]	(5,6; 7,0]	(4,8; 6,0]	(4,0; 5,0]
Разряд «г»	Очень грязная	(8; 11]	(9,0; 9,9]	(8,0; 8,8]	(7,0; 7,7]	(6,0; 6,6]	(5,0; 5,5]
5-й класс	Экстремально грязная	(11; ∞]	(9,9; ∞]	(8,8; ∞]	(7,7; ∞]	(6,6; ∞]	(5,5; ∞]

Рисунок 1.6 – Классификация качества воды по УКИЗВ [26-30]

Анализ результатов мониторинга за последние пять лет (рис. 1.7) показал, что поверхностные воды, в которые отводятся очищенные сточные воды от предприятия ООО «Прикамский картон»:

- в период 2018, 2019, 2021 гг. соответствуют 3-му классу качества воды и разряду «а» – «загрязненная»;
- в период 2020, 2022 гг. – также соответствуют 3-му классу качества воды и разряду «б» - «очень загрязненная».

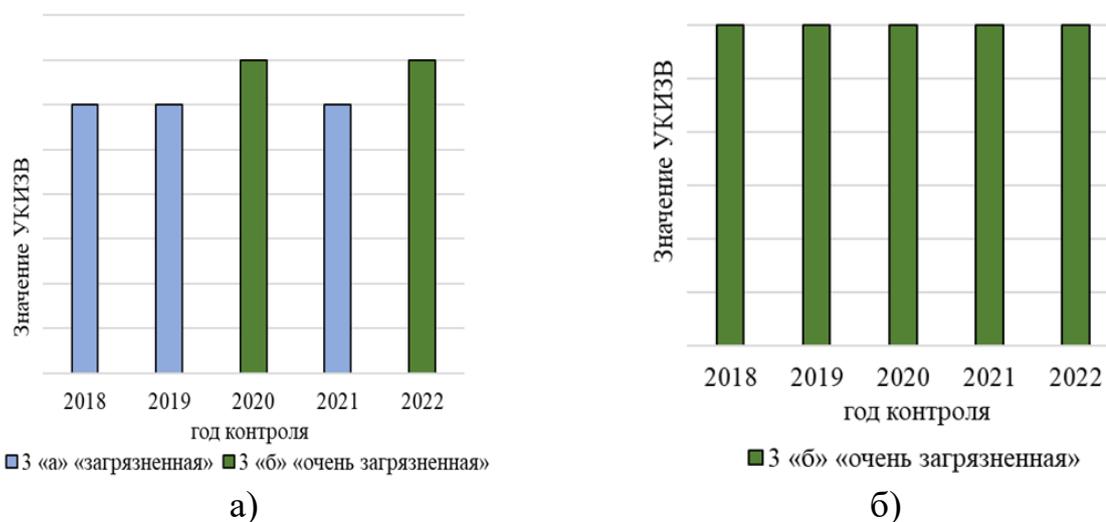
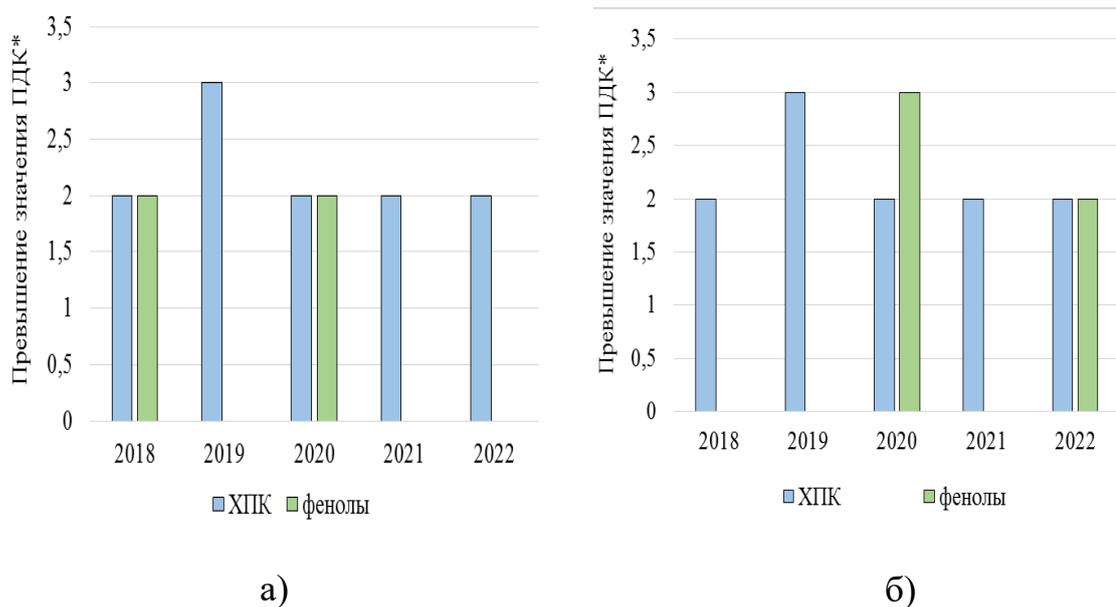


Рисунок 1.7 – Оценка качества воды по значениям УКИЗВ за 2018 – 2022 гг.: а – пункт контроля водного объекта в районе предприятия ООО «Прикамский картон», б - пункт контроля водного объекта в районе предприятия АО «Соликамскбумпром»

В районе сброса очищенных сточных вод АО «Соликамскбумпром» показатели УКИЗВ за все пять лет соответствуют 3-му классу загрязненности воды, разряду «б» - «очень загрязненная».

Согласно докладу «Состояние и охрана окружающей среды Пермского края», контроль водных объектов в зоне воздействия рассматриваемых предприятий показал, что на протяжении 2018-2022 гг. наблюдались превышения значений ПДК<sub>рыб.хоз</sub> по следующим загрязняющим веществам и показателям: трудноокисляемые органические вещества (ХПК) и фенолы (рис. 1.8) [26-30].

Проведенный анализ результатов мониторинга свидетельствует о необходимости модернизации, совершенствования системы обращения с жидкими отходами и сточными водами предприятий целлюлозно-бумажной отрасли.



\*для ХПК в нормативах качества воды (НКВ) значение, т.к. ПДК для трудноокисляемых органических веществ (по ХПК) в пробах поверхностных вод суши не установлено

Рисунок 1.8 – Превышение концентрации загрязняющих веществ за 2018-2022 гг.:

а – пункт контроля водного объекта в районе предприятия ООО «Прикамский картон»,  
б - пункт контроля водного объекта в районе предприятия АО «Соликамскбумпром»

Следует отметить, что в настоящее время значительно ужесточились требования к качеству сбрасываемых в водные объекты очищенных сточных вод. При сбросе сточных вод в поверхностный водоем в пределах населенных пунктов содержание загрязняющих веществ в месте сброса не должно превышать ПДК<sub>рыб.хоз.</sub>

Проведенный анализ эксплуатации очистных сооружений на крупных предприятиях Пермского края позволил разработать основные *концептуальные подходы к обращению с жидкими отходами и сточными водами:*

1. сокращение объема сточных вод в результате проведения организационных и технических мероприятий по снижению потребления технической воды;

2. снижение содержания загрязняющих веществ в сточных водах, поступающих на биологическую очистку, в результате разработки и усовершенствования технологических процессов и создания локальных очистных сооружений (ЛОС) для очистки высоко загрязненных потоков сточных вод с возвратом части очищенной воды в технологический процесс;

3. совершенствование технологии биологической очистки сточных вод;

4. разработка технологий глубокой доочистки биологически очищенных сточных вод с возвратом основной доли очищенной воды в технологический цикл (создание замкнутой системы водоснабжения).

Для обоснованного выбора способов утилизации жидких отходов – промывных вод и отработанных щелоков проведен анализ научно-технической информации и патентный поиск по рассматриваемой проблеме [31].

#### **1.4. Анализ научно-технической информации по способам очистки сточных вод от лигносульфонатов**

С целью выбора технологий локальной очистки сточных вод от лигносульфонатов был проведен анализ научно-технической информации и имеющегося опыта по исследуемой проблеме.

Целлюлозно-бумажное производство обладает рядом особенностей, которые необходимо учитывать при разработке и проектировании систем очистки стоков, к примеру, присутствие в сточных водах волокнистых примесей, которые способны сорбировать на своей поверхности газы и крупные органические молекулы, и, таким образом, усложняя процесс промывки, что приводит к изменению состава волокнистых примесей. Кроме того, сточные воды целлюлозно-бумажных предприятий имеют повышенную температуру стоков (около 30-40°C), что предполагает использование в производстве автономных охлаждающих систем.

Рассмотрим физико-химические основы некоторых методов, используемых для очистки сточных вод от лигносульфонатов.

Установлено, что для очистки сточных вод от лигносульфонатов применяются методы коагуляции, флокуляции, адсорбции [32-56].

**Метод коагуляции.** Под коагуляцией понимают процесс укрупнения коллоидных и взвешенных частиц дисперсной системы, происходящий в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты, под действием введенных в воду электролитов (коагулянтов) [52]. В результате коагуляции происходит изменение свойств системы, таких как ее устойчивость и вязкость. В основе современной теории устойчивости дисперсных систем, развитой в работах Дерягина Б.В., Ландау Л.Д., Фарвея Э., Овербека Дж. Т. (теория ДЛФО), лежит представление о том, что между поверхностями частиц любой природы действуют межмолекулярные силы притяжения и силы отталкивания ионно-электростатической или неэлектростатической природы.

Агрегативную устойчивость коллоидных растворов обуславливает их структура. Благодаря своей большой площади поверхности, коллоидные частицы обладают способностью адсорбировать ионы из воды, в результате чего контактирующие фазы приобретают заряды противоположной полярности, но равные по значению. Это приводит к образованию двойного электрического слоя на поверхности. Ионы, которые тесно связаны с дисперсной твердой фазой, называют определяющими потенциал. Они компенсируются избытком противоионов. Толщина двойного электрического слоя в водных системах не превышает 0,002 мм [40-42,56].

Существует несколько методов коагуляции дисперсных систем (таких как сточные воды), выбор которых зависит от действующих факторов устойчивости систем, а также экономических соображений. Особенностью коагуляционной обработки сточных вод является использование коагулянтов, которые не вызывают повторного загрязнения воды.

В настоящее время в качестве коагулянтов используется широкий спектр соединений, прежде всего соли, легко подвергаемые гидролизу – соли алюминия и железа (II,III).

В воде при введении коагулянтов накапливаются ионы водорода, поэтому необходимо регулировать величину pH при очистке.

Значения оптимальных значений pH при очистке сточных вод коагуляцией составляют:

Al(OH) <sub>3</sub>	– 4,5–7	CaCO <sub>3</sub>	– 9–11,5
Fe(OH) <sub>2</sub>	– 8,5–10,5	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	– 10–11
Fe(OH) <sub>3</sub>	– 4–6 и 8–10	CaSO <sub>4</sub>	– 4–10

Количество коагулянта, необходимого для очистки сточных вод, зависит от вида коагулянта, расхода, состава требуемой степени чистки сточных вод и определяется экспериментально [32-41].

**Флокуляционный метод.** В процессе флокуляции первичные частицы объединяются в более крупные агрегаты – флокулы. Применительно к процессу очистки воды цель флокуляции – увеличение размеров осаждаемых

частиц с тем, чтобы их можно было затем отделить методом седиментации или флотации.

Применение флокулянтов увеличивает плотность, прочность хлопьеобразования, также приводит к уменьшению расхода коагулянтов. Эффективность процесса флокуляции и его скорость зависят от следующих факторов: состава сточных вод и их температуры, интенсивности перемешивания и последовательности введения коагулянтов и флокулянтов.

Флокулянты – высокомолекулярные поверхностно-активные вещества, чаще всего основой синтетических флокулянтов является полиакриламид.

В зависимости от наличия тех или иных функциональных групп выделяют:

- катионные флокулянты, которые диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона;

- анионные флокулянты, у которых потенциалообразующий ион заряжен отрицательно;

- неионогенные флокулянты, которые содержат две функциональные группы и проявляют анионоактивные или катионоактивные свойства [44,46,48,50].

Метод коагуляции и флокуляции исследуется и применяется для очистки сточных вод от лигносульфонатов [32,38,39,48,50].

Однако эффективность и экономичность зависят от ряда факторов: степени дисперсности, характера поверхности частиц, величины электрокинетического потенциала, наличия в сточной воде других примесей (например, электролитов, высокомолекулярных веществ), концентрации частиц и других примесей и т.д.

Например, в ряде работ (Birjandi et al., M. Irfan et al., M. Gholami et al., Hubbe M. et al.) представлены результаты исследования очистки сточных вод от лигносульфонатов с использованием в качестве коагулянтов гидроксохлорида алюминия и хлорида железа (III) и катионных и анионных флокулянтов. Было установлено, что в щелочной среде и при добавлении к

коагулянту флокулянта в исследуемую воду эффективность очистки по показателю ХПК составляла более 90% [57-59].

Однако следует отметить, что при выборе реагентных методов очистки оценивается как их технологическая, так и экономическая эффективность. Проведенный анализ по применению метода коагуляции для очистки сточных вод от лигносульфонатов показал возможность применения метода, тем не менее данные научно-технической литературы часто противоречивы, недостаточно изучено и обосновано влияние таких факторов, как: доза реагентов, выбор реагента, величина рН, выбор пары коагулянт - флокулянт на эффективность очистки.

Известно, что сточные воды ЦБП содержат гидросульфид- и сульфид-ионы, что необходимо учитывать при выборе коагулянтов и флокулянтов. В настоящее время возникают проблемы, связанные с импортозамещением. Поэтому целесообразно провести обоснованный выбор реагентов российского производства в сравнении с известными зарубежными аналогами.

Известно, что лигносульфонаты обладают поверхностно-активными свойствами, способны понижать свободную энергию на границе раздела контактирующих фаз [60]. В настоящее время исследуются процессы флотационной очистки сточных вод от лигносульфонатов, но они недостаточно изучены.

**Метод реагентной флотации.** В этой связи можно полагать о возможности использования *флотационных методов* для очистки сточных вод от лигносульфонатов, с использованием данного метода совместно с методами коагуляции и флокуляции [61-69].

Эффективность флотационной очистки зависит от целого ряда факторов, основными из которых являются размер и природа флотируемых частиц, диаметр образующихся пузырьков воздуха и их распределение в объеме аппарата, конструкция аппарата, условия образования воздушных пузырьков и др. Наиболее равномерного распределения пузырьков воздуха

можно добиться при использовании напорной флотации. По данным научно-технической информации эффективность очистки воды методом напорной флотации по взвешенным веществам составляет 90-95%, по растворенным веществам – 60-70% [65-68].

Например, в работе Bruna Luiza Manago et al. исследовали использование флотации растворенным воздухом для очистки сточных вод бумажной промышленности от взвешенных веществ. В качестве реагента использовали полиоксихлорид алюминия. Обработка стоков газетной бумаги показала лучшую эффективность в удалении анализируемых параметров при оптимальной дозе полиоксихлорид алюминия 100 мг/дм<sup>3</sup>, в то время как обработка стоков глянцевой бумаги привела к удовлетворительному удалению анализируемых параметров при оптимальной дозе 150 мг/дм<sup>3</sup>. Однако в данном исследовании не учитывали величину значения рН, удаление трудноокисляемых соединений – лигносульфонатов, не исследовали эффективность очистки в присутствии других коагулянтов [67].

**Сорбционная очистка.** Сорбционные методы являются одними из наиболее эффективных для глубокой очистки от растворенных органических веществ в сточных водах [57].

Для удаления из воды органических и неорганических веществ используются различные адсорбенты, включая активированный уголь (АУ). Активированный уголь представляет собой высокопористый материал с развитой внутренней поверхностью. Его внутреннее строение включает множество пор различного размера и формы, которые образуют сложную трехмерную структуру.

Поры активированного угля можно разделить на несколько типов. Макропоры - это самые крупные поры, имеющие диаметр более 50 нм. Они играют важную роль в адсорбции газов и паров, так как обеспечивают быстрый доступ молекул к внутренней поверхности угля. Мезопоры - имеют диаметр от 2 до 50 нм и играют ключевую роль в адсорбции молекул среднего размера. Микропоры - самые маленькие поры с диаметром менее 2

нм. Они обладают высокой адсорбционной активностью и играют важную роль в процессах очистки и разделения газов и жидкостей.

Ароматические кольца активированного угля представляют собой циклические структуры, состоящие из шести атомов углерода, связанных двойными связями. Эти кольца играют ключевую роль в формировании внутренней структуры угля и определяют его адсорбционные свойства.

В активированном угле ароматические кольца могут быть соединены между собой различными способами, образуя более сложные структуры. Эти структуры могут включать в себя как линейные, так и разветвленные цепи углерода [70].

Сорбция может быть использована как на первой стадии очистки для извлечения биорезистентных примесей перед биохимической очисткой, так и на последних стадиях доочистки воды. Данный метод может быть применим к сточным водам с последующим направлением их в системы оборотного водоснабжения на промышленном предприятии. Им также могут извлекаться ценные растворенные вещества с последующей утилизацией.

Если в сточных водах содержатся в основном неорганические соединения, то данный метод для них не применим.

Sajab et al. изучали свойства волокон масличной пальмы, модифицированные катионным полиэтиленимином. Учеными были исследованы два потока сточных вод ЦБП: первый поток (А) – после первичных отстойников, второй (В) – после биологической очистки в аэротенках. Экспериментальные результаты показали, что при адсорбционной очистке цветность и БПК значительно снизились в обоих стоках. В стоках А и В при дозе адсорбента равной  $9 \text{ г/дм}^3$  наблюдалось снижение БПК<sub>5</sub> примерно на 32,3% и 90,4%. Кроме того, максимальное снижение цветности составило 93,6% и 87,5%, хотя общее содержание органического углерода незначительно снизилось [71].

Площадь поверхности является основной характеристикой адсорбента, поскольку она определяет его поглотительную способность. Воопроке

исследовал эффективность метода адсорбции с использованием активного угля на основе водного гиацинта с высокой площадью поверхности (1066 м<sup>2</sup>/г) как в статических, так и в динамических условиях. В течение первых 40 минут химическая потребность в кислороде (ХПК) и цветность снизились. Наибольшая эффективность удаления органических соединений и цветности (91,70% и 92,62% соответственно) наблюдалась в динамическом режиме [72].

Синегибской А.Л. и другими авторами было предложено использовать в качестве адсорбента золу, которая была образована при сжигании осадков промышленных сточных вод. Эффективность очистки данным методом составила 75 % по ХПК, рН составило 5,0, также наблюдалось снижение цветности и мутности в очищенной воде [52].

### **Выводы**

Проведенный анализ условий образования сточных вод целлюлозно-бумажного предприятия показал, что при производстве целлюлозы в сточной воде образуются биорезистентные примеси (лигносульфонаты), которые также влияют на качество работы очистных сооружений и не разлагаются биологическим методом. В связи с этим данные сточные воды требуют обязательной предварительной локальной очистки сточных вод от серосодержащих соединений, взвешенных веществ и лигносульфонатов. Проведенный анализ литературных данных и технической документации показал, что одними из наиболее эффективных методов очистки являются физико-химические, в результате которых снижается цветность, сокращается концентрация загрязнений, которые находятся во взвешенном состоянии, или коллоидных растворов.

## **1.5. Анализ научно-технической информации по способам переработки лигнинсодержащих отходов**

Известно, что технические лигносульфонаты (ЛСТ), используются в качестве реагентов для буровых растворов в нефтедобывающей промышленности. Они способствуют стабилизации песчаных и глинистых

пород, предотвращая их осыпание и обеспечивая более эффективную и безопасную добычу нефти и газа. Кроме того, лигносульфонаты являются связующим компонентом в производстве композиционных материалов. Они обеспечивают прочность и долговечность изделий, увеличивая их срок службы и снижая затраты на обслуживание. Лигносульфонаты также используются в производстве топливных брикетов в качестве вяжущего вещества. Они позволяют связать частицы топлива, обеспечивая его высокую плотность и теплотворную способность. [73-82]

Однако в настоящее время в России на практике используется не более 15% образующихся лигносульфонатов, т.к. часто спрос ниже объемов их образования. Связано это с тем, что качество ЛСТ не отвечает заданным требованиям к товарному продукту, а также объемы их образования значительно превышают спрос, что приводит к формированию техногенных накоплений лигносульфонатов в окружающей среде, что не соответствует современным требованиям экологической безопасности. Объекты складирования являются потенциальным источником загрязнения поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха, а также пожароопасны.

Использование термических методов переработки и утилизации щелоков не требует их предварительной модификации и позволяет утилизировать большие объемы отходов. Следует отметить, что при применении термических методов утилизации отходов целесообразно создавать условия переработки, позволяющие получать новые продукты с добавленной стоимостью.

На сегодняшний день возрастает интерес к исследованию возможности получения сорбентов и энтеросорбентов из лигнинсодержащих отходов. Анализ научно-технической информации показал, что в качестве сырья чаще всего используется гидролизный и природный лигнин [78-93].

### ***Получение энтеросорбентов из природного и гидролизного лигнина***

Рассмотрим подробно метод получения энтеросорбентов.

Получение энтеросорбента из гидролизного лигнина включает следующие этапы:

1. Загрузка гидролизного лигнина в реактор со смесью раствора щелочи. Количество гидромодулей и рабочая концентрация раствора зависят от требований к конечному продукту.
2. Нагрев смеси до определенной температуры (обычно 20-100 °С) и выдержка в течение определенного времени (от 30 до 180 минут).
3. Отделение лигнина от щелочного раствора и его тщательная промывка водой.
4. Нейтрализация остаточной щелочи кислотой.
5. Сушка суспензии до содержания сухих частиц лигнина на уровне 10-20%.
6. Измельчение лигнина до определенных размеров частиц (от 0,005 до 0,25-0,5 мм). Получение полупродукта в виде суспензии или водосуспензионной пасты с содержанием сухого лигнина соответственно на уровне 10-13% или 14-20%. [79-80,83].

В работах [81,83] для получения бактерицидного энтеросорбента используют гидролизный лигнин. На первом этапе его обрабатывают нагретым до 100 °С раствором щелочи и выдерживают определенное время (30-180 минут). Затем лигнин отделяют от раствора, промывают водой или спиртовым раствором йода. Этот этап обеспечивает содержание связанного йода в продукте на уровне не менее 0,4%. Полученный продукт может быть в виде суспензии, водосуспензионной пасты или порошка, в зависимости от требований к энтеросорбенту.

#### ***Получение углеродных сорбентов и сорбционных материалов для очистки сточных вод от органических примесей из гидролизного лигнина***

В работах [78,88] в качестве объекта исследования был выбран гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода. Углеродные сорбенты получали термическим пиролизом с последующей активацией паром при температуре 800 °С, далее по известным методикам определяли

сорбционные свойства полученных материалов. Было установлено, что характеристики, экспериментально полученной партии углеродных сорбентов, сопоставимы с сорбционными свойствами промышленных активных углей. При использовании полученных углеродных материалов для очистки сточных вод от фенолов эффективность очистки составила 90-95%.

Авторами [87] исследовано влияние параметров процесса пиролиза и парогазовой активации на пористую структуру гранулированных активных углей, полученных из гидролизного лигнина. Установлено, что низкая скорость нагрева (менее 3 °С в минуту) способствует образованию микропор со средним размером около 0,56-0,58 нм при температуре пиролиза 700 °С. Доказано, что исследуемые углеродные адсорбенты обладают высокой способностью к адсорбции CO<sub>2</sub>.

Химическая активация - это процесс, при котором поверхность угля модифицируется для увеличения его адсорбционной способности. Один из методов химической активации - обработка гидролизного лигнина фосфорной кислотой (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Процесс начинается с загрузки гидролизного лигнина в реактор, где он обрабатывается фосфорной кислотой при высокой температуре. В результате этой обработки происходит разрыв ароматических связей лигнина и образование новых активных центров на поверхности угля. Полученный активный уголь имеет высокую адсорбционную способность по отношению к различным органическим соединениям и может использоваться в качестве фильтрующего материала в системах очистки воды и воздуха.

Например, в настоящее время получен АУ путем термической обработки гидролизного лигнина, модифицированного фосфорной кислотой (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), при различных температурах карбонизации. Площадь поверхности образцов такого угля может достигать 700 м<sup>2</sup>/г, объем микро- и мезопор варьируется в зависимости от условий получения от 0,06 до 0,45 см<sup>3</sup>/г. Полученные образцы показали высокую эффективность к извлечению красителей, ионов тяжелых металлов и фенолов из водных растворов [92].

Известны способы получения сорбента, который может быть использован для очистки отходящих газов промышленности [93,94].

Процесс проходит следующим образом:

Концентрат сульфито-спиртовой барды выдерживают при температуре 350 – 400°C, далее измельчают и нагревают при температуре 120-130 °С. Затем полученную массу гранулируют и карбонизируют при температуре 700 – 800 °С при этом активация идет водяным паром и углекислым газом в течение 20 минут [93].

Особенностью протекания процесса карбонизации является температура. Например, при повышении скорости нагрева, увеличивается и пористость получаемого продукта. Данная зависимость связана с тем, что при увеличении температуры летучие вещества, которые выделяются при пиролизе, создают в порах избыточное давление, тем самым затрудняя, усадку карбонизированного продукта и в конечном итоге ведет к образованию разветвленных структур. Таким образом, необходимо подбирать температуру нагрева для того, чтобы получить сорбенты с заданными свойствами и характеристиками.

В работах [91,95] предлагается метод получения сорбента на основе технических жидких лигносульфонатов. Лигнинсодержащий щелок предварительно карбонизируют при температуре 450 °С в течение 60 мин, затем проводится активация паром при температуре 725 °С в течение 40 минут. В результате получают активные угли с максимальной адсорбционной емкостью по метиленовому голубому - 92,5 мг/г.

Анализ публикаций показал, что для получения углеродных сорбентов в основном используют гидролизный лигнин, который по физико-химическим и химическим свойствам значительно отличается от лигносульфонатов, он нерастворим в воде, не содержит ионогенных групп, более стабилен. Получению сорбентов из лигносульфонатов посвящено значительно меньшее число публикаций.

Несмотря на наличие множества способов переработки лигнинсодержащих отходов, отходы ЦБП по-прежнему вывозятся на полигоны в огромных количествах. Основными методами борьбы с лигносульфонатами являются их сжигание и складирование, а использование их в качестве химического реагента не превышает 5%.

Анализ научно-технической информации по получению сорбентов из лигнинсодержащего сырья позволяет полагать о возможности утилизации и переработки ЛСТ с получением углеродных сорбентов.

Наиболее целесообразно при получении сорбентов использовать методы химической активации, которые позволяют увеличить выход продукта и создавать сорбенты с развитой однородно микропористой структурой.

Проведенный анализ условий образования лигнинсодержащих жидких отходов и научно-технической информации по способам очистки лигнинсодержащих сточных вод и переработке щелоков, лигнинсодержащих отходов позволили обосновать цель и задачи диссертационной работы.

Цель 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.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2. 1. Методики определения химического состава промывных сточных вод

Исследования проводили на сточных водах цеха производства целлюлозы методом сульфитной варки березовой щепы. Для очистки сточных вод от лигносульфонатов, серосодержащих соединений и взвешенных веществ применяли методы коагуляции, флокуляции, напорной флотации и адсорбции. Эффективность процесса очистки оценивали определением концентрации лигносульфоновых кислот, серосодержащих соединений и величины рН, цветности и ХПК в очищенных сточных водах по стандартным методикам (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Методики оценки эффективности очистки сточных вод

№	Определение	Нормативный документ	Метод определения
1	Содержание лигносульфоновых кислот	ПНД Ф 14.1:2.216-06	фотометрический
2	Содержание сульфит-ионов, сульфид-, гидросульфид-ионов и сероводородной кислоты	ПНД Ф 14.1:2.109-97	фотометрический
3	Концентрация водородных ионов (рН)	ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97	потенциометрический
4	Цветность	ПНД Ф 14.1:2:4.207-04	фотометрический
5	Химическое потребление кислорода (ХПК)	ПНД Ф 14.1:2. 100-97	титриметрический

Для выбора условий проведения процесса реагентной флотации были исследованы коллоидные свойства лигносульфонатов, определены значения

величины  $\xi$ -потенциала и их зависимости от pH. Исследования проводили на приборе «Zetasizer Nano ZS» (Malvern Instruments Ltd, Германия (рис.2.1).



Рисунок 2.1 – Анализатор «Zetasizer Nano ZS»

Принцип работы анализатора «Zetasizer Nano ZS» представлен на рисунке 2.2. Он состоит из шести основных компонентов. Лазера (1), кювета с образцом (2), детектора (3), сигнальный процессор (4), персональный компьютер (5), аттенюатора (6).

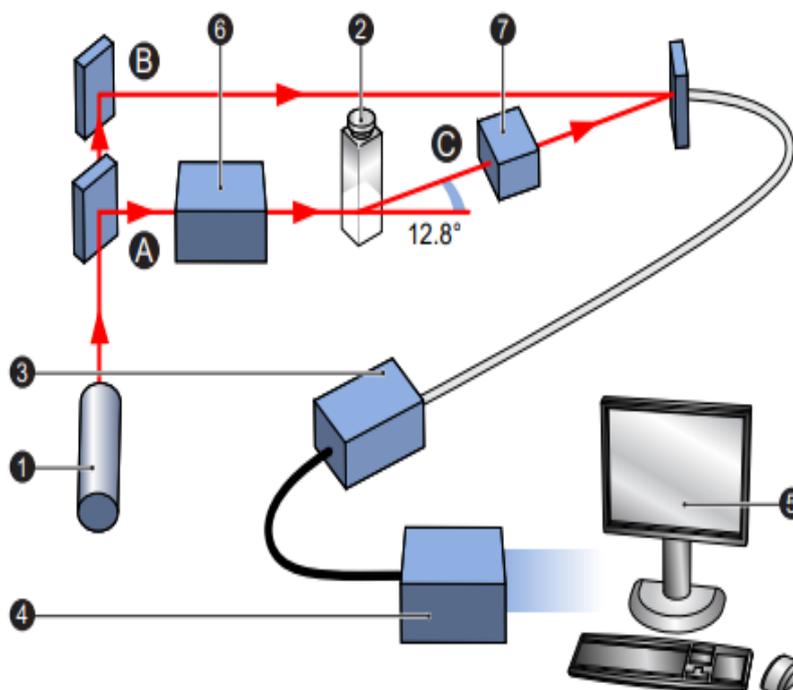


Рисунок 2.2 – Принцип определения  $\zeta$ -потенциала на анализаторе «Zetasizer Nano ZS»

## 2.2. Методики проведения исследований по очистке промывных сточных вод от серосодержащих соединений и лигносульфонатов

### 2.2.1. Методика проведения исследований пробного коагулирования промывных сточных вод

Известно, что процесс коагуляции сточных вод зависит от температуры и химического состава обрабатываемой воды, дозы коагулянта, величины рН при коагуляции.

Испытания коагулянтов проводили в следующей последовательности:

- определение оптимальной дозы коагулянтов;
- определение оптимальной величины рН коагуляции;
- повторная оптимизация дозы коагулянта (если это необходимо).

*Определение дозы коагулянта.* Мерные стаканы помещали на магнитные мешалки и вносят в них по 100 см<sup>3</sup> исследуемой воды, затем вводили раствор коагулянта заданного объема. Растворы перемешивали в течение 3 мин при скорости 150- 180 об/мин и в течение 10 мин при скорости 40 об./мин. Проводили наблюдение за процессом коагуляции и отстаивания примесей.

На основании анализа полученных результатов и по кривой коагуляции (рис. 2.3) определяли оптимальную дозу коагулянта, обеспечивающую эффективную очистку воды и интенсивное осаждение хлопков коагулянта в течение 30-60 мин.

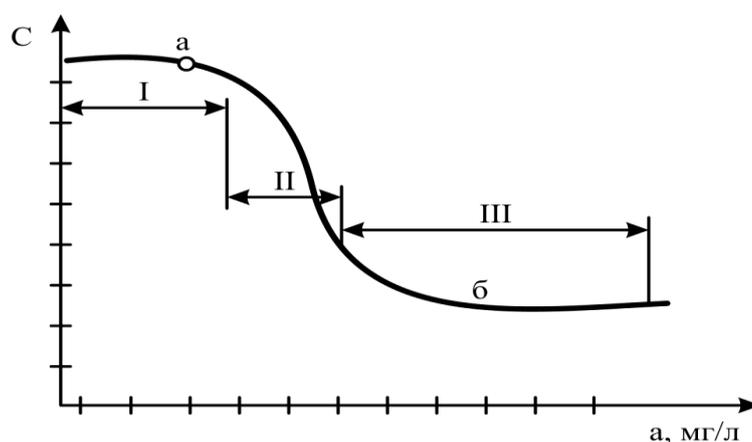


Рисунок 2.3 – Коагуляционная кривая

$a$  – порог коагуляции;  $b$  – оптимальная доза

*Определение оптимальной величины рН коагуляции.* Мерные стаканы помещали на магнитные мешалки и вносили в них по 100 см<sup>3</sup> исследуемой воды, затем вводили объем коагулянта в оптимальной дозе, определенной на первом этапе проведения испытаний. Для регулирования рН исследуемой воды использовали растворы гидроксида натрия (1 моль/дм<sup>3</sup>) и соляной кислоты (1 моль/дм<sup>3</sup>).

### **2.2.2. Методика проведения исследований по флокуляционной очистке промывных сточных вод**

*Определение дозы флокулянта.* Мерные стаканы помещали на магнитные мешалки и вносили в них по 100 см<sup>3</sup> исследуемой воды, затем вводили раствор флокулянта заданного объема, пробу перемешивали в течение 30 с при частоте вращения 160 мин<sup>-1</sup> и 10 мин при скорости 40 об./мин. Затем пробу воды переливали в цилиндры объемом 100 см<sup>3</sup> и наблюдали за процессом флокуляции и отстаивания примесей. Время отстаивания составляет 30 мин. На основании полученных данных выбрали реагент, обеспечивающий эффективную очистку воды.

### **2.2.3. Методика проведения исследований по коагуляционно-флокуляционной очистке промывных сточных вод**

Для ускорения процесса коагуляции использовали флокулянты. Известно, что эффективность процесса флокуляции зависит от правильно выбранной марки реагента.

Мерные стаканы помещали на магнитные мешалки и вносили в них по 100 см<sup>3</sup> исследуемой воды, затем вводили раствор коагулянта, доза которого соответствует оптимальной, добавляли щелочной реагент для доведения рН раствора до оптимальной величины. Растворы перемешивали в течение 30 с при скорости 150 - 180 об./мин, затем в течение 90 с при скорости 35 мин<sup>-1</sup>. После трех минут контакта пробы воды с коагулянтом добавляли раствор флокулянта заданного объема, пробу перемешивали в течение 30 с при частоте вращения 160 мин<sup>-1</sup> и 10 мин при скорости 40 об./мин. Затем пробу

воды переливали в цилиндры объемом 100 см<sup>3</sup> и наблюдали за процессом коагуляции, флокуляции и отстаивания примесей. Время отстаивания составляет 30 мин.

#### **2.2.4. Методика проведения процесса очистки промывных сточных вод методом напорной флотации**

Эксперименты по флотационной очистке сточных вод от лигносульфонатов и взвешенных веществ проводили на лабораторной установке, основным элементом которой являлась флотационная колонна, в которую подавалась сточная вода и из напорной емкости поступала водовоздушная смесь. Напорную емкость заполняли дистиллированной водой и насыщали воздухом под давлением 0,2- 0,4 МПа, перед подачей во флотатор производили сброс давления для формирования водовоздушной смеси.

При реагентной напорной флотации сточная вода первоначально подавалась в бак смешения ее с реагентами (коагулянтами и флокулянтами), который оснащен перемешивающим устройством, а затем обработанная реагентами вода поступала во флотатор. В процессе очистки образовывалась флотопена, которую собирали в емкости для ее сбора.

Размер образовавшихся пузырьков воздуха фиксировали при помощи цифрового USB-микроскопа фирмы Smartron 1000X (Китай) (рис. 2.4), установленного напротив флотационной колонны, для проведения съемки пузырька с противоположной стороны устанавливали источник света. Полученные фотографии обрабатывались с помощью программного обеспечения «MicroCapture».

На установленном микроскопе вращали колесо фокусировки до достижения необходимой четкости изображения. Фиксировали фокус изображения, когда он становился четким. Записывали кратность увеличения, в котором был установлен четкий фокус исследуемого предмета и делали фотографию. Открывали полученную фотографию в программном продукте,

вводили в открывшемся окне число увеличения, далее выбирали в строке меню  (линейку) и измеряли исследуемый предмет.



Рисунок 2.4 – Цифровой USB-микроскоп

### **2.3. Методики получения углеродных сорбентов на основе упаренных щелоков**

#### **2.3.1. Методика проведения процессов сушки упаренных щелоков**

Для определения оптимальных условий процесса сушки упаренных щелоков использовали капельный метод и проводили кинетический анализ процесса сушки на анализаторе влажности. Процесс проводили в присутствии реагентов.

Кинетический анализ процесса сушки осуществляли на анализаторе влажности HX204 фирмы METTLER TOLEDO (Швейцария) при температуре 120°C (рис.2.5).



Рисунок 2.5 – Анализатор влажности

### 2.3.2. Методика проведения термического анализа процессов деструкции и пиролиза лигносульфонатов

Под термическим анализом понимают группу методов изучения физико-химических свойств твердых веществ, превращений веществ при изменении температуры и/или тепла.

В работе использовали методы термической гравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТА) и сканирующей калориметрии (ДСК).

ТГ - метод термического анализа, при котором контролируется и регистрируется на кривой изменение массы образца в зависимости от температуры, при этом нагрев образца производится при определенном темпе нагрева в атмосфере воздуха или инертного газа. В работе исследовалось изменение массы материала при нагреве в атмосфере аргона.

ДТА – метод термического анализа, позволяющий исследовать физические и химические превращения в образце, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. Метод основан на регистрации на кривой ДТА разности температур исследуемого вещества в сравнении с эталоном (инертным образцом в исследуемом интервале температур) в процессе нагрева образца с заданным темпом. При изменении температуры в образце могут протекать процессы, сопровождающиеся поглощением (эндо-эффект) или выделением тепла (экзо-эффект). В этом случае температура образца и эталона начинают различаться. Разность температуры  $\Delta T$  отображается на кривой как функция температуры. По пику определяется начало и конец процесса превращения в образце. Площадь под пиками ДТА показывает изменение энтальпии образца.

В качестве эталона обычно используют  $\alpha$ -оксид алюминия.

ДСК – это метод термического анализа, в котором разница в количестве тепла, необходимого для повышения температуры образца и эталона, измеряется как функция температуры. Образец и эталон поддерживаются при

практически одинаковой температуре в течение всего эксперимента и измеряется разность тепловых потоков между образцом и эталоном.

Использовался метод *теплого потока*, в котором тепловой поток остается постоянным. Кривая ДСК представляет собой кривую зависимости теплового потока от температуры или времени. Тепловой поток измеряется в единицах мВт (мДж/с), т.е. определяется потоком энергии в единицу времени. По ДСК количественно определяется энтальпия соответствующего превращения. На кривых указываются значение теплового эффекта процесса в указанном интервале температур.

Термический анализ процессов деструкции образцов лигносульфонатов проводили на приборе NETZSCH «STA 449C Jupiter» (Германия) в среде аргона при темпе нагрева 10 °/мин.

Исследование процессов пиролиза и термохимического пиролиза лигносульфонатов проводили на лабораторной установке – термическом модуле, состоящем из печи пиролиза (1), холодильника (2) и газосборника (3) (рис. 2.6)

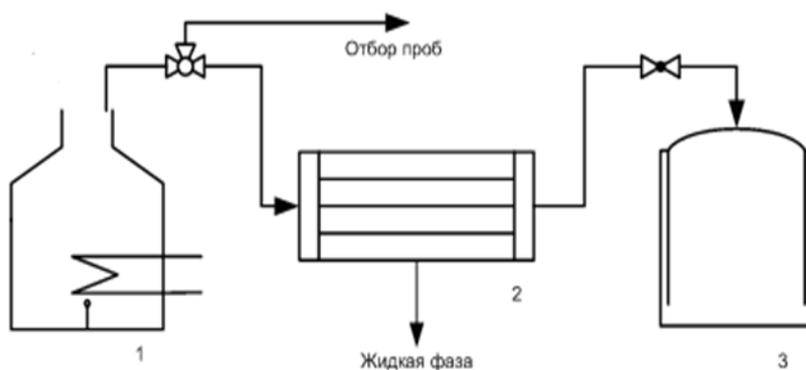


Рисунок 2.6 – Термический модуль

На установке исследовалось влияние температуры, соотношения массы отхода и реагента – гидроксида калия, продолжительности выдержки при заданной температуре на выход твердой фазы – пиролизата и формирование его пористой структуры.

Углеродные сорбенты получали термохимическим пиролизом отходов следующим образом, образцы отходов смешивали в определенном

соотношении с порошкообразным гидроксидом калия или концентрированным раствором гидроксида калия, затем обрабатывали в лабораторной печи муфельного типа в инертной среде при заданной температуре. Скорость нагрева и время выдержки при конечной температуре образцов влияют на выход сорбента, пористую структуру и сорбционные свойства получаемых образцов. После термообработки образцы охлаждают, промывают водой и сушат при температуре 105 °С до постоянной массы. Массовое соотношение отхода к гидроксиду калия и длительность обработки при конечной температуре (600-800 °С) влияют на свойства получаемого сорбента.

### 2.3.3. Методика определения физико-химических, сорбционных свойств и параметров пористой структуры полученных образцов углеродных сорбентов

Технические, физико-химические и адсорбционные свойства полученных образцов активного угля определяли с использованием стандартных методик, используемых для оценки свойств промышленных активных углей. Нормативные документы, которые регулируют производство и использование активных углей в различных областях промышленности представлены на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7. – Нормативные документы, регулирующие производство и использование активных углей в различных областях промышленности

Параметры пористой структуры и удельной поверхности сорбента полученных образцов определяли на автоматическом анализаторе пористой структуры NOVA – 1200e (рис.2.8) на основе анализа изотерм адсорбции азота на исследуемых образцах УСЛ.



Рисунок 2.8 – Анализатор пористой структуры

На приборе объем микропор ( $V_{ми}, \text{см}^3/\text{г}$ ) углеродных сорбентов рассчитывается по уравнению Дубинина – Радужкевича (Д-Р) при  $P/P_s=0,175$ ,

$$A = \frac{W_o}{v_M} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{RT}{E_o} \right)^2 \cdot \left( \ln \frac{P_S}{P} \right)^2 \right] \quad (2.1)$$

Для определения констант в уравнении Д- Р его представляют в виде:

$$\lg A = \lg \frac{W_o}{v_M} - 2,3 \left[ \left( \frac{RT}{E} \right)^2 \cdot \left( \lg \frac{P_S}{P} \right)^2 \right] \quad (2.2)$$

где  $W_o$  – предельный объем адсорбционного пространства ( $\text{см}^3/\text{г}$ ),

$v_M$  – мольный объем азота ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ),

$E$  – характеристическая энергия адсорбции азота;

$P$  – давление паров азота (Па)

$P_S$  – давление насыщенных паров извлекаемого газа (Па).

Объем адсорбционного пространства ( $W_0$ ,  $см^3/г$ ) рассчитывали при  $P/P_0=0,95$ .

Удельную поверхность сорбента ( $S_{БЭТ}$ ,  $м^2/г$ ) определяли по уравнению БЭТ.

Размер микропор определяли согласно теории Д-Р по полуширине щелевидных микропор

$$X_0 = \frac{K_0}{E_0}, \quad (2.3)$$

где  $X_0$  – полуширина щели микропор по Д-Р ( $нм$ ):

где  $K$  – постоянная равная  $12$   $кДж \cdot нм/моль$ ,

$E_0$  - характеристическая энергия адсорбции по Д-Р ( $кДж/моль$ )

Удельную поверхность микропор ( $S_{ми}$ ,  $м^2/г$ ) определяли по уравнению [41, 47]:

$$S_{ми} = (W_0/X_0) \cdot 10^3 \quad (2.4)$$

#### 2.3.4. Определение сорбционной и ионообменной емкости сорбентов

Определение сорбционной емкости полученных образцов УСЛ по отношению к лигносульфонатам проводили в статическом режиме по стандартной методике.

Ионообменные свойства полученных сорбентов определяли по стандартной методике обработкой заданной массы сорбента раствором кислоты или щелочи в течение 24 часов.

Затем определяли емкость сорбента по кислоте, что свидетельствовало о формировании в сорбенте катионообменных групп, анионообменную емкость фиксировали сорбционной емкостью сорбента по щелочи.

## 2.4. Характеристика жидких отходов производства целлюлозы сульфитным способом

При производстве целлюлозы сульфитным методом образуются следующие жидкие отходы: промывные сточные воды и упаренный щелок.

### Промывные воды

В цехе получения сульфитной целлюлозы различают три основных потока сточных вод. К ним относятся канал дефибратора, канал мойки щепы и оборотная вода. В результате термообработки древесины варочными растворами (сульфатными и бисульфатными) и отделения целлюлозы от лигнина образуются щелока, а также промывные сточные воды, содержащие лигносульфонаты, сульфиты, сульфаты, сероводород и меркаптаны, переработка которых является сложной экологической и технологической проблемой, так как при отсутствии спроса на упаренный щелок или при избытке слабого щелока с содержанием абсолютно сухого вещества 10 %, лигнинсодержащие соединения сбрасывают в цех очистки промышленных стоков.

Характеристика усредненного состава промывных сточной воды представлена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав промывных сточных вод

Показатель	Ед. изм.	Значение показателя	ПДК <sub>рыб. хоз</sub>
рН	ед. рН	7,5±0,5	6,5-8,5
Цветность	ед.Ц	300±50	20
ХПК	мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	2500±200	30
БПК <sub>5</sub>	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1000±200	3
Лигносульфоновые кислоты	мг/дм <sup>3</sup>	350±50	0,3
Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	750±50	10
Суммарное содержание H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	20±5	3
Сульфит-ион	мг/дм <sup>3</sup>	100±20	100

При сбросе части неупаренных щелоков, которые образуются преимущественно в цехе производства сульфитной целлюлозы, в сточные воды, концентрация этих соединений значительно возрастает, при этом

увеличивается величина ХПК и содержание в сточных водах лигносульфоновых кислот, которые при биологической очистке также будут являться источниками эмиссий сероводорода.

Стоки промывных вод характеризуются высоким содержанием органических веществ, определенных по интегральному показателю ХПК, а также лигносульфоновых кислот, сульфит-, сульфид- и метилмеркаптид-ионов. Отношение БПК<sub>5</sub>/ХПК составляет 0,3 - 0,4, что свидетельствует о высоком содержании в сточных водах биорезистентных примесей - лигносульфонатов.

### **Характеристика химического состава упаренных щелоков**

Сульфитный щелок на предприятия ЦБП подвергается упариванию или сушке с получением технических лигносульфонатов.

На состав и свойства отработанного щелока влияет большое количество факторов: порода древесины; варочные растворы (состав, температура), используемые при производстве; срок хранения древесины на складе; вариант метода варки; состав варочных растворов; количество волокнистой массы. Поэтому максимальное количество сведений об этих факторах, о их влиянии на химическую природу образования составляющих сульфитного щелока, помогает оптимизировать технологию процесса их переработки.

Химический состав отработанных щелоков определяли по стандартным методикам, принятым в практике целлюлозно-бумажной промышленности.

Химический состав слабых щелоков:

- ХПК – 156550 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>,
- БПК<sub>5</sub> – 7570 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>,
- лигносульфоновые кислоты – 5500 мг/дм<sup>3</sup>,
- суммарное содержание Н<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> – 1304 мг/дм<sup>3</sup>,
- содержание взвешенных веществ – 11712 мг/дм<sup>3</sup>,
- содержание ионов аммония – 748 мг/дм<sup>3</sup>,
- содержание нитрат-ионов – 540 мг/дм<sup>3</sup>,
- нитрит-ионов – 0,34 мг/дм<sup>3</sup>,

- рН – 5,1 ед. рН.

Экстрактивные вещества представляют собой три типа химических соединений: фенолы, инертные вещества и кислоты. Несмотря на их низкую массовую концентрацию (обычно 0,1-0,3%), они существенно влияют на сложные процессы обработки сульфитного раствора и могут стать причиной технических проблем. Состав и количество экстрактивных веществ, содержащихся в сульфитном растворе, определяется теми же факторами, что и уровень синтеза сахаридов: вид древесины и время ее пребывания на складе завода, метод варки и тип целлюлозы. По мере увеличения времени нахождения древесины на складе, количество экстрактивных соединений, переходящих в раствор при сульфитной обработке, возрастает. Это увеличение происходит в основном из-за ускорения процесса удаления ацетильных групп из полисахаридов.

В работе в качестве объекта исследования были использованы упаренные щелока – технические лигносульфонаты (ЛСТ), образующиеся при получении целлюлозы высокого выхода из щепы березы на предприятии ЦБП Пермского края. На аналитическом анализаторе определен элементный состав ЖЛС и рассчитана брутто-формула в пересчете на сухое вещество:  $C_{10}H_{13}O_5S$ .

Результаты анализа исследуемых образцов упаренных щелоков по основным техническим показателям представлены в таблице 2.3.

Внешний вид упаренных щелоков (жидких лигносульфонатов) представлен на рисунке 2.9.

Таблица 2.3 – Свойства исследуемого образца упаренного щелока

Показатель	Ед. изм.	Значение показателя
Массовая доля сухих веществ	%	50,28
Массовая доля золы к массе сухих веществ	%	23,50
Концентрация ионов водорода раствора лигносульфонатов	Ед. рН	6,1
Вязкость условная	с	103
Массовая доля редуцирующих веществ к массе сухих веществ	%	5,6
Плотность, (температура 20 °С)	кг/м <sup>3</sup>	1277

Анализ результатов свидетельствует, что жидкие лигносульфонаты (ЖЛС) характеризуются высокой влажностью (массовая доля сухих веществ - 50,30 %), и зольностью (20,1 %). ЖЛС представляют собой пастообразную смесь, имеющая, кислую среду,  $\text{pH} = 6,1$ .



Рисунок 2.9 – Жидкий лигносульфонат

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 3.1. Исследование коагуляционных свойств исследуемых промывных сточных вод

Существуют различные методы коагуляции, и выбор наиболее подходящего из них зависит от факторов, определяющих агрегативную стабильность систем.

Коллоидные и мелкодисперсные частицы, находящиеся в сточных водах целлюлозно-бумажных производств, обладают большой удельной поверхностью и способны адсорбировать находящиеся в растворе ионы. Это приводит к образованию вокруг частиц двойного электрического слоя, состоящего из двух обкладок - внутренней и внешней. Внутренняя обкладка состоит из потенциалопределяющих ионов, а внешняя - из противоионов, которые располагаются вблизи поверхности и образуют так называемый «гельмгольцевский» слой. Этот слой имеет толщину, сопоставимую с размером молекулы, и состоит из ассоциированных противоионов и внутренней обкладки. За пределами этого слоя находится диффузный слой, который является второй частью внешней обкладки двойного иона.

Коллоидные частицы, содержащиеся в сточной воде, в основном заряжены отрицательно. Это можно проверить, поместив частицы в электрическое поле. Зная потенциал поля, скорости движения частиц, вязкость и т.д., можно определить так называемый  $\zeta$ -потенциал. Чем больше величина  $\zeta$ - потенциала, тем более устойчива частица.

Причина, по которой  $\zeta$ -потенциал является важным параметром при коагуляции, заключается в том, что он дает представление о величинах электростатических сил отталкивания, а следовательно, и об устойчивости коллоидных систем [96-98].

Для характеристики растворов лигносульфонатов как коллоидных систем были проведены исследования по определению величины  $\zeta$ -

потенциала и его зависимости от рН среды. Исследования проводились на приборе «Zetasizer Nano ZS» (Malvern Instruments Ltd, Германия).

При  $\text{pH} = 7$  (величина рН промывных вод) он составляет - 15 мВ, т.е. растворы лигносульфонатов представляют устойчивую коллоидную систему, потенциалобразующий ион которой заряжен отрицательно (рис. 3.1). Потенциалообразующим ионом является макромолекула лигносульфоновой кислоты, макромолекула ЛС имеет глобулярное строение, внутри глобул находятся отрицательно заряженные сульфогруппы. Противоионами могут быть ионы натрия или аммония (рис. 3.1.) Зависимость  $\zeta$ -потенциала от рН среды представлена на рисунке 3.2.

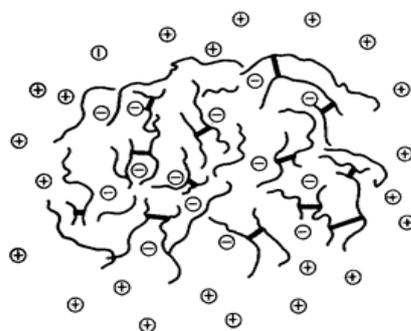


Рисунок 3.1 – Схема строения макромолекулы лигносульфонатов [82]

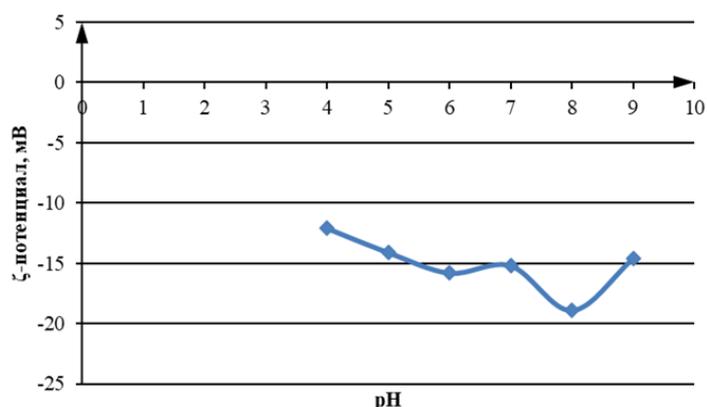


Рисунок 3.2 – Зависимость  $\zeta$ -потенциала от рН среды

Как видно из представленных данных, величина  $|\zeta\text{-потенциала}|$  (по модулю) минимальна при  $\text{pH} = 7$  и  $\text{pH} = 9$ .

Анализ полученных результатов позволил обосновать выбор оптимальной величины рН для эффективной коагуляционной очистки промывных вод.

### 3.2. Коагуляционная очистка промывных сточных вод от лигносульфонатов, серосодержащих соединений и взвешенных веществ

Для очистки промывных вод от сульфид-ионов и сероводородной кислоты и взвешенных веществ были выбраны следующие коагулянты отечественного производства:

- сульфат железа (II) (железный купорос)– $\text{FeSO}_4$ ;
- сульфат железа (III)– $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,
- хлорид железа (III) –  $\text{FeCl}_3$ .

При проведении исследований очистки сточных вод от взвешенных веществ и лигносульфонатов были выбраны следующие промышленные коагулянты:

- сульфат алюминия -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 12966-85 (технический очищенный));
- сульфат железа (III): содержание железа (III) в продукте - 19-21 %;
- сульфат железа (II) – железный купорос, физико-химические показатели железного купороса приведены в таблице 3.1;
- хлорид железа (III) - 40% раствор.

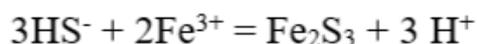
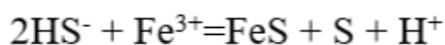
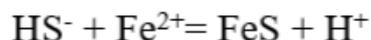
Анализ научно-технической информации показал, что для очистки сточных вод ЦБП используют в основном сульфат алюминия, гидроксид кальция и Аква Аураг.

Таблица 3.1 – Физико-химические показатели железного купороса

Наименование показателя	Норма	
	1-й сорт ОКП 21 4122 0130	2-й сорт ОКП 21 4122 0140
Внешний вид	Кристаллы, зеленовато-голубые	
Массовая доля сульфата железа (II), %, не менее	53	47
Массовая доля свободной серной кислоты, %, не более	0,3	1,0
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,2	1,0

Выбор в качестве коагулянтов солей железа обусловлен тем, что они способны образовывать труднорастворимые соединения с сульфид-ионами,

т.е. обеспечивают дезодорацию и очистку воды от серосодержащих соединений в соответствии со следующими реакциями:



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



При проведении исследований коагуляционной очистки сточных вод использованы следующие растворы с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> по иону металла:

#### ***Сульфат алюминия***

Концентрация рабочего раствора составила:

- 12,6% по товарному продукту (ТП);
- 10 г/дм<sup>3</sup> в пересчете на Al (III);
- 18,8 г/дм<sup>3</sup> в пересчете на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (1,88 % по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### ***Сульфат железа (III)***

Концентрация рабочего раствора составила:

- 10 г/дм<sup>3</sup> в пересчете на Fe (III);
- 35,7 г/дм<sup>3</sup> в пересчете на Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (3,57% по Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>).

Рабочий раствор коагулянта приготовлен из 10% по железу (III) раствора сульфата железа разбавлением 1:10.

#### ***Сульфат железа (II)***

Концентрация рабочего раствора составила:

- 5% по товарному продукту (ТП);
- 10 г/дм<sup>3</sup> в пересчете на Fe (II);
- 51,0 г/дм<sup>3</sup> в пересчете на FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (2,7 % по FeSO<sub>4</sub>).

Для приготовления 1 дм<sup>3</sup> рабочего раствора с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> по основному компоненту – Fe (II) рассчитана масса коагулянта – 51,0 г.

### *Хлорид железа (III)*

Концентрация рабочего раствора составила:

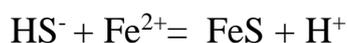
-1,36 % в пересчете на Fe (III);

- 4% раствор по товарному продукту.

Рабочий раствор коагулянта с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> приготовлен из 40% раствора хлорида железа разбавлением 1:10.

### *Расчет теоретической дозы реагента*

Расчет теоретической дозы соли железа проводили в соответствии с уравнением:



Определено молярное и массовое соотношение  $\text{HS}^- : \text{Fe}^{2+}$ , которое составило 1:1,7, соответственно, теоретическая доза реагента при концентрации сульфид-иона 25,5 мг/дм<sup>3</sup> - 43,3 мг/дм<sup>3</sup> в пересчете на Fe (II) или в пересчете на железный купорос - 216 мг/дм<sup>3</sup>.

Для того, чтобы определить влияние дозы коагулянта на очистку сточных вод от взвешенных веществ и серосодержащих соединений были проведены исследования по пробному коагулированию воды. Время отстаивания составляло 60 мин. С учетом проведенных расчетов дозу варьировали от 100 мг/дм<sup>3</sup> до 300 мг/дм<sup>3</sup> по иону металла.

Полученные результаты представлены в таблице 3.2.

На основании полученных данных установлено, что наиболее эффективно процесс очистки по цветности, ХПК и содержанию сульфид-ионов протекает с реагентом железный купорос, оптимальная доза которого по иону металла составляет 250-300 мг/дм<sup>3</sup> или 1,25 -1,5 г/дм<sup>3</sup> по товарному продукту ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Оптимальная доза больше расчетной, т.е. участвует не только в химической реакции, но и участвует в процессе коагуляции лигносульфонатов.

Таблица 3.2 – Выбор коагулянта и определение его оптимальной дозы для очистки от взвешенных веществ, серосодержащих соединений и лигносульфонатов

Доза реагента мг/дм <sup>3</sup> по иону металла	рН	Оценка хлопье- образования, баллы	Показатели качества очищенных сточных вод				
			Гидро- сульфид-ион, мг/дм <sup>3</sup>	Э, % по гидро- сульфид- иону,	Цветность, °Ц	ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Э, % по ХПК
<b>Исследуемая вода</b>							
0	7,2	0	21,12		500	2000	0
<b>Сульфат алюминия (глинозем)</b>							
100	8,5-9,0	3	20,00	5	150	1870	6,5
200	8,5-9,0	3	19,80	6	120	1000	50
300	<b>8,5-9,0</b>	<b>5</b>	<b>19,20</b>	<b>9</b>	<b>100</b>	<b>640</b>	<b>68</b>
<b>Сульфат железа (III)</b>							
100	8,5-9,0	3	17,46	17	200	1850	8
200	8,5-9,0	3	15,28	28	180	1700	15
300	<b>8,5-9,0</b>	<b>5</b>	<b>10,56</b>	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>760</b>	<b>62</b>
<b>Хлорид железа</b>							
100	8,5-9,0	3	17,82	16	180	1850	8
200	8,5-9,0	3	16,35	23	150	1700	15
300	<b>8,5-9,0</b>	<b>5</b>	<b>9,60</b>	<b>54</b>	<b>120</b>	<b>760</b>	<b>62</b>
<b>Железный купорос</b>							
100	8,5-9,0	3	11,25	47	250	1800	10
200	8,5-9,0	3	6,54	69	150	1100	45
300	<b>8,5-9,0</b>	<b>5</b>	<b>3,84</b>	<b>82</b>	<b>80</b>	<b>540</b>	<b>73</b>

### 3.3. Экспериментальное обоснование выбора флокулянта

Для повышения скорости осаждения образующихся хлопков коагулянта в современной технологии водоочистки используют флокулянты. При оптимальных дозах коагулянтов исследовалось влияние природы флокулянта на эффективность очистки сточных вод.

Исследования по возможности применения метода флокуляции для очистки сточных вод, содержащей лигносульфонаты, сульфит-ионы, сульфид, гидросульфид-ионы и сероводородную кислоту, проводили с флокулянтами марки «Праестол» и недавно появившимися на российском рынке флокулянтами марки «РусФлок», производимыми в Пермском крае, ТУ 2216-001-36431307-2016 (табл. 3.3.).

Таблица 3.3 – Характеристика промышленных флокулянтов

Марка флокулянта	Активность	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Динамическая вязкость, мПа·с	Граница применения по рН	Молярная масса, млн. г/моль
«Праестол-2530»	анионная	600-700	>450	6-13	14
«Праестол-2500»	неионогенная	600-700	>180	1-13	14
«Праестол– 810»	катионная	600	> 350	1-14	6
«РусФлок –504»	катионная	1030-1040	>450	6-9	14-16
«РусФлок -578»	катионная	1030-1040	>450	6-9	>14
«РусФлок –254»	анионная	600-800	>450	6-13	>14
«РусФлок -201»	анионная	600-800	>180	6-13	12-16

Концентрация рабочего раствора флокулянта составляла 0,05 % (0,5 г/дм<sup>3</sup>). Рабочий раствор реагента готовили перед началом проведения испытаний разбавлением основного раствора 1:10.

В зависимости от количества ионогенных групп и их природы, катионные и анионные флокулянты делятся на сильно-, средне- и слабоосновные.

Неионогенные флокулянты содержат катионные и анионные группы, т.е. сочетают в себе свойства катионных и анионных флокулянтов.

Заряд флокулянта зависит от количества ионогенных групп.

В исследовании использовали катионные флокулянты – «РусФлок» - 504, «РусФлок» - 578. «РусФлок» - 504 относится к катионным флокулянтам с высокой молярной массой (ММ -14-16 млн.г/моль) и средней величиной заряда. «РусФлок» - 578 характеризуется сверхвысокой молярной массой (ММ более 14 млн. г/моль) и высокой величиной заряда.

Анионные флокулянты – «РусФлок» - 254, характеризующийся очень высокой молярной массой (ММ до 20 млн. моль/г) и высокой величиной заряда.

«РусФлок» - 201, характеризующийся высокой молярной массой (12-16 млн. моль/г) и средней величиной заряда.

Для обоснования выбора типа коагулянта и флокулянта и его дозы для очистки сточных вод от взвешенных веществ, лигносульфонатов и серосодержащих соединений были проведены исследования коагуляционной очистки сточных вод с использованием флокулянтов различного типа марки «Праестол»: катионный, анионный и неионогенный (рисунок 3.3, 3.4 и 3.5). Исследование проводили при оптимальной дозе коагулянта. Результаты исследования представлены на рис. 3.3 - 3.5.

Сравнительный анализ эффективности очистки воды по цветности, сульфид-ионам, ХПК показал, что наиболее целесообразно использование коагулянта – железный купорос и катионного флокулянта марки «Праестол-810». Оптимальная доза флокулянта составляет 1,5 мг/дм<sup>3</sup>.

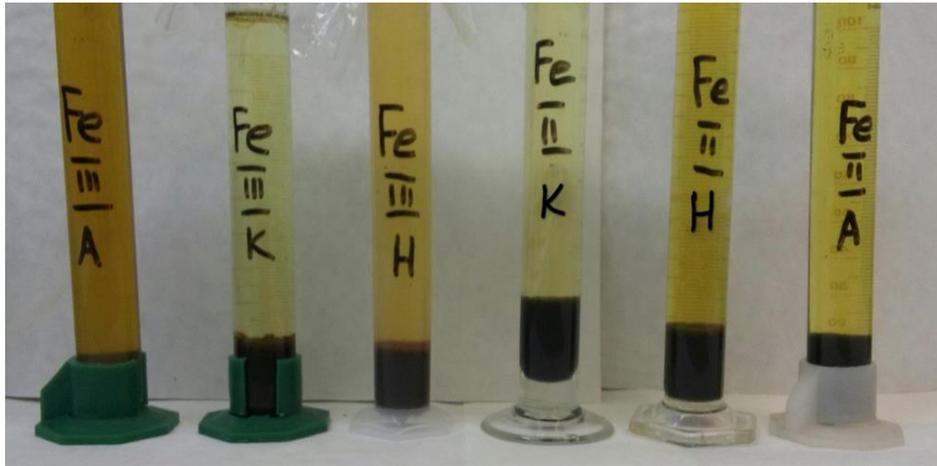


Рисунок 3.3 – Очистка промывных сточных вод от взвешенных веществ и сульфид-ионов коагуляционно-флокуляционным методом

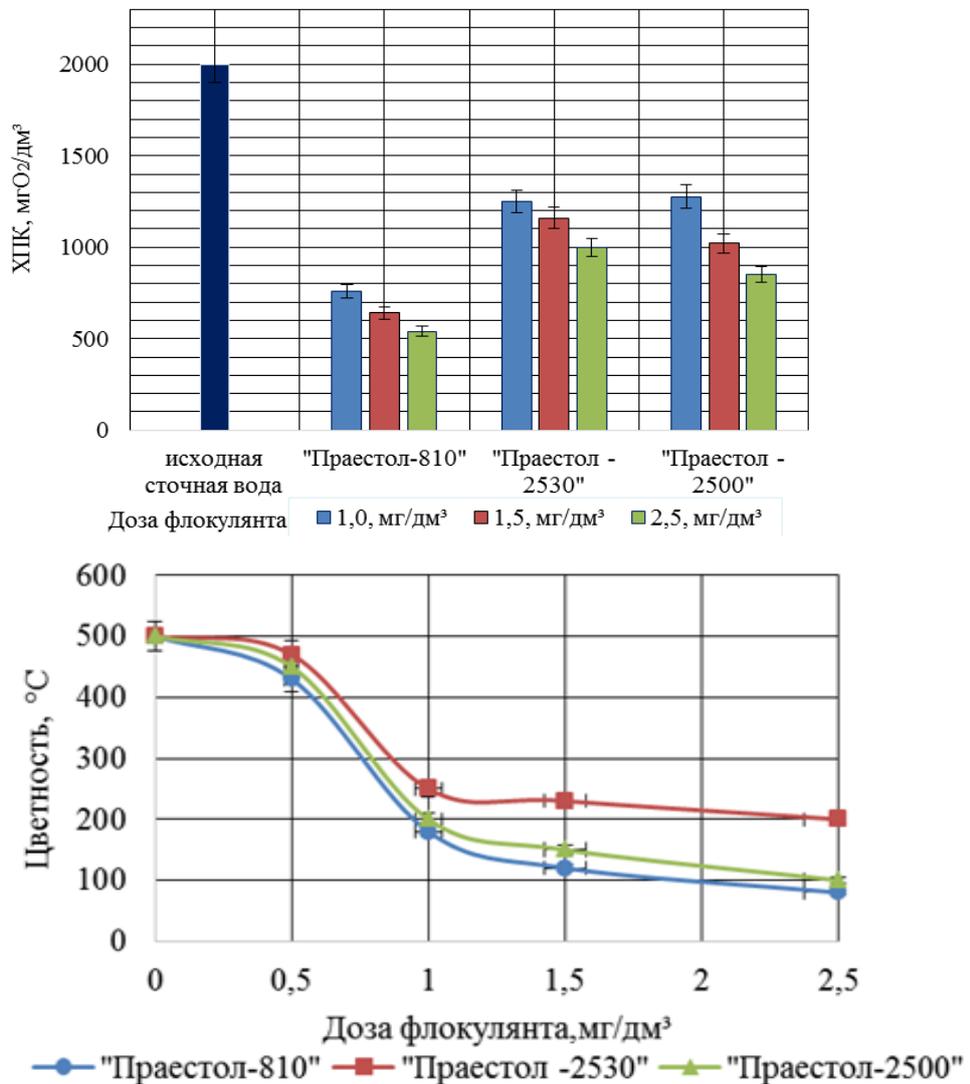
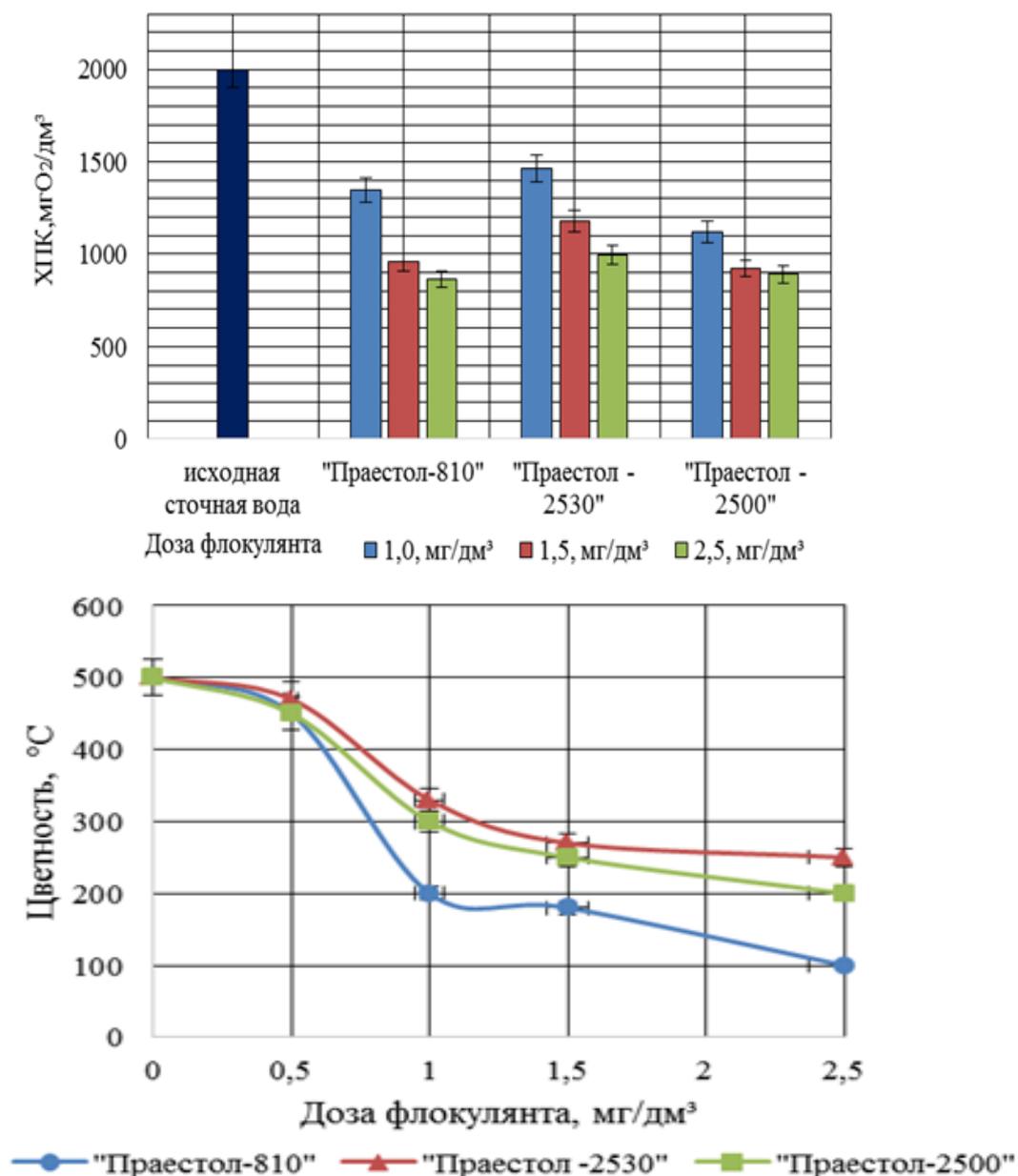


Рисунок 3.4 – Влияние вида флокулянта на очистку промывных вод по величине ХПК и цветности при использовании в качестве коагулянта железного купороса



\*Доза коагулянта 300 мг/дм<sup>3</sup> по иону металла

Рисунок 3.5 – Влияние вида флокулянта на очистку промывных вод по величине ХПК и цветности при использовании в качестве коагулянта сульфата железа (III)

При проведении процесса в оптимальном режиме образуется легко осаждаемый уплотненный осадок, время отстаивания взвешенных веществ составило не более 20 мин, что соответствует теоретическим основам флокуляции, цветность воды снижается в 3-4 раза, эффективность очистки сточных вод от сульфид-иона составляет 92 %, по ХПК 75 %. Это

объясняется тем, что коллоидная система катионного флокулянта с положительным зарядом взаимодействовала с отрицательно заряженным потенциалобразующим ионом мицеллы лигносульфоната.

На рисунке 3.6 представлены результаты исследования изменения  $\zeta$ -потенциала в зависимости от состава исследуемой среды.

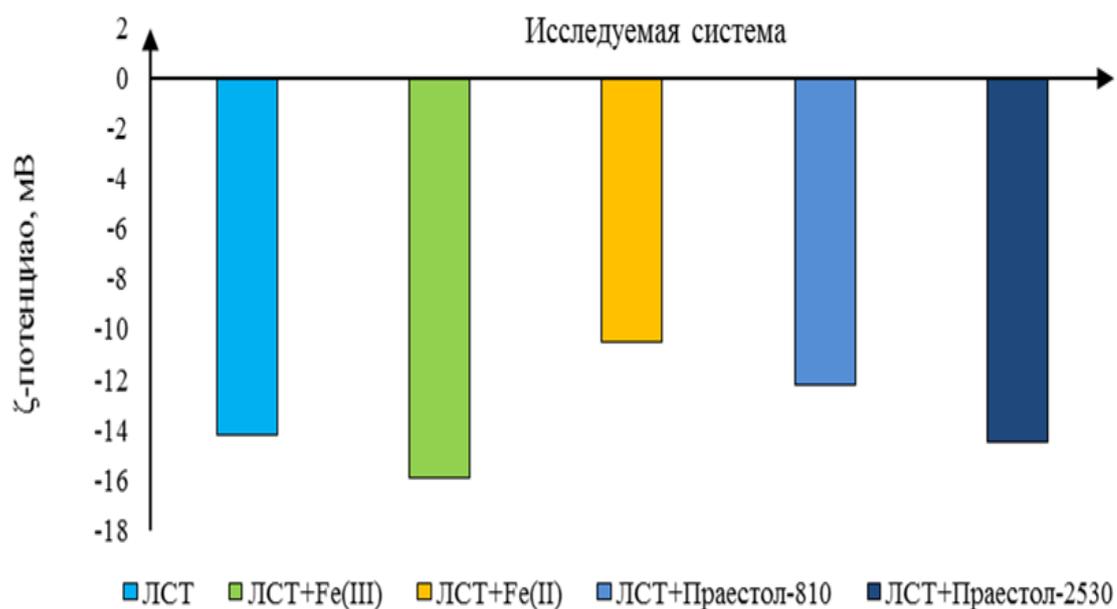


Рисунок 3.6 – Изменение  $\zeta$ -потенциала от состава исследуемой среды и заряда поверхности электрического потенциала частиц

Как видно из представленных данных, величина  $|\zeta\text{-потенциала}|$  (по модулю) минимальна при реагентной обработке промывных сточных вод коагулянтом – железный купорос и катионного флокулянта марки «Праестол-810».

В работе проведена сравнительная оценка эффективности широко применяемых флокулянтов марки «Праестол» и флокулянтов марки «РусФлок».

Для исследования возможности использования метода флокуляции для очистки сточных вод, содержащей лигносульфонаты, использовали

катионные флокулянты «РусФлок - 504» и «РусФлок – 578», отличающиеся молярной массой и зарядом.

Предварительные испытания показали, что флокулянты проявляют активность в щелочной среде – pH=8,5-9,0.

Результаты испытаний флокулянтов при оптимальной pH представлены на рисунках 3.7 - 3.8.

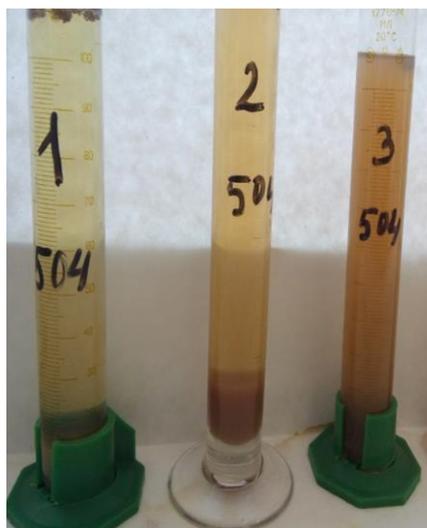


Рисунок 3.7 – Очистка промывных сточных вод от взвешенных веществ и сульфид-ионов методом флокуляции при оптимальной величине pH

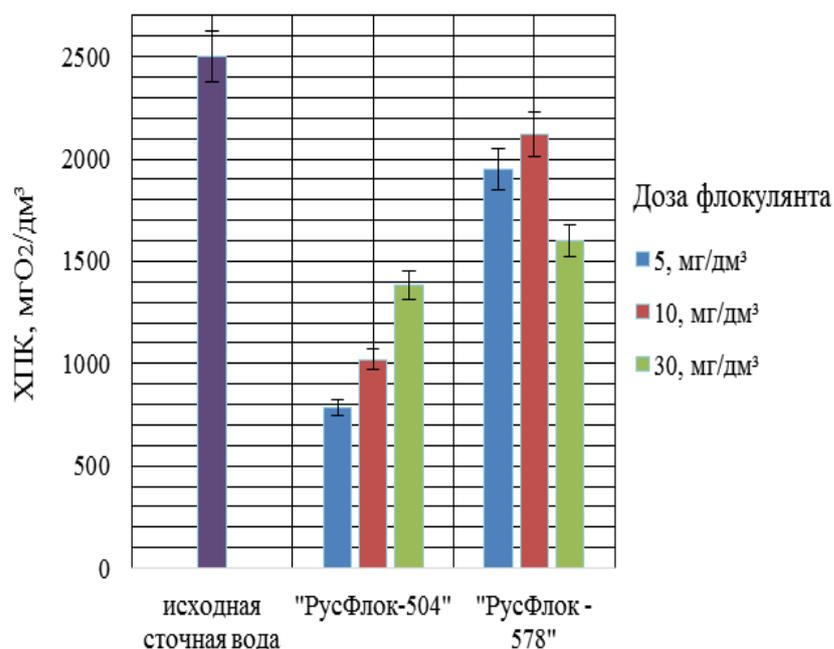


Рисунок 3.8 – Выбор флокулянта серии «РусФлок» для очистки промывных сточных вод

Установлено, что наибольшую активность проявил флокулянт «РусФлок - 504», характеризующийся высокой молярной массой и средней величиной заряда. Определена оптимальная доза флокулянта – 5 мг/дм<sup>3</sup> или 5 г/м<sup>3</sup>.

При проведении процесса в оптимальном режиме на 68,7% снижается ХПК сточной воды, на 80% цветность воды и содержание взвешенных веществ.

Высокомолекулярный флокулянт «РусФлок – 578» малоэффективен.

В таблице 3.4 представлены результаты исследования по коагуляционно-флокуляционной очистке сточных вод в присутствии коагулянта железный купорос и флокулянта «РусФлок - 504».

Таблица 3.4 – Эффективности очистки воды при использовании марки флокулянта серии «РусФлок -504»

№	Доза реагента мг/дм <sup>3</sup> по флокулянту	рН	Оценка хлопьеобразования, баллы	Показатели качества очищенных сточных вод			
				ХПК		Высота слоя осадка, см	Цветность, °Ц
				мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Э, %		
<b>Железный купорос -300 мг/дм<sup>3</sup></b>							
1	отс.	8,0	отс.	2500	отс.	отс.	500
2	1,0	8,5	3	850	66	5	250
<b>3</b>	<b>2,5</b>	<b>8,5</b>	<b>4</b>	<b>625</b>	<b>75</b>	<b>4,9</b>	<b>50</b>
4	5,0	8,5	3	650	74	6,5	250
5	7,5	8,5	3	650	74	12	120

На основании проведенных исследований было установлено, что в присутствии коагулянта – железный купорос оптимальная доза флокулянта составила 2,0-2,5 мг/дм<sup>3</sup>. Очистка по ХПК составляет 74%, по цветности 90%, время отстаивания взвешенных веществ 20 мин.

Сравнительный анализ результатов пробного коагулирования воды в присутствии катионных флокулянтов серии «Праестол» и «РусФлок» показал, что при очистке воды с применением коагулянта – железный купорос оптимальная доза флокулянта «Праестол-810» составляет 1,5 мг/дм<sup>3</sup>,

т.е. в 1,67 раза меньше, чем при использовании «РусФлок- 504». При этом эффективность очистки по цветности – более 80%, по ХПК- 75 %.

В ходе проведения исследований обоснован выбор пары коагулянта и флокулянтов и условия проведения процесса:

- рН = 8,7-9,0; доза коагулянта – 1,0 -1,5 г/дм<sup>3</sup> по товарному продукту в зависимости от исходной цветности воды и ХПК;

- флокулянт катионный «РусФлок-504» высокой молярной массы (доза флокулянта - 2,0-2,5 мг/дм<sup>3</sup>) и/или флокулянт катионный «Праестол-810» (доза 1,5 мг/дм<sup>3</sup>);

- время отстаивания взвешенных веществ 30 мин.

Более подробно результаты исследований представлены в статьях: «Выбор реагентов для локальной очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства» (журнал «Вопросы современной науки и практики») и «Выбор коагулянтов и флокулянтов для локальной очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства» (журнал «Водоснабжение и санитарная техника»).

### **3.4. Исследование процессов очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов методом напорной флотации**

Напорная флотация используется для очистки сточных вод от различных видов загрязнений, включая жиры, масла, нефтепродукты и другие органические вещества. Этот метод основан на создании мелких пузырьков воздуха, которые прикрепляются к загрязняющим частицам и поднимают их на поверхность, образуя слой пены.

Процесс начинается с подачи сточных вод в напорную камеру, где они насыщаются воздухом под давлением. Воздух распределяется через специальные форсунки, которые создают мелкие пузырьки. Затем сточные воды проходят через расслабитель, где давление сбрасывается, и пузырьки воздуха увеличиваются в размере.

После этого сточные воды поступают в флотационную камеру, где пузырьки поднимаются к поверхности и собирают на себе загрязняющие частицы. В верхней части камеры расположена система сбора пены, которая удаляет загрязненную воду вместе с пеной.

Очищенная вода затем направляется на следующую стадию очистки или сбрасывается в окружающую среду, а пена собирается и обрабатывается для удаления загрязняющих веществ. Загрязнения могут быть утилизированы или использованы в качестве топлива или сырья для других процессов.

Метод напорной флотации обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами очистки сточных вод. Во-первых, он позволяет эффективно удалять различные виды загрязняющих веществ, включая нефтепродукты, жиры, масла, тяжелые металлы и другие вредные вещества. Например, установлено, что метод напорной флотации способен снизить 95 % взвешенных веществ в сточных водах. Во-вторых, данный метод является достаточно экономичным и требует относительно небольших затрат на оборудование и эксплуатацию. В-третьих, напорная флотация обеспечивает высокую степень очистки сточных вод, достигающую 99% и более. Напорная флотация может быть адаптирована для работы с различными типами сточных вод и может быть интегрирована в существующие системы очистки [99].

Эффективность процесса напорной флотации зависит от давления в напорной емкости, скорости подачи водо-воздушной смеси, размера воздушных пузырьков, от размера частиц взвешенных веществ, смачиваемости флотируемых частиц.

Исследование закономерностей процесса флотации ЛС позволит определить технологические параметры процессов и обосновать выбор оборудования для локальной очистки сточных вод от ЛС.

На первом этапе исследовалось влияние размера пузырьков воздуха и скорость подачи водо-воздушной смеси на эффективность очистки сточной

воды методом напорной флотации на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 3.9.

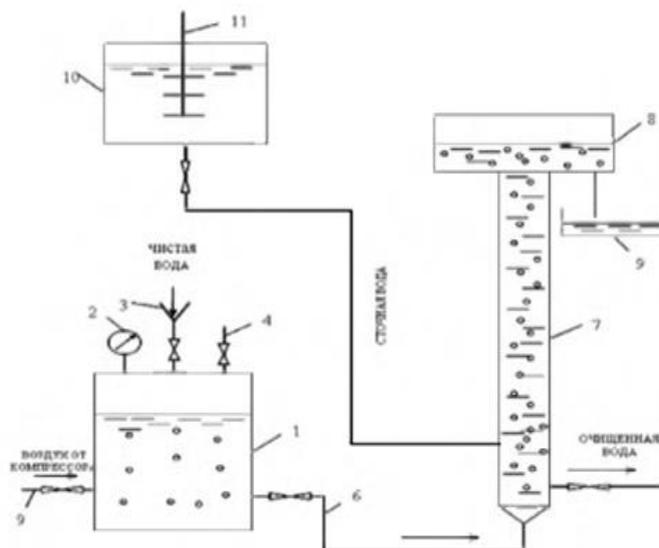


Рисунок 3.9 – Установка напорной флотации сточных вод:

1 — бак для насыщения воды воздухом; 2 — манометр; 3 — воронка для заливки сточной воды; 4 — вентиль для регулирования давления; 5 — подача воздуха от компрессора; 6 — подача водовоздушной смеси во флотатор; 7 — флотационная колонна; 8 — пеносборник; 9 — сборник флотопены; 10 — бак смешения сточной воды с реагентами; 11 — мешалка

Параметры флотатора:

диаметр – 8 см,

площадь контакта – 50,2 см<sup>2</sup>;

высота флотационной колонны – 100 см.

Объем сточной воды для исследования – 1,0 дм<sup>3</sup>, высота слоя воды – 20 см, исходная величина ХПК исследуемой воды – 2500 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Время контакта – 30 мин. Размер пузырька определялся с помощью прибора по методике описанной во 2 главе.

Обработка полученных фотографий с использованием программы «MicroCapture» позволила установить размер пузырька.

На эффект флотации значительное влияние оказывали размер и количество пузырьков воздуха, распределенных в воде. Крупные пузырьки воздуха всплывали слишком быстро, вызывая перемешивание воды, и взвешенные частицы не успевали закрепиться на поверхности пузырька.

В ходе экспериментов исследовали влияние давления в напорной емкости на скорость водо-воздушной смеси и размер формирующегося пузырька воздуха, фиксировали высоту слоя образующейся флотационной пены. Влажность образуемого осадка после флотационной очистки составила 95 %. Растворимость воздуха в воде определяли согласно литературным данным [53,56,97], рисунок 3.10.

Температура °С	Концентрация воздуха в воде	Избыточное давление (сверх атмосферного) МПа										
		0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
15	% объемн	2,01	4,02	6,03	8,04	10,5	12,06	14,07	16,08	18,09	20,1	22,11
	дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	20,1	40,2	60,3	80,4	105	120,6	140,7	160,8	180,9	201	221
20	% объемн	1,83	3,66	5,49	7,32	9,15	10,98	12,81	14,64	16,47	18,3	20,13
	дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	18,3	36,6	54,9	73,2	91,5	109,8	128,1	146,4	164,7	183	201,3
25	% объемн	1,67	3,34	5,01	6,68	8,35	10,02	11,69	13,36	15,03	16,7	18,37
	дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	16,7	33,4	50,1	66,8	83,5	100,2	116,9	133,6	150,3	167	183,7
30	% объемн	1,54	3,08	4,62	6,16	7,7	9,24	10,78	12,38	13,86	15,4	16,94
	дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	15,4	30,8	46,2	61,6	77	92,4	107,8	123,8	138,6	154	169,4

Рисунок 3.10 – Зависимость растворимости воздуха в воде от давления

В таблице 3.5 и рисунке 3.11 представлены результаты исследования.



Рисунок 3.11 –Результат эксперимента

Таблица 3.5 – Технологические параметры флотационной очистки  
сточных вод

№ пробы	Давление, МПа	Растворимость воздуха в воде, $\text{дм}^3/\text{м}^3$	Объем флотопены, $\text{см}^3$	Скорость, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	Размер пузырька воздуха, мкм	ХПК в очищенной воде, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	Э, %
1	0,2	54,9	250	0,13	$70 \pm 3$	2320	7,2
2	0,25	64,03	300	0,16	$56 \pm 3$	1980	20,8
3	0,35	82,35	350	0,23	$30 \pm 3$	1400	44,0

Наибольшая эффективность очистки сточных вод достигалась при скорости  $0,23 \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ . При этих условиях размер флотируемого пузырька составлял 30 мкм (рис. 3.12).

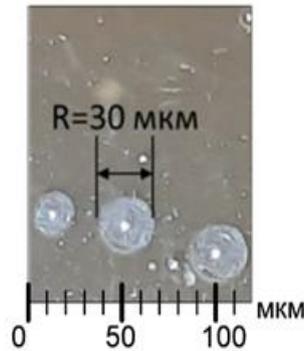


Рисунок 3.12 – Оптимальный размер пузырька воздуха при увеличении в 200 раз

Зависимость размера пузырька от давления воздуха в напорной емкости, а также скорости подачи водо-воздушной смеси во флотатор представлены на рисунке 3.13.

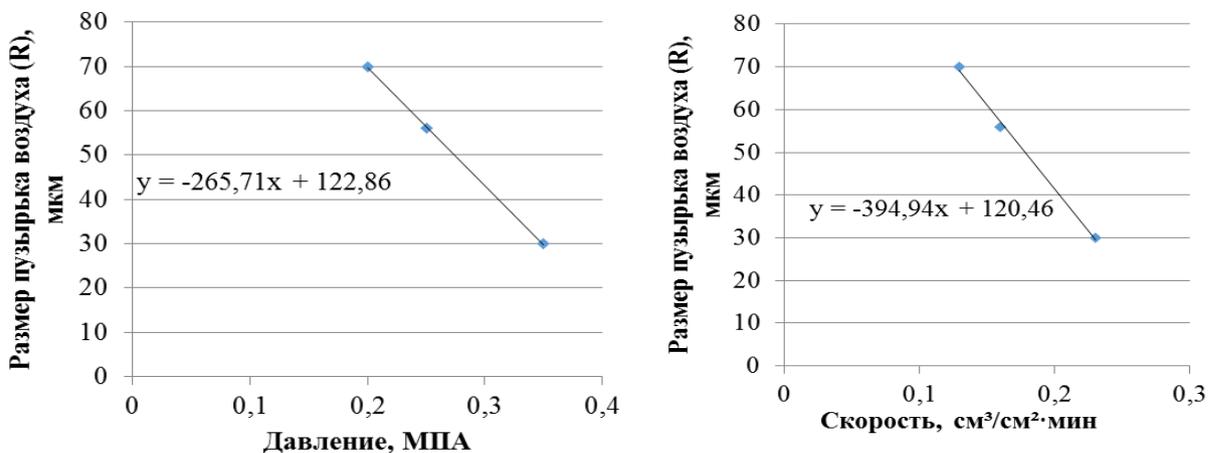


Рисунок 3.13 – Зависимость размера пузырька от давления воздуха в напорной емкости и от скорости подачи водо-воздушной смеси

Установлены регрессионные уравнения зависимости размера пузырька от давления и скорости подачи водо-воздушной смеси.

Регрессионное уравнение зависимости размера пузырька от давления:

$$R = -265,71x + 122,86 \quad (3.1)$$

Регрессионное уравнение зависимости размера пузырька от скорости подачи водо-воздушной смеси:

$$R = -265,71x + 122,86 \quad (3.2)$$

На основании проведенных исследований установлены закономерности процесса флотационной очистки лигнинсодержащих промывных сточных вод: скорость подачи водо-воздушной смеси, давление, размер воздушного пузырька. Обоснованы оптимальные условия очистки от лигносульфонатов методом напорной флотации: рН=9, размер пузырька воздуха не более 30 мкм, скорость 0,23 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>·мин, давление 0,35 МПа.

Доказано, что эффективность очистки промывных сточных вод методом напорной флотации зависит от давления, скорости подачи водо-воздушной смеси и размера пузырька воздуха следующим образом:

- с увеличением давления увеличивается эффективность флотационной очистки, так как пузырьки воздуха становятся меньше и могут более эффективно проникать в поры органических примесей;

- размер пузырька воздуха также имеет важное значение, так как чем меньше пузырек, тем больше его поверхность и, следовательно, больше площадь контакта с загрязняющими веществами. Однако слишком маленькие пузырьки могут не быть достаточно стабильными и могут быстро разрушаться, что снижает эффективность флотации;

- с увеличением скорости образуется большее количество пузырьков воздуха и их количество контактирует с загрязнениями, находящимися в промывных сточных водах.

## **Выводы**

1. Проведенные эксперименты показали возможность применения данного метода для очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов. Установлено, что эффективность удаления взвешенных веществ составляет 80-85%, извлечение органических примесей по величине ХПК – 44 %.

2. Обоснованы оптимальные условия очистки от лигносульфонатов методом напорной флотации: рН=9, размер пузырька воздуха не более 30 мкм, давление 0,35 МПА, скорость подачи водо-воздушной смеси 0,23 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>·мин.

Для повышения эффективности процесса очистки промывных вод методом напорной флотацией были проведены исследования по применению этого метода в присутствии реагентов.

### **3.5. Исследование применения метода реагентной напорной флотации для очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов**

Результаты исследований по коагуляционно-флокуляционной очистки промывных вод от лигносульфонатов позволили обосновать выбор реагентов и оптимальные условия проведения процесса, на основании выбраны реагенты для проведения реагентной флотационной очистки исследуемых вод:

- коагулянты - сульфат железа (II) и (III)
- катионный флокулянта марки «Праестол» (810).

Флотационную очистку проводили при параметрах, определенных на первом этапе исследований: рН=9 размер, пузырька воздуха не более 30 мкм, доза коагулянта 300 мг/дм<sup>3</sup>, длительность обработки - 30 мин.

Исследовалось влияние продолжительности обработки промывных сточных вод водо-воздушной смесью и доз реагентов на эффективность очистки воды от лигносульфонатов.

Полученные результаты представлены на рисунке 3.14.

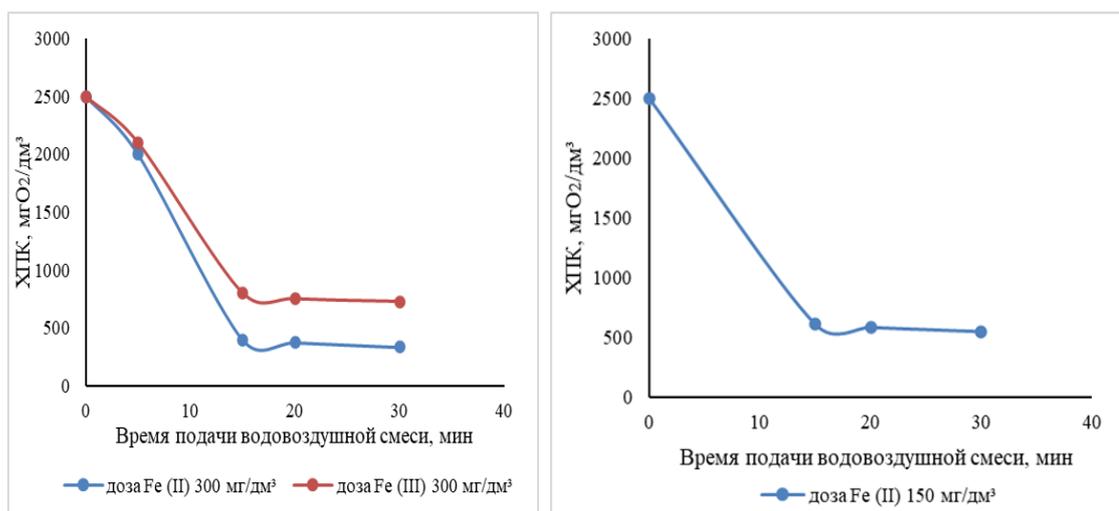


Рис. 3.14 – Эффективность очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов методом напорной флотации

Анализ полученных результатов показал, что продолжительность обработки воды для ее эффективной очистки при заданных условиях составляет не более 15 мин, наиболее эффективно применение в качестве коагулянта – раствор железного купороса, оптимальная доза реагента составляет 150 мг/дм<sup>3</sup> по иону металла и катионного флокулянта марки «Праестол - 810» с дозой 0,75 мг/дм<sup>3</sup>. Эффективность очистки по показателю ХПК составляет 80 %.

Сравнительный анализ результатов экспериментов по коагуляционно-флокуляционной и флотационной очистке промывных вод от лигносульфонатов показал преимущества флотационной очистки, которая позволяет сократить продолжительность очистки сточных вод с 30 мин до 15, снизить дозы коагулянта в 2 раза (с 300 мг/дм<sup>3</sup> до 150 мг/дм<sup>3</sup>), увеличить эффективность очистки по величине ХПК на 10-15%.

Применение реагентной флотационной очистки позволит значительно упростить технологию реагентной очистки сточных вод, т.к. в этом случае не требуется применения аппаратов смесителей и габаритных отстойников для осаждения хлопков скоагулированных примесей.

Более подробно результаты проведенных нами исследований представлены в опубликованных статьях [100-108].

### **Выводы по главе 3**

1. Исследованы коллоидные свойства сточных вод, содержащих лигносульфонаты, определена зависимость электрокинетического потенциала от рН сточных вод и обоснованы условия проведения процессов коагуляции, флокуляции и флотации.

2. Для очистки промывных сточных вод от взвешенных и коллоидных примесей, осветления воды и снижения содержания в ней гидросульфид-ионов целесообразна коагуляционная обработка воды в присутствии флокулянтов. В ходе проведения исследований обоснован выбор коагулянта и флокулянтов и условия проведения процесса. Условия проведения процесса:

- рН = 8,7-9,0; доза коагулянта – 1,0 - 1,5 г/дм<sup>3</sup> по товарному продукту в зависимости от исходной цветности воды и ХПК;

- катионные флокулянты высокой молярной массы марок «РусФлок-504» и/или «Праестол-810», доза которых составила 2,0-2,5 мг/дм<sup>3</sup> и 1,5 мг/дм<sup>3</sup> соответственно;

- время отстаивания взвешенных веществ 30 мин.

3. Установлены закономерности процесса флотационной реагентной очистки лигнинсодержащих промывных сточных вод и основные факторы, влияющие на эффективность процесса: скорость подачи водовоздушной смеси, давление, размер воздушного пузырька, время контакта. Обоснованы оптимальные условия очистки сточных вод от лигносульфонатов методом реагентной напорной флотации: рН=9 размер, пузырька воздуха не более 30 мкм, доза коагулянта 150 мг/дм<sup>3</sup>, длительность обработки - 15 мин.

4. Сравнительный анализ применения коагуляционных методов и реагентной напорной флотации для очистки сточных вод от лигносульфонатов показал, что проведение процесса в установленном режиме позволяет в два раза снизить дозы реагентов.

## **ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УПАРЕННЫХ ЩЕЛОКОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **4.1. Термический анализ упаренных щелоков**

На международном уровне решаются вопросы по переходу к углеродной нейтральности. Однако, сокращения выбросов «парниковых» газов путем перехода на безуглеродные и низкоуглеродные источники энергии будет недостаточно. Оставшаяся часть баланса должна быть покрыта за счет других мер, включая улавливание, использование и хранение углерода и других «парниковых» газов.

Длительным источником выбросов парниковых газов являются органические отходы (биомассы), к которым можно отнести сельскохозяйственные отходы, отходы лесного хозяйства, промышленные и коммунальные отходы.

Вовлечение отходов в ресурсные и энергетические циклы с использованием способов рекуперации энергии и консервации углерода является актуальной проблемой.

Одним из современных направлений энергетической утилизации отходов с консервацией углерода является производство углеродсодержащих сорбционных материалов.

Известны способы переработки лигнинсодержащих отходов (гидролизный лигнин, природный лигнин, лигнин растительных отходов) с получением углеродных сорбентов [78-95]. Сорбенты на основе лигнина традиционно получают методами карбонизации с последующей их химической или физической активацией паром.

Анализ технологий производства углеродных сорбентов [109-110] 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 не только утилизацию жидких отходов, но и решение экологических проблем, в результате их использования для очистки сточных вод.

При высокой температуре пары воды являются окислителями и активаторами при производстве АУ.

Целесообразно получать гранулированные сорбенты.

С целью обоснования температурного режима процесса термохимического пиролиза жидких лигносульфонатов проведен термический анализ образца жидкого лигносульфоната (упаренного щелока с влажностью 51%) по методике, описанной во 2 главе.

*Условия проведения анализа:*

Начальная температура:	20 – 25 °С
Динамический сегмент нагрева:	25 -1000 °С
Скорость нагрева:	10 град/мин
Скорость защитного газового потока:	20 мл/мин аргон
Материал тигля:	платина

На основании полученных данных установлены основные термоэффекты, тепловые потоки и убыль массы при деструкции образцов.

### ***Анализ результатов термических исследований образца ЖЛС в инертной среде***

Анализ полученных результатов позволил выделить три основных этапа превращений ЖЛС при заданных условиях проведения ТГ, ДТА и ДСК.

Первый этап разложения образца наблюдается в интервале температур 80-140 °С и характеризуется эндотиками с максимумами при температурах 110 °С, 128 °С и 136 °С, которые можно объяснить испарением воды и десорбцией легколетучих соединений – редуцирующих веществ в ЖЛС (спирты, альдегиды). Общая потеря массы в этом интервале температур составляет 48%. Тепловой поток составляет 1436 Дж/г (рис. 4.1).

Наибольшая убыль массы наблюдается в интервале 80-120 °С.

Второй этап деструкции с убылью массы 21,19% происходит в интервале температур 140-400 °С и характеризуется эндопиками при температурах 263,8 °С, 306,6 °С и 386,3 °С. Тепловой поток небольшой и составляет 44,252 Дж/г.

Можно полагать, что в этом интервале температур протекает основной процесс карбонизации лигносульфонатов, разрушение метоксильных групп с образованием метана, отщепление сульфо-групп с выделением диоксида серы, формирование ароматических углеродных структур и непосредственно карбонизация.

В интервале температур 400 – 680 °С не наблюдается ярко выраженных превращений образца, убыль массы составляет 4,6%.

Третий этап деструкции протекает в интервале температур 700- 900 °С и характеризуется эндопиками при температурах 741 °С, 778 °С и 849,6 °С. Тепловой поток в этом интервале температур составил 253,6 Дж/г. Ярко выражен пик при температуре 849,6 °С. Потеря массы составляет 6,2 %.

В этом интервале температур протекают процессы структурирования и графитизации карбонизата, удаление оставшихся кислородсодержащих соединений и летучих (водород, СО). Известно, что процесс активации карбонизатов, полукоксов парами воды с удалением летучим и формированием микропористой структуры протекает в интервале температур 750-800 °С. Можно полагать, что пики 778 °С и 849,6 °С характеризуют эти процессы.

Общая потеря массы образца в интервале температур 25-900 °С составила-79%.

При температуре 600 -800 °С выход карбонизата – 25-30%.

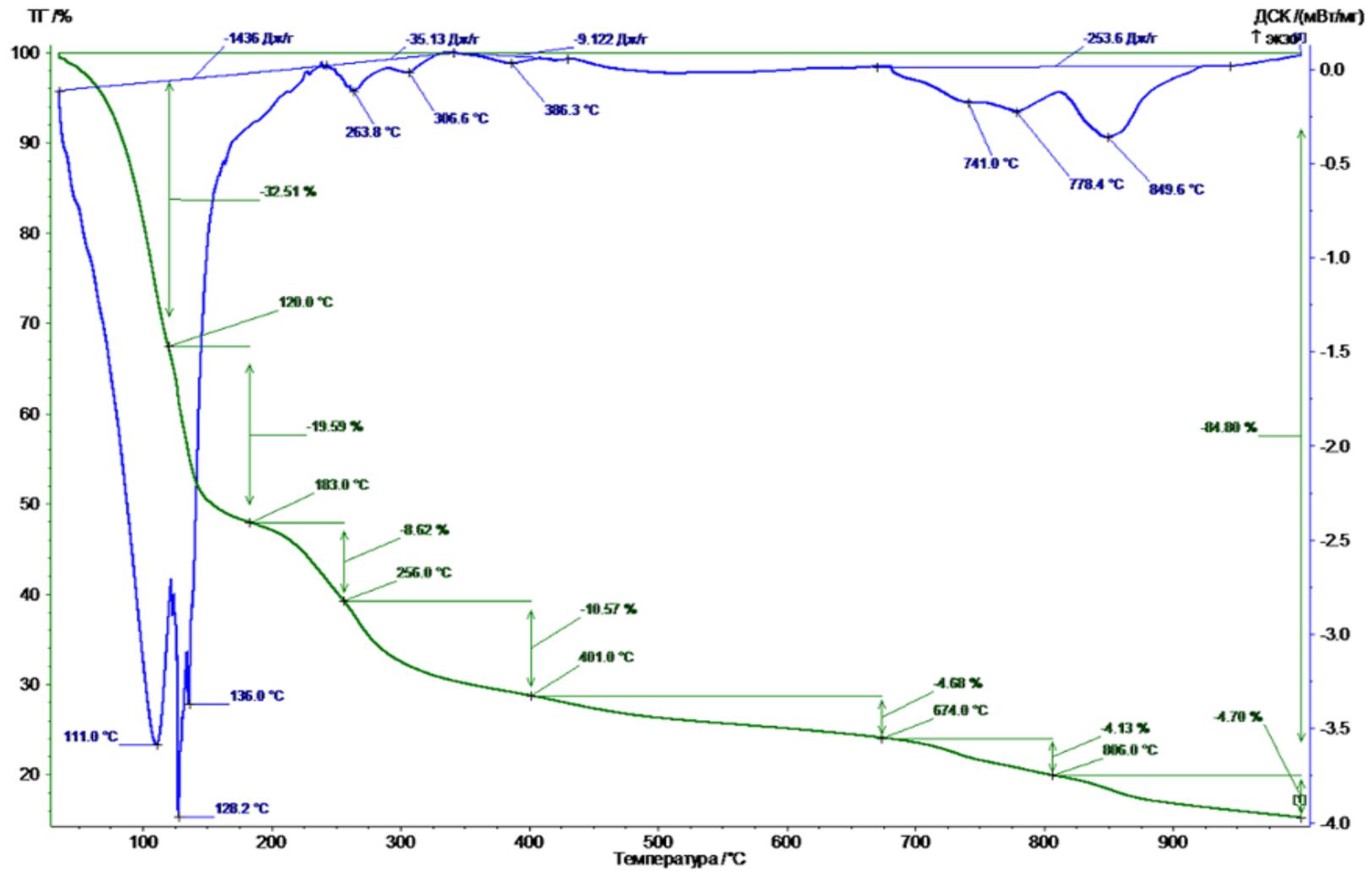


Рисунок 4.1 – Кривые ТГ и ДСК образца ЖЛС

При проведении предварительных экспериментов по термической переработке упаренных щелоков возникли сложности, связанные с карамелизацией поверхности при их нагревании. Формирование плотной поверхностной пленки на поверхности гранул, полученных методом окатывания упаренных щелоков, препятствовало равномерно прогреву и значительно увеличивало длительность обработки, поэтому на первом этапе экспериментов по разработке способа получения сорбента исследовались процессы сушки лигносульфонатов.

## **4.2. Исследование процессов сушки упаренных щелоков**

### **4.2.1. Исследование кинетики сушки упаренных щелоков**

Трудность промышленной переработки жидких лигносульфонатов обусловлена их сложным изменяющимся химическим составом и структурой, а также нестойкостью этих соединений, необратимо меняющих свойства в результате химического или термического воздействия [111].

Полидисперсность лигносульфонатов, наличие редуцирующих веществ, сахаров в их составе в сочетании с высокой влажностью предопределяет сложность процесса термообработки, который сопровождается карамелизацией поверхности высушиваемого материала, что увеличивает длительность процесса сушки и термообработки щелоков.

В этой связи был исследован процесс сушки щелоков в присутствии реагентов.

Кинетическая кривая сушки исходного образца при температуре 120 °С, полученная на анализаторе влажности НХ204 фирмы METTLER TOLEDO (Швейцария), представлена на рисунке 4.2.

Установлено, что время сушки упаренного щелока до влажности 10-11% составляет 25 мин, полное время сушки составляет – 70-80 мин.

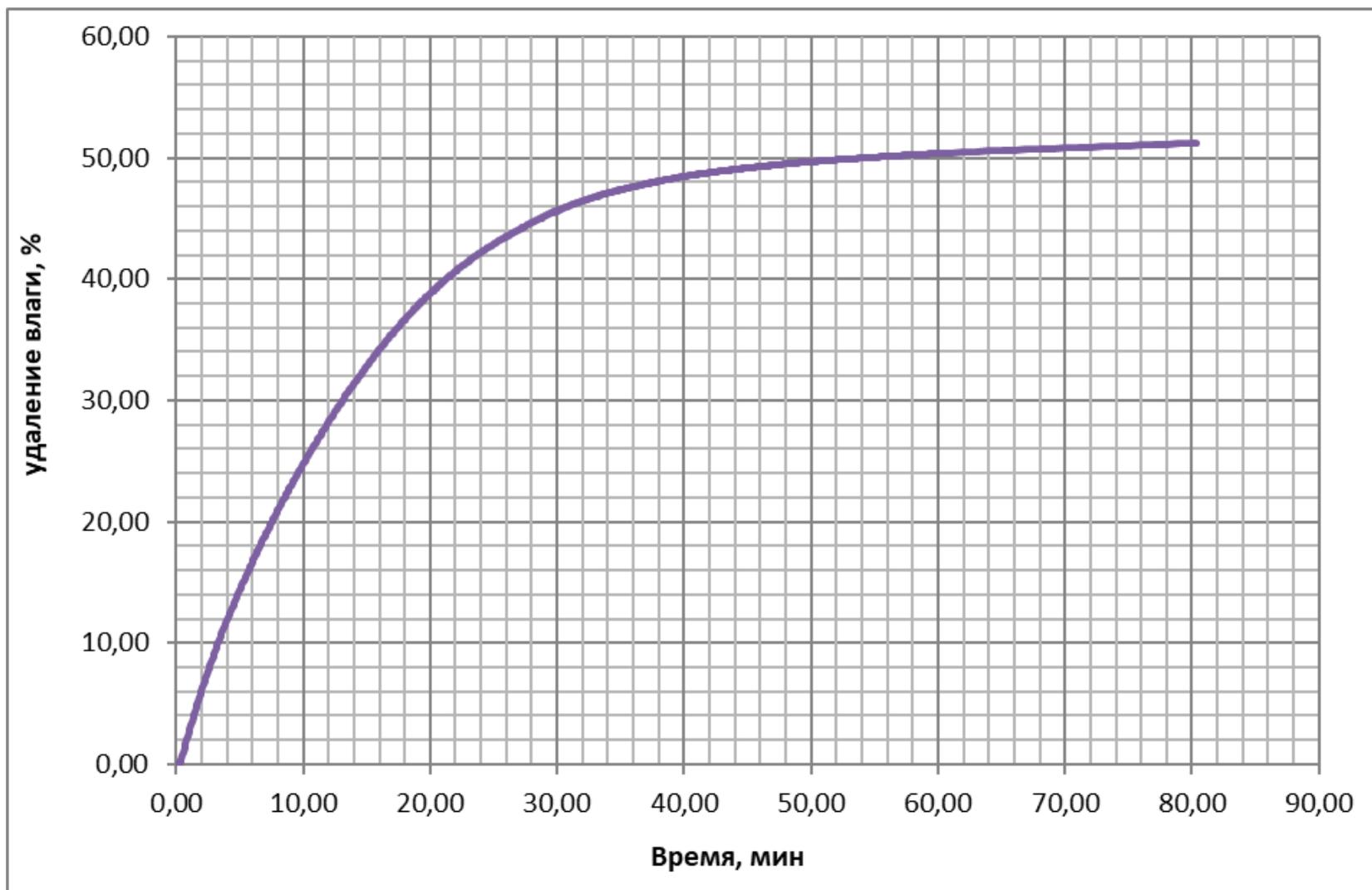


Рисунок 4.2 – Кинетическая кривая сушки ЖЛС

Предварительные эксперименты, анализ научно-технической информации показал, что снизить степень карамелизации возможно при проведении сушки упаренных щелоков в щелочной среде. Исследовались условия проведения сушки щелоков в присутствии щелочных реагентов на скорость процесса.

#### **4.2.2. Исследование сушки упаренных щелоков в присутствии щелочных реагентов**

##### ***Сушка в капельном состоянии***

Для определения оптимальных параметров проведения процесса сушки жидких лигносульфонатов были смоделированы условия сушки в состоянии капель. В экспериментах изучалось изменение размера и массы капель при температурах сушки 110, 120 и 130°C.

Были проведены эксперименты с тремя видами образцов ЖЛС:

1 серия – жидкие лигносульфонаты;

2 серия – жидкие лигносульфонаты, предварительно обработанные раствором гидроксида натрия;

3 серия - жидкие лигносульфонаты», предварительно обработанные раствором гидроксида калия.

Визуальные наблюдения.

T-110°C

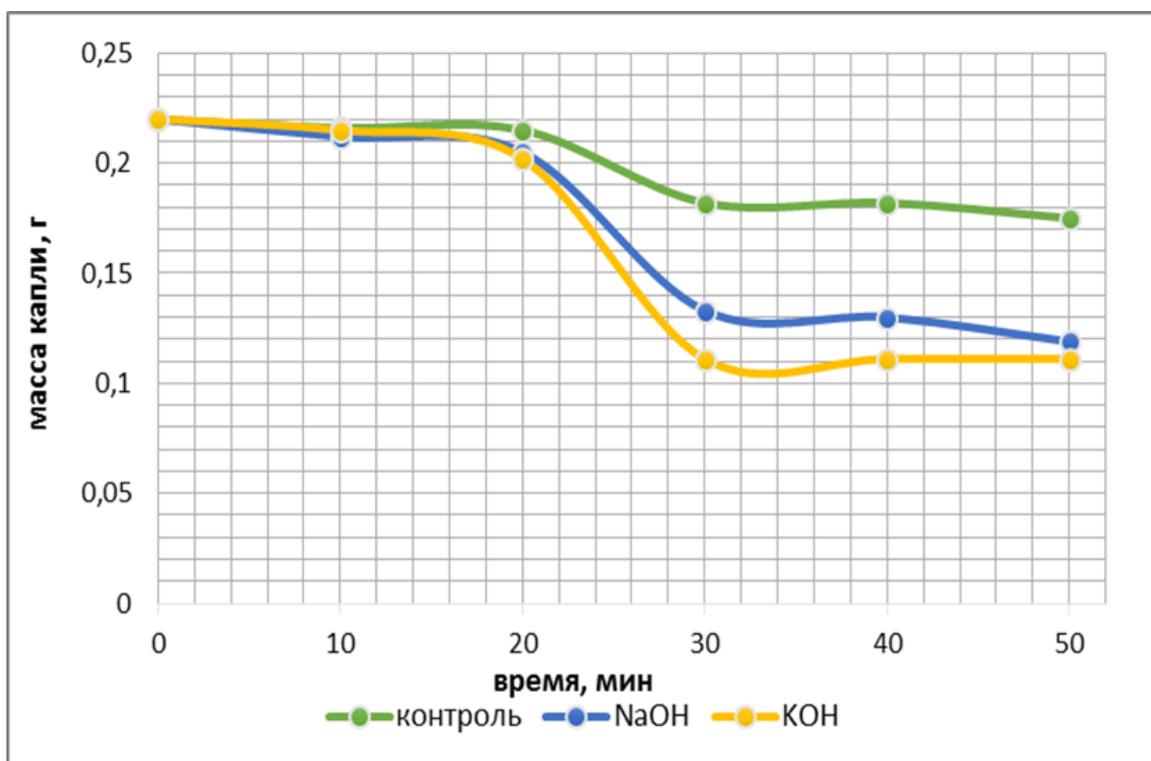
После 10 минут нагрева наблюдали значительные изменения формы капель. Через 20 мин сушки наблюдались явления карамелизации капель (покрытие их тонкой пленкой). Обработанные образцы резко изменили форму и массу. После 40 минут сушки капли полностью потеряли влагу.

T-120°C

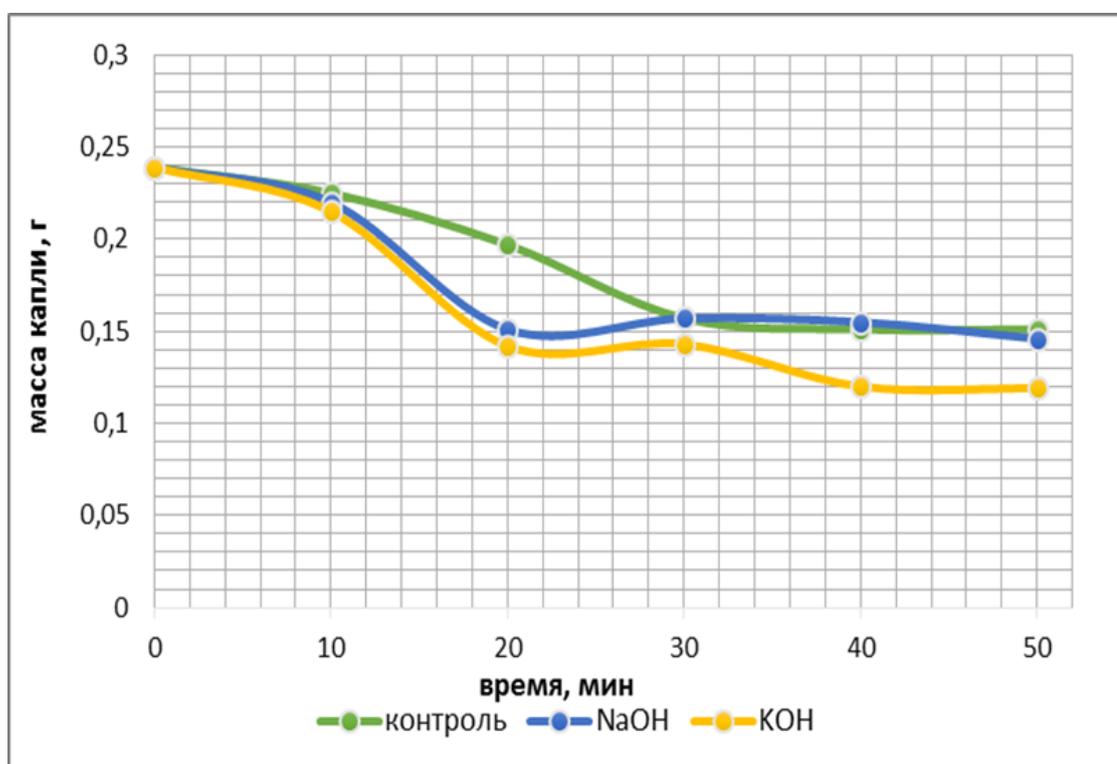
После 10 минут образцы подсохшие, как образцы, которые сушились при 110°C. В дальнейшем не поменялись визуально.

T-130°C

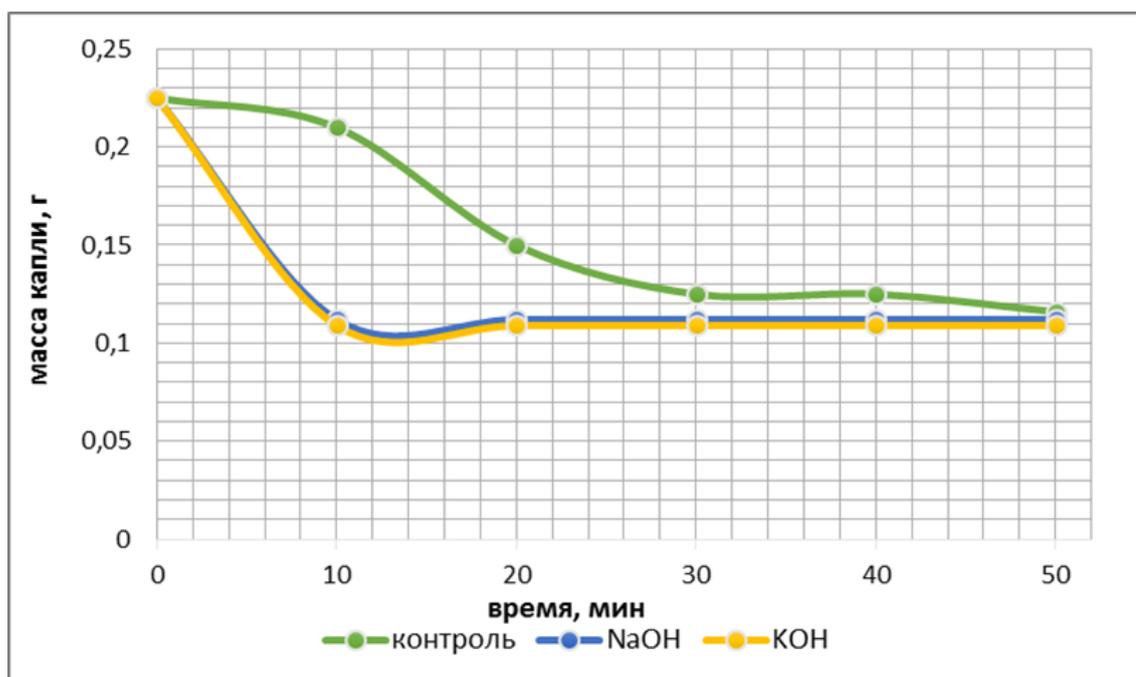
В течении 10 минут обработанные образцы лигносульфоната полностью потеряли влагу и в дальнейшем не наблюдалась значительного изменения формы образцов (рис. 4.3).



а) 110 °C



б) 120 °C



в) 130°C

Рисунок 4.3 – Динамика изменения массы капель при различных температурах

Анализ динамики изменения массы капель по времени в процессе сушки показал, что образцы способны впитывать влагу, находясь в окружающей среде. Этим объясняются скачкообразные изменения динамических кривых сушки. Полученные результаты по капельной сушке позволяют полагать о том, что лигносульфонаты обладают выраженными свойствами влагоемкости и гигроскопичности.

На основании проведенных исследований установлены оптимальные условия проведения процесса сушки щелоков, обеспечивающих снижение степени карамелизации: температура - 120°C, pH=7,5, щелочной реагент – гидроксид калия.

#### ***Исследование кинетики сушки щелоков в присутствии гидроксида калия***

С целью интенсификации процесса сушки, снижения эмиссий кислых газов, пробы упаренных образцов обрабатывались щелочным реагентом (раствором гидроксида калия) до pH = 7,5, затем образцы сушили в

сушильном шкафу. Доза щелочного реагента составила 8-10 г/дм<sup>3</sup> щелоков или 8-10 кг/м<sup>3</sup>. Визуальные наблюдения за процессом показали, что при добавлении щелочи упаренные щелока изменили окраску с карамельно-коричневой на темно-коричневую, а также повышение величины рН щелока увеличивает скорость сушки и снижает процессы карамелизации образцов. Сравнительная характеристика кривых сушки на рисунке 4.4.

Установлено, что обработка щелоков раствором гидроксида калия позволила сократить практически в два раза время сушки. Время сушки до влажности сухого образца 10-11% составляет 10 мин. Полное время сушки – 45-50 мин.

Для оценки влияния обработки на свойства полученных образцов определили содержание редуцирующих веществ. Результаты эксперимента представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Содержание редуцирующих веществ в жидких и сухих лигносульфонатах

Образец	Содержание РВ в жидких лигносульфонатах, %	Массовая доля РВ в сухих лигносульфонатах
Упаренный щелок	6,50	12,66
Обработанный щелочью упаренный щелок	2,37	6,71

Снижение содержания редуцирующих веществ в обработанных щелоках снижает карамелизацию поверхности при сушке лигносульфонатов, способствует интенсивному удалению влаги. На основании проведенных исследований процесса сушки упаренных щелоков установлено, что процессы термической утилизации ЛСТ целесообразно проводить в присутствии щелочных реагентов.

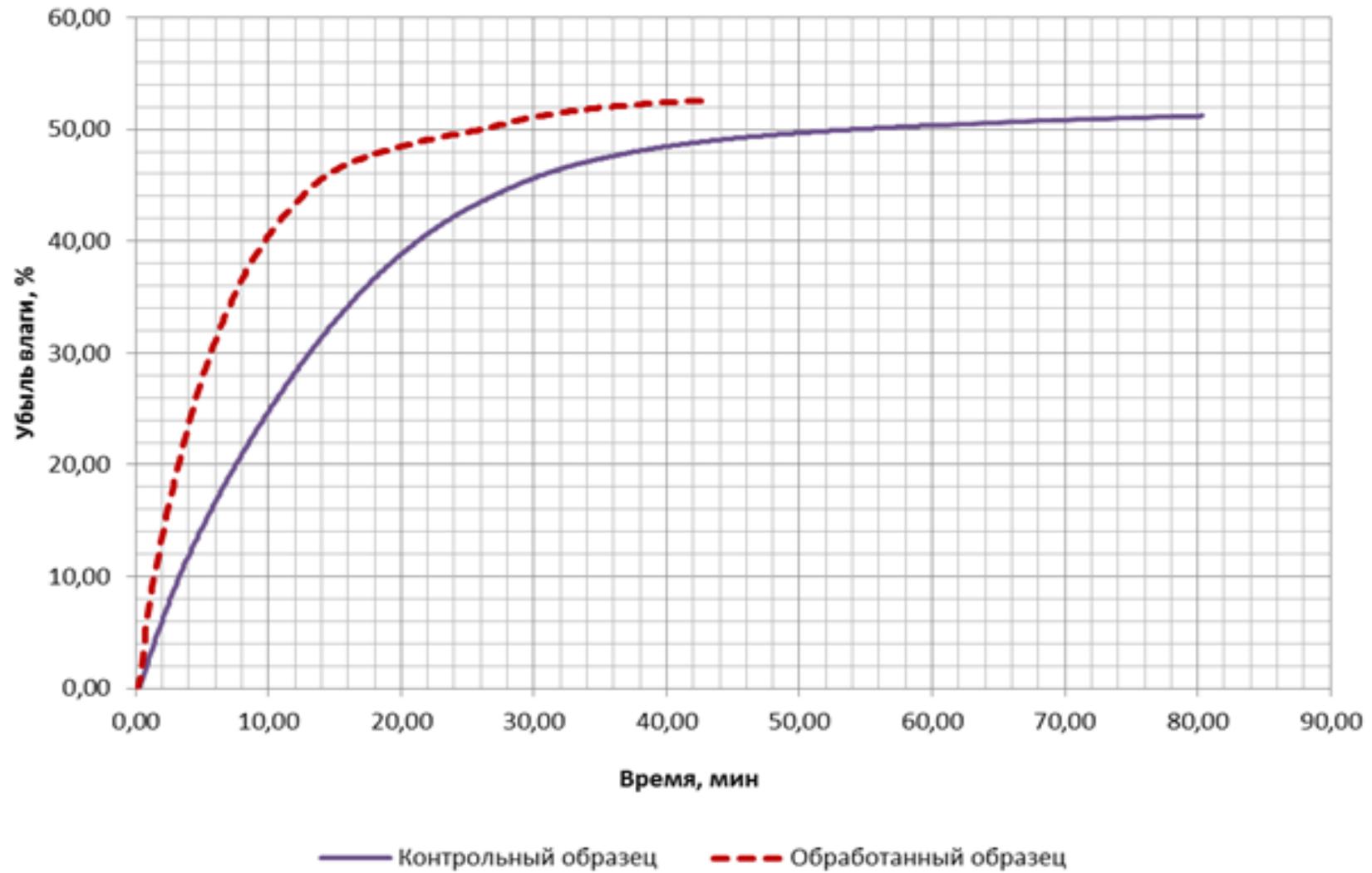


Рисунок 4.4 – Кинетические кривые сушки образцов жидких лигносульфонатов

## **Выводы**

1. Установлено, что упаренные щелока содержат 6,5% редуцирующих веществ (сахаров), которые при их сушке могут привести к их карамелизации.

2. Исследован процесс сушки упаренных щелоков в изотермическом режиме при температуре 120 ° С. Установлено, что процесс сушки сопровождается карамелизацией образца. Формированием тонкой пленки, препятствующей интенсивному испарению влаги, время сушки до влажности сухого образца 10-11% составляет 20 мин.

3. Доказано, что предварительная обработка упаренных щелоков раствором гидроксида калия до величины рН среды равной 7,5 позволяет сократить время сушки практически в два раза. Время сушки до влажности сухого образца 10-11% составляет 9-10 мин.

4. Предварительная обработка упаренных щелоков раствором гидроксида калия снижает процессы карамелизации образцов при сушке.

### **4.3. Получение углеродных сорбентов термохимическим пиролизом жидких лигносульфонатов**

#### **4.3.1. Исследование процессов термической деструкции жидких лигносульфонатов в инертной среде в присутствии гидроксида калия**

В работе проведены исследования возможности переработки упаренных лигносульфонатов с получением углеродных сорбентов методом термохимического пиролиза в присутствии гидроксида калия.

Полагалось, что активатором процесса формирования пористой структуры сорбента будут являться как вода, так щелочные реагенты – гидроксид калия. Установлено, что в процессе термообработки карбонизата происходит интеркалирование, т.е. щелочные реагенты внедряются в структуру его углеродного каркаса, что способствует формированию однородно пористых сорбентов.

Размеры радиусов реагентов играют важную роль в этом процессе.

Когда реагент с большим радиусом, например как KOH – 0,133 нм, интеркалируется в сорбент, он занимает пространство между слоями сорбента, увеличивая расстояние между ними. Это приводит к формированию микропористой структуры, которая обладает большей емкостью для хранения газов и жидкостей. Реагент с меньшим радиусом, такой как NaOH – 0,098 нм, может интеркалироваться в сорбент без значительного изменения его структуры. Таким образом, интеркалирование сорбентов позволяет изменять их свойства в зависимости от требований конкретной задачи [112, 119].

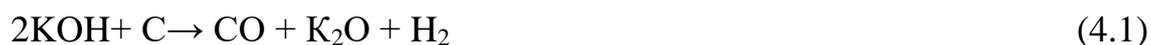
В процессе пиролиза происходит деструкция углеродсодержащего материала, температура является одним из основных параметров пиролиза. На основании проведенного патентного поиска и научно-технической информации выбраны условия проведения процесса карбонизации жидких лигносульфонатов: 600 и 800 °С. Повышение температуры увеличивает глубину и скорость протекающих реакции при пиролизе, а также может определять механизм реакций [110,113-118]. В качестве активатора были использован реагент – гидроксид калия, который влияет на формирование углеродного каркаса, так же для сравнения были проведены эксперименты по пиролизу упаренных лигносульфонатов, влажностью 50 %.

Авторами [120] было доказано, что для получения углеродного сорбента в качестве активатора использовали щелочной реагент – гидроксид натрия, при этом температура активации составила 500-650 °С. Полученные сорбенты характеризовались с высоким выходом и высокой удельной поверхностью 2400 м<sup>2</sup>/г. В работах [116-117] был получен углеродный сорбент с выходом до 50 % при температуре нагрева до 900 °С. При этом получались активированные угли с удельной площадью поверхности 530 м<sup>2</sup>/г.

В ходе исследования установлено, что использование гидроксида калия способствует разрыву связей С-С в лигносульфонате, гетероциклических фрагментах, содержащих связь С-О, и образованию

углеродного каркаса. Результатом этого процесса является увеличение межплоскостных расстояний, что создает условия для формирования микропористой структуры угля, а также образования новых реакционных центров для окислительно-восстановительных реакций.

При активации карбонизатов гидроксидом калия могут протекать следующие реакции [112]:



Суммарно процесс химической активации карбонизатов гидроксидом калия можно описать суммарной химической реакцией:



*Анализ результатов термических исследований образца, содержащего ЖЛС и гидроксид калия, в инертной среде*

Для обоснования выбора температуры термохимического пиролиза ЖЛС проведен термически анализ образца ЖЛС в присутствии гидроксида калия. Кривые ТГ и ДСК представлены на рисунке 4.5.

Анализ полученных результатов показал, что процесс деструкции ЖЛС в присутствии гидроксида калия отличается от деструкции ЖЛС. Процесс деструкции также протекает в три основных этапа, но характеризуется наличием дополнительных эндопиков и наблюдается смещение температурных пиков при испарении воды и деструкции.

Первый этап разложения образца наблюдается в интервале температур 80-180 °С и характеризуется эндопиками с максимумами при температурах 121,8 °С, 133,5 °С и 142 °С, что также связано с испарением воды и десорбцией легколетучих соединений – редуцирующих веществ в ЖЛС (спирты, альдегиды). Общая потеря массы в этом интервале температур составляет 50,3%. Тепловой поток составляет 1475 Дж/г.

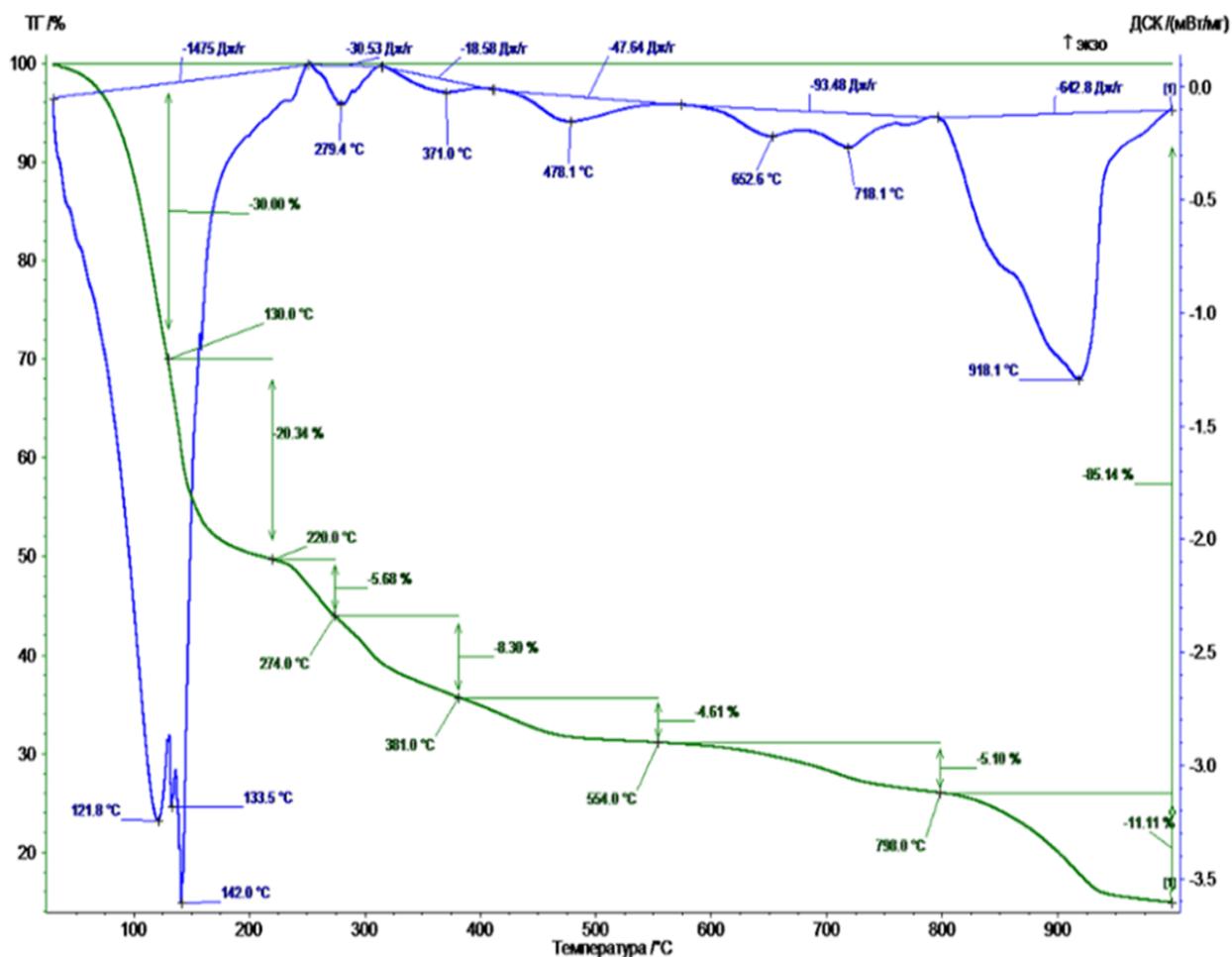


Рисунок 4.5 – Кривые ТГ и ДСК образца, содержащего ЖЛС и КОН

Наибольшая убыль массы наблюдается в интервале 80-130 °С.

Второй этап деструкции с убылью массы 18,51 % происходит в интервале температур 180-555 °С и характеризуется эндотипиками при температурах 279,4 °С, 371,0 °С и 478,1 °С.

Тепловой поток составляет 96,75 Дж/г и в два раза превышает это значение по сравнению с образцом ЖЛС.

Третий этап деструкции протекает в интервале температур 555 - 950 °С и характеризуется эндотипиками при температурах 652,6 °С, 718,1 °С и 918 °С. Пики при температурах 652,6 °С, 718,1 °С не ярко выражены. Тепловой поток составил 93,48 Дж/г, потеря массы – 5,1%. В интервале температур 800- 950 °С наблюдается эндоэффект с пиком при 918 °С. Потеря массы составляет 11 %. Тепловой поток - 642,8 Дж/г. Этот пик может быть связан с взаимодействием гидроксида калия с углеродом.

Общая потеря массы образца в интервале температур 25-950 °С составила-86 % (выход карбонизата -14 %)

При температуре 800 °С выход карбонизата – 28 %.

Обобщенные результаты термического анализа образцов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Термические характеристики образцов

Интервал температур °С	Температура пика, °С	Потеря массы, %	ΔН, Дж/г	Возможные процессы	Общая потеря массы, %	Суммарный тепловой эффект ΔН <sub>общ</sub> , Дж/г
ЖЛС						
80-140	110 , 128 136	48	+1436	Испарение воды, десорбция летучих	При 800 °С 80,0	+1733,85
140-400	63,8 , 306,6 386,3	21,19	+44,25	Деструкция ЖЛС с образованием карбонизата		
700-900	741 778 849,6	12,2	+253,6	Карбонизация и активация паром		
ЖЛС + КОН						
80-180	121,8 133,5 142	50,3	+1475	Испарение воды, десорбция летучих	При 950 °С 86  При 800 °С 72	+ 2308
180-555	279,4 371,0 ° 478,1	18,51	+96,75	Деструкция ЖЛС, карбонизация, взаимодействие КОН с летучими		
555 -800	652,6 718,1	5,1	+ 93,48	дегидратация КОН		
800 -950	918	11,0	+ 642,8	Взаимодействие углерода с КОН		

## **Выводы**

1. Установлено, что основные процессы деструкции образцов ЖЛС и композиции, содержащей ЛС и КОН, протекают в интервале температур 200-600 °С и 700-900 °С.

2. На основе результатов термического анализа образцов установлено и обзора научно-технической информации для обоснования параметров проведения процесса термохимического пиролиза ЖЛС в присутствии гидроксида калия в работе были выбраны следующие варианты проведения исследований по утилизации ЖЛС с получением углеродных материалов:

скорость нагрева - 10 °С/мин,

температура пиролиза 600 °С и 800 °С

соотношение КОН : ЖЛС = 1:10, 1:20; 1:5.

### **4.3.2. Экспериментальные исследования получения углеродных сорбентов методом термохимического пиролиза**

В работе проведены исследования возможности переработки упаренных лигносульфонатов с получением углеродных сорбентов методом термохимического пиролиза в присутствии гидроксида калия, методика получения углеродного сорбента описана в главе 2, страницы 51-55.

Из анализа литературных данных и предварительных исследований, нами были выбраны условия проведения процесса карбонизации жидких лигносульфонатов в присутствии КОН: 600 и 800 °С [110-115].

Исследовалось влияние температуры и соотношения реагентов на степень обгара, сорбционные свойства и на формирование пористой структуры углеродного сорбента. При использовании для получения сорбента упаренных щелоков оптимальное соотношение ЖЛС:КОН составляет 10:1, температура обработки 800 °С, при этом емкость по красителю метиленовому голубому увеличивается в 3 раз по сравнению с необработанным щелочью образцом (с 80,0 до 255,0 мг/г), по йоду в 2 раза (от 520 до 1079,5 мг/г). Полученные результаты исследований представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Характеристика сорбционной активности образцов  
углеродных сорбентов

Образец	Массовое соотношение отход: КОН	рН водной вытяжки	Степень обгара, %	Суммарная пористость по влагоемкости, г/см <sup>3</sup>	Сорбционная активность по метиленовому, 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

Внешний вид полученного углеродного сорбента представлен на рисунке 4.6.



Рисунок 4.6 – Образец УСЛ - 6

#### 4.4. Анализ пористой структуры и технических свойств полученных образцов

Для исследования параметров пористой структуры были выбраны следующие образцы:

*Образец УСЛ – 4* получен из ЖЛС без смешения, пиролиз проводился в течение 60 минут при 800 °C, влажность составляла 40 %.

Образец УСЛ – 6 получен смешением ЖЛС и КОН в массовом соотношении 10:1, пиролиз проводился в течение 60 минут при 800°С, влажность при этом 40 %.

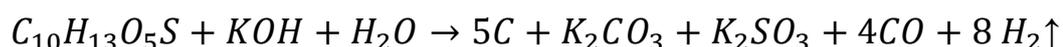
Анализ структуры пор полученных образцов углеродных сорбентов проводился с использованием стандартных методик, принятых в области адсорбционной техники. Определены: характеристическая энергия адсорбции и ширина щели микропор. Для исследования пористой структуры АУ использовался анализатор сорбции газов NOVA 1200e компании Quantachrome. Расчеты проводились на основе уравнения Дубинина-Радушкевича, которое является частью теории объемного заполнения микропор. Измерения проводились при температуре 77 К, что соответствует значению -196° С. Результаты анализа пористой структуры представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры пористой структуры образцов углеродных сорбентов

Параметр	Ед. измерения	УСЛ-4	УСЛ-6	БАУ
<b>Площадь поверхности</b>				
Удельная поверхность по теории Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ)	м <sup>2</sup> /г	138,2	671,8	520
Поверхность микропор по методу Дубинина-Радушкевича	м <sup>2</sup> /г	189,1	775,5	367
<b>Объем пор</b>				
Общий объем пор с радиусом менее 56,1 нм при относительном давлении P/P <sub>0</sub> = 0.98	см <sup>3</sup> /г	0,1	0,33	0,30
Объем мезопор	см <sup>3</sup> /г	0,03	0,05	0,06
Объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича	см <sup>3</sup> /г	0,058	0,28	0,22
<b>Размер пор</b>				
Средний радиус пор	нм	1,26	0,99	0,7
Полуширина пор по методу Д-Р	нм	0,92	0,81	0,60
<b>Метод Дубинина-Радушкевич (до 0,2 адсорбционная ветка)</b>				
Характеристическая энергия адсорбции	кДж/моль	14,19	16,08	16,8
Поверхность микропор	м <sup>2</sup> /г	164,0	775,47	584

Как видно из таблицы, образец УСЛ-6 (пиролиз при 800 °С в течение 60 минут, массовое соотношение ЖЛС:КОН = 10:1) характеризуется развитой пористой структурой (площадь удельной поверхности - 671 м<sup>2</sup>/г, объем микропор - 0,28 см<sup>3</sup>/г, средний радиус пор - 0,99 нм). Пористая структура представлена в основном микропорами, так как после промывки водой и внедрения в структуру углеродного сорбента, гидроксид калия увеличивает расстояние между плоскостями. Именно этим фактором можно объяснить высокую сорбционную емкость УСЛ-6 по йоду (1079,5 мг/г).

На элементном анализаторе определен состав ЖЛС и рассчитана брутто-формула в пересчете на сухое вещество: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>S. Химизм реакции, протекающий в ходе окислительно-восстановительного процесса, представлен в уравнении:



Установлено, что при термообработке образца ЖЛС с гидроксидом калия образуется водород и соединения калия K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, которые выступают в качестве активаторов, таким образом, происходит формирование пористой структуры сорбента.

Для образцов УСЛ – 4 и УСЛ – 6 определены физико-химические свойства. Для сравнения взяты промышленные АУ марки – БАУ. Результаты исследований представлены в таблице 4.5.

Существенным отличием УСЛ-4 от УСЛ-6 является его большая плотность, в значительной степени может влиять на сорбционные свойства. В отличие от промышленного активного угля – БАУ, полученные образцы УСЛ – 6 имеет повышенную зольность (16,0 %). По техническим характеристикам полученные углеродные сорбента из лигносульфоната сопоставимы с промышленными марками АУ - БАУ.

Таблица 4.5 – Технические характеристики образцов УСЛ

Показатель	УСЛ-4	УСЛ- 6	БАУ
Массовое соотношение ЖЛС:КОН	Без КОН	10:1	-
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	200	135	450
рН водной вытяжки	5,9	7,9	7,5
Массовой содержание золы, %	11,7	16,0	14,2
Механическая прочность, %	80	70	80

#### 4.5. Исследование ионообменных свойств полученных углеродных сорбентов и применение их для очистки промывных сточных вод

##### *Определение ионообменной емкости углеродных сорбентов из лигносульфонатов*

По методикам, представленным в главе 2, исследованы ионообменные свойства полученных углеродных сорбентов из лигносульфонатов.

Использованы образцы УСЛ - 4 и УСЛ - 6. Для сравнения был взят промышленный образец АУ марки БАУ, путем пиролиза древесины березы при высоких температурах без доступа кислорода с последующей активацией. Результаты исследований представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Сорбционная емкость углеродных сорбентов

Показатель	УСЛ - 4	УСЛ - 6	БАУ
Соотношение ЖЛС:КОН	0	10:1	0
Сорбционная емкость по кислоте (анионообменная емкость), мг-экв/г	1,7	3,7	0,4
Сорбционная емкость по щелочи (катионообменная емкость), мг-экв/г	0,4	0,3	0,68

Анализ результатов показал, что образец УСЛ-6 характеризуется высокой анионообменной емкостью, в 9 раз превышающей этот показатель по сравнению с образцом БАУ.

Проведенные исследования сорбционных и ионообменных свойств образцов УСЛ, полученных термохимическим пиролизом в установленных оптимальных условиях ( $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соотношение ЖЛС: КОН 10:1), показали, что они обладают развитой пористой структурой (объем микропор -  $0,27\text{ см}^3/\text{г}$ ) и высокими анионообменными свойствами, что позволяет использовать их для очистки сточных вод от органических примесей, а также в качестве ионообменного материала.

#### **4.6. Исследование возможности применения УСЛ для очистки сточных вод производства целлюлозы**

Углеродные сорбенты находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Они используются для очистки технологических растворов от органических примесей и для глубокой очистки сточных вод перед их сбросом в окружающую среду или перед повторным использованием в технологическом процессе. Сорбенты, полученные из углеродного сырья, обеспечивают высокое качество очищенной воды, которое соответствует установленным стандартам и требованиям.

После осуществления экспериментов по реагентно-флотационной очистке сточных вод от лигносульфонатов проведены предварительные исследования по адсорбционной доочистке стоков с использованием активных углей марок АГ-3, БАУ и углеродных сорбентов на основе жидких лигносульфонатов (УСЛ-6), полученных термохимическим пиролизом. Получены изотермы адсорбции (рис. 4.7). Сорбционную емкость определяли по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (4.1)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация лигносульфонатов в исследуемой воде, мг/дм<sup>3</sup>,

$C_p$  – равновесная концентрация лигносульфонатов, мг/дм<sup>3</sup>,

$V$  – объем исследуемой воды, дм<sup>3</sup>,

$m$  – масса адсорбента.

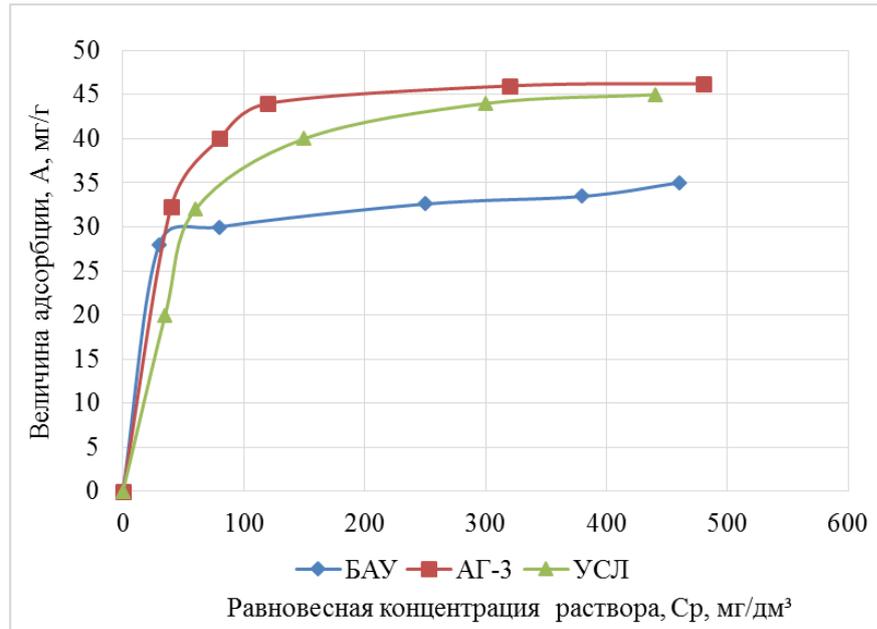


Рисунок 4.7 – Изотерма адсорбции лигносульфоната

Анализ изотерм адсорбции по извлечению из сточных вод целлюлозно-бумажного производства лигносульфонатов показал, что полученная изотерма адсорбции соответствует I типу. Наибольшую сорбционную активность проявляют промышленный образец АГ-3 и полученный в лабораторных условиях образец УСЛ.

Изотермы адсорбции лигносульфонатов на исследуемых образцах представлены в координатах уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра (рис. 4.8-4.9).

В инженерных расчетах изотерму адсорбцию описывают эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$A = K \cdot C^{-n} \quad (4.2)$$

где  $K$  и  $n$  – коэффициенты, определяемые экспериментально.

Для определения коэффициентов  $K$  и  $n$  обе части уравнения Фрейндлиха логарифмировали и представляли в виде:

$$\lg A = \lg K - n \lg C \quad (4.3)$$

Затем строили зависимость  $\lg A = f(C)$  и графически определяют коэффициенты в уравнении (4.2).

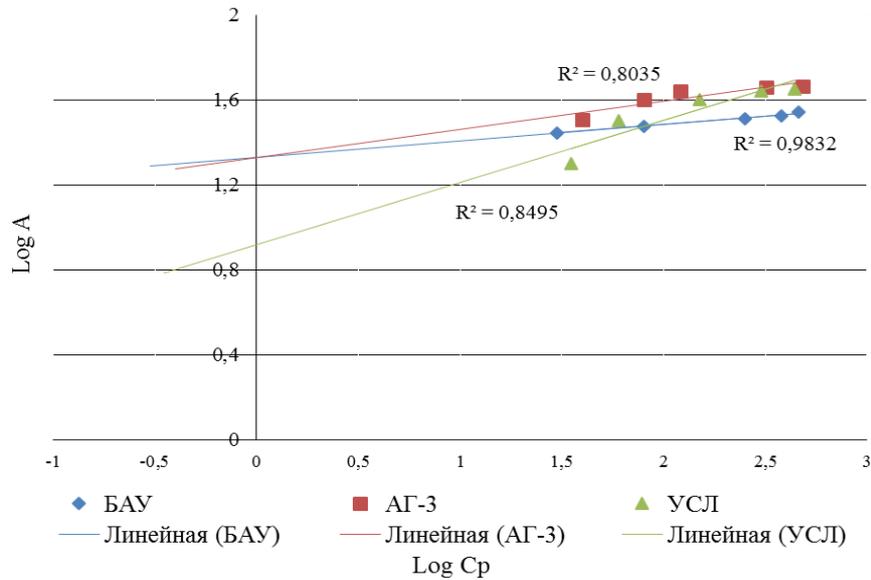
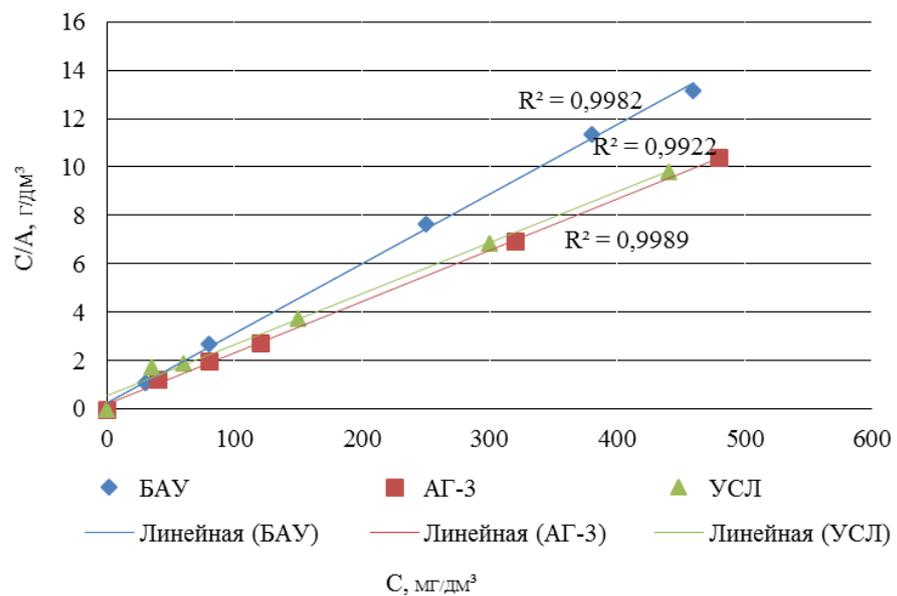


Рисунок 4.8 – Изотермы адсорбции в координатах уравнения Фрейндлиха

Для того чтобы рассчитать константы уравнения Ленгмюра (4.4) его приводили к линейному виду (4.5).

$$A = A_0 \cdot \frac{KC}{KC + 1} \quad (4.4)$$

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{max} \cdot K} + \frac{1}{A_{max}} \cdot C \quad (4.5)$$



4.9 – Изотермы адсорбции в координатах уравнения Ленгмюра

Как видно из представленных на рисунке 4.8 данных, адсорбция лигносульфонатов на образцах АГ-3, БАУ и УСЛ с достаточно высоким коэффициентом корреляции описывается уравнением Ленгмюра.

Константы уравнений изотерм адсорбции ЛС, рассчитанные при построении изотерм в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Константы уравнений

Марка АУ	Константы Фрейндлиха			Константы Ленгмюра		
	1/n	К	R <sup>2</sup>	A <sub>макс</sub>	К	R <sup>2</sup>
БАУ	0,077	21,38	0,98	34,72	0,12	0,998
АГ-3	0,133	21,42	0,80	47,17	0,10	0,998
УСЛ	0,292	8,33	0,85	47,39	0,04	0,992

Анализ полученных результатов и сопоставление максимальной сорбционной емкости по лигносульфонатам исследованных сорбентов позволило выявить взаимосвязь с параметрами их пористой структуры (данные представлены в табл. 4.8.).

Таблица 4.8 – Взаимосвязь между параметрами пористой структуры УС и сорбционной емкости по лигносульфонатам

Марка АУ	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Полуширина, микропоры, нм	Сорбционная емкость, мг/г
УСЛ	0,28	0,05	0,81	47,39
АГ-3	0,25	0,12	0,70	47,17
БАУ	0,22	0,08	0,58	34,72

Установлено, что емкость по лигносульфонатам зависит как от размера микропор, так и объема мезопор, т.е. можно полагать, что крупные молекулы лигносульфонатов адсорбируются в части микропор (полуширина микропоры более 0,6) и в мезопорах.

Использование полученных моделей позволило рассчитать величину адсорбции и выбрать дозу сорбента при сорбционной доочистке сточных вод производства целлюлозы от лигносульфонатов до остаточной концентрации лигносульфонатов 15 мг/дм<sup>3</sup>. В лабораторных экспериментах использовали сточные воды подвергнутые предварительной очистке способом реагентной флотации.

Доза сорбента составила 1,5 г/ дм<sup>3</sup> при проведении доочистки воды в статическом режиме в одну стадию.

Очищенная сточная вода может быть вторично использована в технологическом цикле для отмывки целлюлозы.

Установлено, что сорбционная активность АУ по лигносульфонатам зависит от размера микропор и от объема мезопор. Как видно из представленных данных, размер микропор УСЛ больше, чем микропоры активных углей марок БАУ и АГ-3 и, соответственно, его сорбционная емкость выше. Полученные сорбенты могут быть использованы для доочистки сточных вод, так как эффективность очистки составила более 90%.

#### **Выводы по главе 4**

Разработан способ утилизации жидких лигносульфонатов методом термохимического пиролиза, заключающийся в обработке упаренных щелоков гидроксидом калия, гранулировании методом окатывания и термоборботке гранул при соотношении ЖЛС: КОН = 10:1 и температуре 800 °С в течение 60 минут с получением микропористого углеродного сорбента по сорбционным свойствам сопоставимым с известными промышленными образцами АУ, полученными из растительного сырья.

Более подробно результаты проведенных исследований представлены в статьях [121-127].

## **ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

### **5.1. Разработка технических решений локальной очистки промывных сточных вод**

Проведенный анализ сооружений по очистке сточных вод с применением физико-химических методов показал, что реализация реагентно-флотационного процесса очистки промывных сточных вод цеха получения целлюлозы возможна с внедрением локальных очистных сооружений - флотационных установок различного типа [128-129].

Для разработки технологии локальной очистки сточных вод предлагается использование флотофильтра, типа KWI RU, представляющего собой многосекционный аппарат, в котором вода перемещается по секциям и подвергается последовательной очистке: коагуляции, флотации, осаждению, сорбции.

На первом этапе промывные сточные воды проходят секцию коагуляции-флокуляции, на втором реагентную напорную флотацию. Очищаемая вода вводится в верхнюю часть смесителя через тангенциально расположенный патрубок и благодаря этому приобретает быстрое вращательное движение, используемое для смешивания воды с коагулянтом.

Перед флотационной очисткой вода, обработанная коагулянтом, смешивается с водой, насыщенной воздухом, с помощью компрессора. В процессе смешения мельчайшие пузырьки воздуха присоединяются к частицам загрязнений и поднимают их выше уровня воды. Образовавшаяся на поверхности воды флотопена для предотвращения вторичного загрязнения постоянно удаляется специальным приспособлением, затем вода с остаточными загрязнениями поступает на фильтрацию. В качестве загрузки фильтров применяется щебень, песок или комбинированные загрузки (щебень-песок-гидроантрацит). Замыкает процесс очистки сорбция на

активных углей, полученных термохимическим пиролизом лигносульфонатов (рис. 5.1).

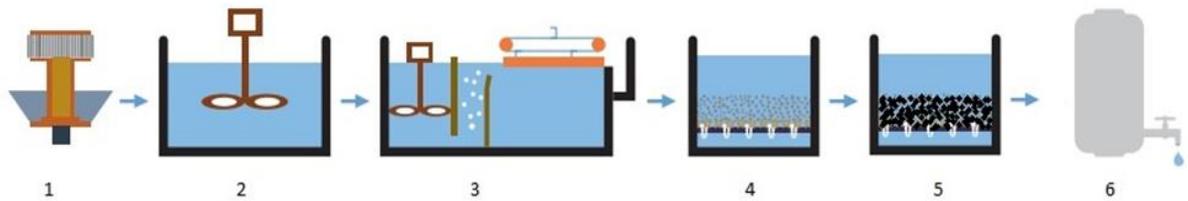


Рисунок 5.1 – Система очистки сточных вод производства целлюлозы в флотационном фильтре

1 - вход сточной воды, 2 – коагуляция, 3 – флотация, 4 – фильтрация, 5 – адсорбция, 6- выпуск очищенных сточных вод

На рисунке 5.2 представлен флотационный фильтр, сочетающий методы напорной флотации и многоступенчатой фильтрации в одном устройстве. Это позволяет достичь высокого качества очистки воды. Устройство представляет собой цилиндрический аппарат с прямоугольным сечением, который разделен перегородками на четыре последовательные камеры. Каждая из них рассчитана на нахождение воды внутри нее в течение 8-10 минут. Основными преимуществами данного устройства являются:

- коагуляция, флотация и фильтрация проводятся в одном аппарате;
- отсутствуют промывные воды, обратная промывка фильтрующей загрузки происходит непрерывно и одновременно с процессом очистки, промывные воды возвращаются в коагуляционную камеру;
- фильтрующая загрузка подбирается для каждого вида воды, состоящая из двух слоев мелкозернистого песка, песка- гидроантрацита, алюмосиликатной загрузки и т.д.



Рисунок 5.2 – Флотационный фильтр

Были рассчитаны технологические параметры локальной установки.

**Исходные данные для расчета:**

- производительность – 70 м<sup>3</sup>/час;
- химический состав сточных вод поступающих на очистку в флотофильтр представлен в таблице 5.1;
- эффективность очистки составляет 90 %.

Таблица 5.1 – Химический состав сточных вод, образующихся при производстве целлюлозы

Показатель	Ед. изм.	Значение показателя
рН	ед. рН	7,5±0,5
Цветность	ед.Ц	300±50
ХПК	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	2500±200
Лигносульфоновые кислоты	мг/дм <sup>3</sup>	300±50
Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	700±50
Суммарное содержание Н <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	20±5

Объем  $W$  каждой из камер флотатора можно определить по формуле:

$$W = \frac{Q_{\text{ч}} \cdot Q_{\text{р}}}{60 \cdot \eta} \quad (5.1)$$

Где  $Q_{\text{ч}}$  — часовая производительность установки, м<sup>3</sup>/ч;

$Q_{\text{р}}$  — расход рециркулирующей воды, равный проценту от  $Q_{\text{ч}}$  на каждую работающую флотационную камеру, м<sup>3</sup>/ч;

$\eta$  — коэффициент объемного использования флотатора = 0,4.

$$W = \frac{(70 + 70 \cdot 0,15)}{60 \cdot 0,4} = 3,35 \text{ м}^3$$

$$W = \frac{(70 + 70 \cdot 0,15)}{60 \cdot 0,4} = 3,35 \text{ м}^3$$

$$W = \frac{(70 + 70 \cdot 0,15)}{60 \cdot 0,4} = 3,35 \text{ м}^3$$

$$W = \frac{(70 + 70 \cdot 0,15)}{60 \cdot 0,4} = 3,35 \text{ м}^3 \quad (5.2)$$

Рабочая глубина флотатора  $H_\phi$  определяется высотой флотационных камер, которую рассчитывают по формуле:

$$H_\phi = 0,06 \cdot V_{\text{восх}} \cdot t_k \quad (5.3)$$

где  $V_{\text{восх}}$  - скорость восходящего движения воды в камере, мм/с (принимается в пределах 6—8 мм/с),

$$H_\phi = 0,06 \cdot 6 \cdot 6 = 2,16 \text{ м} \quad (5.4)$$

Для упрощения конструирования принимаем высоту камеры 2,5 м.

Определяем площадь камер флотофильтра:

$$S_{\text{камеры}} = \frac{W}{H_\phi} = \frac{3,35}{2,5} = 1,34 \text{ м}^2 \quad (5.5)$$

Общая площадь составляет:

$$S_{\text{общ}} = S_{\text{камеры}} \cdot 4 = 1,34 \cdot 4 = 5,36 \text{ м}^2 \quad (5.6)$$

Из площади находим радиус:

$$S_{\text{общее}} = \frac{\pi \cdot r^2}{2}, \text{ отсюда } r = \sqrt{\frac{2 \cdot S}{\pi}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 5,36}{3,14}} = 1,85 \text{ м} \quad (5.7)$$

### Реагентное хозяйство

Коагуляция осуществляется железным купоросом дозами, соответственно равными 300 мг/дм<sup>3</sup> или 0,3 кг/м<sup>3</sup> по Fe (II).

Расход в час:

$$\begin{aligned} P_{\text{ч}} &= D \cdot Q_{\text{ч}} \\ P_{\text{ч}} &= 0,3 \cdot 70 = 21 \text{ кг/час} \end{aligned} \quad (5.8)$$

Емкость растворного бака коагулянта  $W_p$  определяется по формуле:

$$W_p = \frac{Q_{\text{ч}} \cdot n \cdot D}{1000 \cdot b_p \cdot \gamma} \quad (5.9)$$

где  $Q_{\text{ч}}$  – расход воды, м<sup>3</sup>/ч;

$n$  – время, на которое заготавливают раствор коагулянта;

$D_k$  – доза коагулянта, г/ м<sup>3</sup>;

$b_p$  – концентрация раствора коагулянта в растворном баке в %;

$\gamma$  – объемный вес раствора коагулянта, т/м<sup>3</sup>.

$$W_p = \frac{70 \cdot 6 \cdot 300}{1000 \cdot 10 \cdot 1} = 12,6 \text{ м}^3 \quad (5.10)$$

Объем расходного бака на суточный расход сточных вод при концентрации раствора коагулянта в расходном баке  $b = 5\%$ .

$$W = \frac{W_p \cdot b_p}{b} \quad (5.11)$$

$$W = \frac{12,6 \cdot 5}{10} = 6,3 \text{ м}^3 \quad (5.12)$$

### Сооружения для приготовления флокулянта

Флокуляция осуществляется катионным флокулянтом марки «Праесто-810» дозой 1,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Производительность мешалки:

$$g_m = \frac{Q_{o.c.} \cdot D}{1000}, \quad (5.13)$$

где  $Q_{o.c.}$   $Q_{o.c.}$  – производительность очистной станции, м<sup>3</sup>/сут;

$D$  – доза флокулянта, мг/дм<sup>3</sup>.

$$g_m = \frac{1680 \cdot 1,5}{1000} = 2,52 \text{ кг/сут} \quad (5.14)$$

Определяем емкость мешалки:

$$W = \frac{g_m \cdot 100}{b \cdot \gamma \cdot 1000}, \quad (5.15)$$

где  $b$  – концентрация раствора флокулянта, %;

$\gamma$  – удельный вес раствора флокулянта,  $\gamma = 1$  т/м<sup>3</sup>.

$$W = \frac{2,52 \cdot 100}{0,05 \cdot 1 \cdot 1000} = 5,04 \text{ м}^3 \quad (5.16)$$

Объем расходного бака:

$$W_{p.б.} = W \cdot t, \quad (5.17)$$

где  $t$  – время хранения раствора флокулянта, сут

$$W_{p.б.} = 5,04 \cdot 7 = 35,8 \quad (5.18)$$

Технологические параметры одного флотационного фильтра представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Технологические параметры флотационного фильтра.

Объем сточных вод, м <sup>3</sup> /час	Размеры			Площадь одной секции, м <sup>2</sup>	Время очистки в одной секции, мин
	Высота, м	Диаметр, м	Площадь, м <sup>2</sup>		
70	2,5	3,7	5,36	1,2	10

По полученным расчетам были рассчитаны основные размеры флотофильтра (рис.5.3).

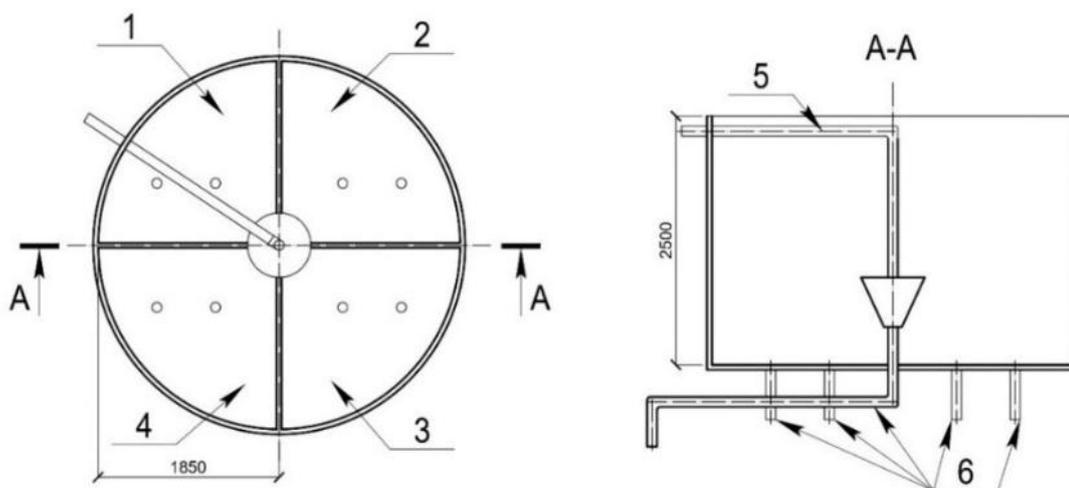


Рисунок 5.3 –Конструкция флотофильтра

1- коагуляционно-флокуляционная камера, 2 – флотационная камера, 3 – фильтрационная камера, 4 - сорбция на активных углях, полученных термохимическим пиролизом лигносульфонатов, 5 – подача сточной воды на очистку, 6- патрубки отвода очищенных сточных вод

## 5.2. Разработка технологической схемы утилизации жидких лигнинсодержащих отходов с получением углеродного сорбента

Проведенные лабораторные исследования позволили разработать функциональную модель и рассчитать материальный баланс процесса

производства сорбционного угля из лигнинсодержащих отходов методом термохимического пиролиза в присутствии гидроксида калия (рис. 5.4).

Исходное сырье из бункера сырья ленточным питателем подают в смеситель, где происходит смешивание порошкообразным КОН. Смеситель представляет собой смесительную камеру, внутри которой размещены 2 ротора с мешалками. После смесителя смесь подают на гранулятор, где происходит одновременно сушка и гранулирование. Комбинированная конструкция позволяет одновременно подвергать сушке и грануляции. Сушильная камера состоит из вертикальной трубы. В нижней части вставлена сетка, где происходит сушка материала. В вертикальной трубе расположена сепарационная часть, куда вмонтирован гранулятор, который представляет собой шнековый экструдер. Гранулы снимаются с помощью вращающихся ножей. Размер гранул от 0,5 до 2 мм, продолжительность сушки составляет 10-15 минут.

Из гранулятора сформировавшиеся гранулы подаются по ленточному питателю в установку термической деструкции. Установка представляет собой цилиндрический сосуд из жаростойкой стали (рис.5.5). Сырье загружается в пиролизную камеру, через окно для загрузки. Реагентный пиролиз проводят при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 60 минут. Образовавшийся сухой остаток (углеродный сорбент) выгружается в аппарат с мешалкой, куда подается вода для промывки полученного композиционного сорбционного материала от продуктов термического разложения КОН. После промывки сорбционный материал подается далее с помощью шнекового транспортера на сушку в конвейерную сушилку. Сушка осуществляется при  $T \approx 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После стадии сушки гранулированный материал поступает на сортировку, где происходит отсев, после сортировки получается готовый продукт. Выход углеродного сорбента составляет 302 кг.

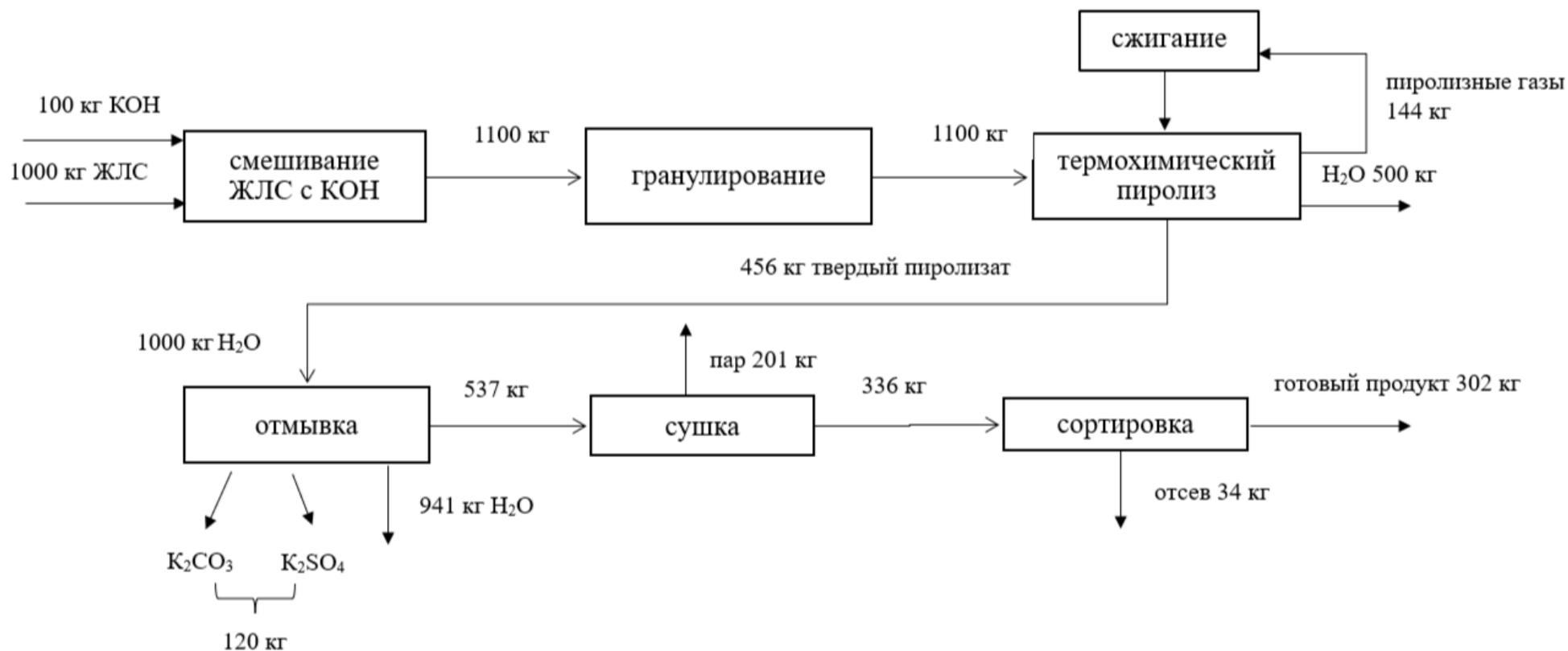


Рисунок 5.4 – Функциональная модель и материальный баланс процесса производства углеродного сорбента из лигнинсодержащих отходов методом термохимического пиролиза в присутствии гидроксида калия

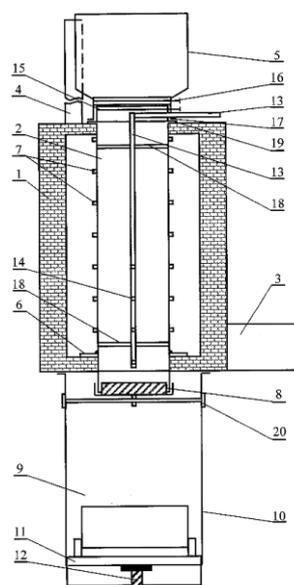


Рисунок 5.5 – Вертикальная пиролизная печь для получение активного угля

[130]

1 - нагревательная печь; 2 - металлическая реторта; 3 - топка-горелка; 4 - дымовая труба; 5 - загрузочный бункер; 6 - нижний фланец реторты; 7 - штуцера для отвода из реторты в печь продуктов пиролиза; 8 - поворотный люк для выпуска активного угля из камеры; 9 - вагонетка для выгрузки активного угля; 10 - шлюз; 11 - площадка для вагонетки; 12 - подъемник; 13 - труба для подачи пара; 14 - отверстия в трубе для подачи пара в реторту; 15 - шибер печи; 16 - шибер загрузочного бункера; 17 - фланец загрузочного бункера; 18 - крестовины, фиксирующие трубу для подвода пара; 19 - верхний фланец реторты

Пиролизные газы, образующиеся при разложении (деструкции) органических веществ - лигносульфонатов, направляется в камеру сгорания, где происходит их сжигание. Затем эти газы подаются в печь пиролиза для поддержания необходимой температуры пиролизной печи.

В технологии получения УСЛ предусмотрен блок очистки и декарбонизации образующихся дымовых газов с использованием абсорбционных и адсорбционных методов очистки.

В качестве абсорбента предлагается использовать щелочной раствор, который образуется при отмывке УСЛ, т.к. сточные воды после промывки углеродного материала содержат соли калия ( $K_2CO_3$ ,  $K_2SO_4$  и KOH).

### 5.3. Оценка экологической эффективности разработанной технологии локальной очистки сточных вод производства целлюлозы

Эффективность работы сооружений по локальной очистки определяли на основе результатов химического анализа сточных вод, образующихся при производстве целлюлозы (табл.5.1).

Как видно из представленных данных, стоки характеризуются высоким содержанием органических веществ по ХПК, лигносульфоновых кислот, взвешенных веществ и серосодержащих соединений, что значительно превышает значения показателей, предусмотренных для очистки стоков на биологических очистных сооружениях.

Для оценки эффективности предполагаемой установки очистки сточных вод рассчитывали снижение массы загрязняющих веществ при очистке сточных вод во флотофильтре.

Масса загрязняющих веществ, поступающих в аппарат  $G_{\text{вход}}$ , г/ч:

$$G_{\text{вход}} = q \cdot C_{\text{пост}}, \quad (5.13)$$

где  $q$  – объем сточных вод, поступающих на очистку, м<sup>3</sup>/час;

$C_{\text{пост}}$  – концентрация загрязняющих веществ в исследуемой воде, мг/дм<sup>3</sup>.

Масса загрязняющих веществ, поглощенных в флотофильтре:

$$G_{\text{погл}} = G_{\text{вход}} \cdot \alpha, \quad (5.14)$$

где  $\alpha$  – достигаемая степень очистки по данному загрязняющему веществу, %.

Масса загрязняющих веществ на выходе из флотофильтра:

$$G_{\text{выход}} = G_{\text{вход}}(1 - \alpha), \quad (5.15)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 5.3.

Установлено, что предложенная схема обеспечивает очистку воды до нормативов, предъявляемых к сточным водам, направляемым на биологические очистные сооружения. Анализ полученных данных показал, что при внедрении разработанной схемы очистки сточных вод концентрация загрязняющих веществ снижается в 10 раз.

Очищенная вода также может быть вторично использована в технологическом цикле для промывки целлюлозы.

Таблица 5.3 – Результаты расчетов материального баланса очистки сточных вод по разработанной технологии

Наименование загрязняющего вещества	Масса загрязняющего вещества						Сокращение массы ЗВ в сточных водах, поступающих на БОС
	г/ч			т/год			
	на входе	поглощено	на выходе	на входе	поглощено	на выходе	г/ч
Флотофильтр							
ХПК	175 000	157 500	17 500	1533	1379,7	153,3	157 500
Взвешенные вещества	52 500	47250	5 250	459,9	413,91	45,99	47250
Лигносульфоновые кислоты	24 500	22050	2 450	214,62	193,158	21,462	22050
Суммарное содержание $H_2S$ , $HS^-$ , $S^{2-}$	1 400	1260	140	12,264	11,0376	1,2264	1260

#### 5.4. Технико-экономический анализ разработанных технических решений

На основании разработанных технических решений выполнен приближенный расчет технико-экономических показателей по внедрению локальных очистных сооружений, которые состоят из капитальных вложений и эксплуатационных затрат. Расчетные данные представлены в таблице 5.4 и 5.5. Капитальные вложения включают в себя: стоимость флотатора, стоимость коммуникаций, стоимость устройств реагентного хозяйства и стоимость насосных агрегатов. Эксплуатационные затраты включают в себя: стоимость и транспортировку реагентов, стоимость заработной платы, стоимость текущего ремонта, стоимость электроэнергии, стоимость амортизационных отчислений.

Таблица 5.4 – Расчет капитальных затрат

Виды капитальных вложений	Количество, шт	Стоимость, руб
Стоимость флотофильтра	1	4 330 560,0
Стоимость насосных агрегатов	2	289 380,0
Стоимость устройств реагентного хозяйства	4	1 023 440,6
Стоимость коммуникаций	-	230 539,4
		<b>Итого: 8 873 920</b>

Таблица 5.5 – Расчет эксплуатационных затрат

Виды эксплуатационных затрат	Ед. измерения	Стоимость
Стоимость и транспортировка реагентов	руб/мес	7 560 000,00
Стоимость заработной платы	руб/мес	155 641,20
Стоимость текущего ремонта	руб/год	234 956,80
Стоимость электроэнергии	руб/мес	67 200,00
Стоимость амортизационных отчислений	руб/год	253 409,62
		<b>Итого: 7 804 538,4 руб/мес</b>

## **Выводы по главе 5**

1. На основании проведенных исследований разработан способ локальной очистки сточных вод от лигносульфонатов, включающий реагентную напорную флотацию и сорбционную доочистку, с использованием в качестве основного аппарата - флотофилтра.

2. Анализ результатов материального баланса показал, что предложенная схема обеспечивает очистку промывных вод до нормативов, предъявляемых к сточным водам, направляемым на биологические очистные сооружения. По полученным данным можно установить, что при внедрении разработанной схемы очистки сточных вод концентрация загрязняющих веществ снижается в 10 раз. Очищенные сточные воды могут также вторично использоваться в технологическом цикле.

3. Проведенные ориентировочные расчеты технико-экономических показателей разработанной технологии локальной очистки промывных сточных вод 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/дм<sup>3</sup> по иону железа (II), доза флокулянта – 1,5-2,5 мг/дм<sup>3</sup>; 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/дм<sup>3</sup>, 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/дм<sup>3</sup> 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.

**ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ,  
СОКРАЩЕНИЙ, ТЕРМИНОВ**

ЦБК – целлюлозно-бумажный комплекс

ЦБП – целлюлозно-бумажная промышленность

БОС – биологические очистные сооружения

ПДК – предельно-допустимые концентрации

УКИЗВ – удельный комбинаторный индекс загрязнения воды

СКК – скребково - кабельный конвейер

ЦЦВВ – цех целлюлозы высокого выхода

ХПК – химическое потребление кислорода

БПК – биологическое потребление кислорода

ЛС – лигносульфонаты

ЛСТ – технические лигносульфонаты

ЖЛС – жидкие лигносульфонаты

АУ – активный уголь

УСЛ – углеродный сорбент из лигносульфонатов

БАУ – березовый активный уголь

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ТГ – термическая гравиметрия

ДТА – дифференциальный термический анализ

ДСК – сканирующая калориметрия

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: учебник для вузов по спец. «Хим.-мех. технология древесины и древес. материалов» / Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов [и др.]. – Москва : Лесная промышленность, 1989. – 360 с.
2. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – Санкт-Петербург :Лань, 2010. – 624 с.
3. Целлюлоза. Бумага : пер. с нем. / А. Опхерден, Л. Энглерт, Х. Швензон [и др.]. – Москва : Лесная промышленность, 1980. – 472 с.
4. Иванов, Ю.С. Производство сульфатной целлюлозы : учебн. пособие, Ч.1 / Ю.С. Иванов, А.Б. Никандров, А.Г. Кузнецов. – Санкт-Петербург : ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. – 77 с.
5. Иванов, Ю. С. Технология целлюлозы. Варочные растворы, варка и отбелка целлюлозы : учебно-практическое пособие / Ю.С. Иванов, А.Б. Никандров. – Санкт-Петербург : СПбГТУРП, 2014. – 41 с.
6. Примаков, С.Ф. Производство сульфитной целлюлозы / С. Ф. Примаков. – Москва : Экология, 1993. – 270 с.
7. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов / Н.И. Афанасьев, С.Е. Тельтевская, Н.А. Макаревич, Л.Н. Парфенова. – Екатеринбург : УрО РАН, 2005. – 162 с.
8. Карманов, А.П. Структура макромолекул лигнина / А.П. Карманов, Ю.Б. Монаков // Высокомолекулярные соединения.– 1996.– Т. 38.– № 9.– С. 1631-1642.
9. Бадикова, А.Д. Лигносульфонаты нейтрально-сульфитного способа варки как перспективное сырье для получения буровых реагентов / А. Д. Бадикова, И. Н. Куляшова, Ф. Х. Кудашева // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т.1. – №1. – С.64-66.
10. Терентьева, Э. П., Удовенко Н. К., Павлова Е. А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебн. пособие Ч.2 / Э.

П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова. – Санкт-Петербург: СПбГТУРП, 2015. – 83 с.

11. Непенин, Н.Н. Производство сульфитной целлюлозы / Н.Н. Непенин. – Москва : Лесная промышленность, 1976. – 625 с.

12. Галеева, Н.А. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода / Н.А. Галеева. – Москва : Лесная промышленность, 1970. – 318 с.

13. Бутко, Ю.Г. Современные методы приготовления сульфитных варочных растворов / Ю.Г. Бутко. – Москва : Лесная промышленность, 1970. – 303 с.

14. Hartler, N. Effects of fundamental research on pulping. In The role of fundamental research in paper-making / N. Hartler // BioResources, 2018. – 10.– PP. 67-76.

15. Solomon, K.R. Chlorine in the Bleaching of Pulp and Paper / K.R. Solomon // Pure and Applied Chemistry.–1996. – № 9. – P. 1721-1730.

16. Liu, Y. Dissolving pulp market and technologies: Chinese prospective - A mini-review / Y. Liu, L. Shi, D. Cheng, Z. He // BioResources.– 2016. – 11.–P. 7902-7916.

17. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: учеб. пособие / Д.А. Кривошеин, П.П. Кукин, В.Л. Лапин и др. – Москва : Высшая школа, 2003. – 344 с.

18. Петру, А. Промышленные сточные воды / А. Петру. – Москва : Издательство литературы по строительству, 1965. – 336 с.

19. Личугина, Т.Ф, Боголицын М.А., Гусакова М. А. Экологическая оценка деятельности предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Перспективные направления утилизации отходов /Т.Ф. Личугина, М.А. Боголицын, М.А. Гусакова // Российский химический журнал. – 2011. – № 1. – С. 101-107.

20. Булатов, М.А. Химические производства с замкнутым водооборотным циклом : учебное пособие / М.А. Булатов, Т.И. Бондарев, А.М. Кутепов. – Москва : МИХМ, 1991. – 79 с.
21. Федотова, Е.К. Очистка сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности / Е.К. Федотова, Н.Г. Бильченко // Вестник магистратуры. – 2014. – Т. 1.– № 12. – С. 69-71.
22. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А Клименко, Т.М. Левченко [ и др.]. – Москва : Химия, 1983. – 287 с.
23. Непенин Ю. Н. Производство сульфатной целлюлозы : учеб. пособие для вузов / Ю.Н. Непенин. – Москва : Лесная промышленность, 1990. – 600 с.
24. Очистка сточных вод / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван. – Москва : Мир, 2004. – 480 с.
25. Пермский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды: сайт. – URL: <https://meteo.perm.ru/?ysclid=lpplbdm1s951238566> (дата обращения: 03.09.2023).
26. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Пермского края в 2018 году». – Пермь, 2019. – 244 с.
27. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Пермского края в 2019 году». – Пермь, 2020. – 285 с.
28. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Пермского края в 2020 году». – Пермь, 2021. – 285 с.
29. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Пермского края в 2021 году». – Пермь, 2022. – 292 с.
30. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Пермского края в 2022 году». – Пермь, 2023. – 234 с.

31. Проскуряков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Д.И. Шмидт. – Ленинград : Химия, 1977. – 463 с.
32. Additive and additive-free treatment technologies for pulp and paper mill effluents: Advances, challenges and opportunities / K. Mohammadreza, A. A. B. Seyedeh Azadeh, Z. Khodaparast [et al.] // *Water Resources and Industry*. – 2019. – №21. – P. 1-22 DOI:10.1016/j.wri.2019.100109.
33. Гетманцев, С.В. Система выбора эффективных технологий очистки природных вод с применением алюмосодержащих коагулянтов / С.В. Гетманцев // *Водоснабжение и санитарная техника*. – 2011. – № 8. – С. 4-9.
34. Старостина, И.В. Получение железокремниевого флокулянта-коагулянта из отхода металлургического производства и его применение в процессе очистки эмульгированных сточных вод / И.В. Старостина, Н.Ю. Кирюшина, Е.В. Локтионова, А.В. Матушкина // *Экология и промышленность России*. – 2022. – № 26. – С. 20-25. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-7-20-25>.
35. Чернобережский, Ю.М. Коагуляционная очистка сточных вод предприятий целлюлозно – бумажной промышленности / Ю.М. Чернобережский, А.Б. Дягилева, И.А. Барышева // *Журнал прикладной химии*. – 1994. – Т. 67. – №3 – С.402 - 406.
36. Драгинский, В. Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В.Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, С. В Гетманцев. – Москва : Научное издание, 2005. – 576 с.
37. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды : Свойства. Получение. Применение / А.К. Запольский, А.А. Баран. – Ленинград : Химия, 1987. – 203 с.
38. Байборodin, А.М. Разработка системы локальной очистки сильнозагрязненных сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий / А.М. Байборodin, К.Б. Воронцов // *Вода: химия и экология*. – 2011. – №8. – С. 16-21.

39. Дзювина, О.И. К вопросу коагуляционного обесцвечивания лигниносодержащих сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности / О.И. Дзювина // Экология и промышленность России.– 2011. – №2. – С. 2-5.
40. Гандурина, Л. В. Применение коагулянта ВПК-402 для очистки воды от взвешенных веществ различной природы и дисперсности / Л. В. Гандурина // Водоснабжение и санитарная техника. – 2014. – № 9. – С. 31-37.
41. Бабенков, Е. Д. Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенков. – Москва : Наука, 1977.– 355 с.
42. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А Клименко, Т.М. Левченко [ и др.]. – Москва : Химия, 1983.– 287 с.
43. Качалова, Г.С. Коагуляционно-сорбционная очистка сточных вод / Г.С. Качалова // Вода и экология: проблемы и решения. – 2019.– № 2. – С. 32-39.
44. Алексеева, Л.П. Особенности применения органических катионных флокулянтов при очистке воды поверхностных водоисточников / Л.П. Алексеева, Л.В. Крова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2012.– № 4. – С. 20-26.
45. Гетманцев, С.В. Перспективы коагуляционной обработки воды / С.В. Гетманцев, А.В. Сычев, В.С. Гетманцев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2018.– № 11. – С. 37-41.
46. Letterman, R.D. Survey of Residual Aluminum in Filtered Water / R.D. Letterman, Ch.T. Driscoll // Journal AWWA. – 1988. № 80, –P. 154-158. DOI: 10.1002/j.1551- 8833.1988.tb03020.x.
47. Бойкова, Т.Е. Эффективность применения коагулянтов при водоподготовке в целлюлозно-бумажной промышленности в условиях Крайнего Севера / Т.Е. Бойкова, Н.И. Богданович, К.Б. Воронцов //Лесной журнал. – 2019.– № 1. – С. 141-152.

48. Roussy, J., Van Vooren M., Dempsey B.A, Guibal E. Influence of Chitosan Characteristics on the Coagulation and the Flocculation of Bentonite Suspensions / Roussy, J., Van Vooren M., Dempsey B.A, Guibal E. // *Water Research*. –2005. –№ 39.– P. 3247-3258. DOI: 10.1016/j.watres.2005.05.039.

49. Седова, Е.Л. Коагуляционно-адсорбционная очистка лигнинсодержащих сточных вод / Е.Л. Седова, К.Б. Воронцов // *Наука : электронный журнал*. – URL: <http://nauka-rastudent.ru/7/1946/>. – Дата публикации: 25.04.2014.

50. Чалакова, Е. С. Эффективность использования флокулянтов различных типов после коагуляционной очистки лигнинсодержащих сточных вод / Е. С. Чалакова // *Инновационные технологии в науке и образовании : материалы IV Междунар. науч.-практ. конф.* (Cheboksary, 18 дек. 2015 г.) / редкол.: О. N. Shirokov [и др.]. — Cheboksary: ЦНС «Интерактив плюс», 2015. — № 4 (4). — С. 34-36. — ISSN 2413-3981.

51. Адсорбционно-коагуляционный метод очистки сточных вод / И.В. Вольф, Е.И. Епифанцева, А.Д. Симонов [и др.] // *Бумажная промышленность*. – 1989. –№4. – С. 30-31.

52. Синегибская, А. Д. Исследование возможности использования золы осадков очистных сооружений промышленных стоков при очистке сточных вод целлюлозно-бумажного производства / А. Д. Синегибская, Н. П. Космачевская, Т. А. Донская // *Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2015. – №3. – С. 69-73.

53. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. Москва : Химия, 1988. — 464 с.

54. Проскуряков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Д.И. Шмидт. – Ленинград : Химия, 1977. – 463 с.

55. Жмур, Н.С. Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н.С. Жмур. –Москва : Луч, 1997. – 172 с.

56. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – Санкт-Петербург : Лань, 2010. – 336 с.
57. Birjandi, N. Treatment of wastewater effluents from paper-recycling plants by coagulation process and optimization of treatment conditions with response surface methodology / N. Birjandi, H. Younesi, N. Bahramifar // *Applied Water Science*. – 2016.– № 6. – P. 339-348.
58. The removal of COD, TSS and colour of black liquor by coagulation–floculation process at optimized pH, settling and dosing rate / M. Irfan, T. Butt, N. Imtiaz [et al.] // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017.– № 10. – P. 2307-2318 DOI:10.1016/j.arabjc.2013.08.007.
59. Wastewater Treatment and Reclamation: A Review of Pulp and Paper Industry Practices and Opportunities / M. Hubbe, J. Metts, D. Hermosilla [et al.] // *Bioresources*.– 2016. – № 11. – P. 7953-8091. DOI:10.15376/biores.11.3.Hubbe.
60. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов / Н.И. Афанасьев, С.Е. Тельтевская, Н.А. Макаревич, Л.Н. Парфенова. – Екатеринбург : УрО РАН, 2005. – 162 с.
61. Elnakar, H. Pulp and Paper Mill Effluent Management / H. Elnakar, I. Buchanan // *Water Environment Research*. – 2019. – № 91.– P. 1069-1071. DOI:10.1002/wer.1179.
62. Kashif, M. Treatment of Pulp and Paper Industrial Effluent Using Physicochemical Process for Recycling / Kashif M. et al // *Water*.– 2019. –№ 11.– P. 2393. DOI:10.3390/w11112393.
63. Christensen T., Basic biochemical processes in landfills // *Sanitary Landfilling: Process, Technology and environmental impact* / T. Christensen, R. Cossu, R. Stiegmann. – London: Academic Press, 1989. – 220 p.
64. Sepideh, A. Performance of full-scale coagulation-floculation/DAF as a pre-treatment technology for biodegradability enhancement of high strength wastepaper-recycling wastewater / A. Sepideh, A. Javad, M. Y. Zaher // *Environmental Science and Pollution Research*.–2018. –№ 25.–P. 33978-33991. DOI: 10.1007/s11356-018-3340-0.

65. Способ очистки сточных вод напорной флотацией : пат. 2327646 Рос. Федерация: МПК В03D 1/02, С02F 1/24, С02F 103/28 / Аким Э.Л.; заявитель и патентообрататель Аким Э.Л. - N2007102694/15, ; заявл. 25.01.07; опубл. 27.06.08.

66. Способ очистки сточной воды целлюлозно-бумажного производства напорной флотацией : пат. 2418745 Рос. Федерация: МПК С02F 1/24, В03D 1/018, С02F 103/28 / Аким Э.Л., Смирнов М.Н., Мандре Ю.Г., Коваленко М.В.; заявитель и патентообладатель Аким Э.Л. – N2009145657/05, ; заявл. 12.10.09; опубл. 20.05.11.

67. Dissolved air flotation for fiber removal from clear water / Bruna L. M. et al // Floresta e Ambiente. 2018. № 25. P. 1-10. DOI:10.1590/2179-8087.012416.

68. Применение напорной флотации при очистке стоков / Л.М. Кочетов, Б.С. Сажин, Сажин В.Б. [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – № 3. – С. 113-116.

69. Ruben M., Internal Treatment of Process Waters in Paper Production by Dissolved Air Flotation with Newly Developed Chemicals. 2. Field Trials / Мю Ruben C. Negro, A. Blanco // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009.– № 48.– P. 2199-2205. DOI: 10.1021/ie801047h.

70. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х., Кинле, Э. Бадер. - пер. с нем. – Ленинград : Химия, 1984.–216 с.

71. Sajab, M.S. Bioresource technology cationic and anionic modifications of oil palm empty fruit bunch fibers for the removal of dyes from aqueous solutions / M.S. Sajab, C.H. Chia, S. Zakaria, P.S. Khiew // Bioresour. Technol. – 2013. – № 128. – P. 571-577, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.010>.

72. Boonpoke, A. Study on preparation of water hyacinth-based activated carbon for pulp and paper mill wastewater treatment / A. Boonpoke // J. Environ. Biol. – 2015. – № 36. – P. 1143-1148.

73. Дейнеко И. П. Утилизация лигнина: достижения, проблемы и перспективы / И.П. Дейнеко // Химия растительного сырья. –2012. – № 1. – С. 5-20.
74. Цветков, М.В. Лигнин: направления использования и способы утилизации / М.В. Цветков, Е.А. Салганский // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 7. – С. 988-997.
75. Hon D.N.S. Chemical Modification of Lignocellulosic Materials / D.N.S. Hon // New York: Chemical Modification of Lignocellulosic Materials, 1995.– 370 p.
76. Добавка для бетонной смеси [Текст]: пат. 2209792 Рос. Федерация: МПК7С04В 28/02, С04В 24/06/Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Герасименко В.И., Сабитов С.С.; заявитель и патентообладатель: ОАО «Тольяттиазот».- 2002100630/03; заявл. 16.01.2002; опубл. 10.08.2003, Бюл. № 22. – 2 с.
77. Лотош, В.Е. Переработка отходов природопользования : моногр./ В.Е. Лотош.– Екатеринбург: Полиграфист, 2007. – 503 с.
78. Бакланова, О.Н. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья / О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин, Д.А. Дроздов // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48(3). – С. 89-94.
79. Веприкова, Е.В. Получение энтеросорбентов из отходов древесины / Е.В. Веприкова, М.Л. Щипко, С.А. Кузнецова, Б. Н. Кузнецов // Химия растительного сырья . – 2005. – № 1. – С. 65-70.
80. Решетникова, В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм / В.И. Решетникова // Химико-фармацевтический // . – 2003. – № 5. – С. 28-32.
81. Белецкая, М. Г. Методы термохимической активации в синтезе активных углей из технических лигнинов / М.Г. Белецкая // Известия вузов. Лесной журнал. – 2011. – № 6.– С. 125-132.
82. Белецкая, М. Г. Формирование адсорбционных свойств нанопористых материалов методом термохимической активации / М.Г.

Белецкая, Н.И. Богданович //Химия растительного сырья. – 2013.– № 3.–С. 77-82.

83. Веприкова, Е.В. Свойства энтеросорбентов, полученных из автогидролизованной коры березы / Е.В. Веприкова, С.А. Кузнецова, Н.В. Чесноков // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. № 6. – С. 673-678

84. Беляев, Е.Ю. Получение и применение активированных углей в экологических целях / Е.Ю. Беляев // Химия растительного сырья.–2000. – № 2.– С. 5-15.

85. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина / М.И. Чудаков.– Москва : Лесная промышленность, 1983.– 200 с.

86. Судакова, И.Г. Состав и связующие свойства лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины пихты, осины и березы в среде уксусной кислоты / И.Г. Судакова, Б.Н. Кузнецов, Н.В. Гарынцева, И.В. Королькова // Химия растительного сырья. – 2010. – № 3. – С. 55-60.

87. Baklanova, O. N. Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin / O. N. Baklanova, G. V. Plaksin, V.A. Drozdov // Carbon. – 2003. – № 9. – PP. 1793-1800 .

88. Углеродные адсорбенты из гидролизного лигнина для очистки сточных вод от органических примесей / А.О. Еремина, В.В. Головина, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2011. – № 4. – С. 100-107.

89. Симонова, В.В. Методы утилизации технических лигнинов / В.В. Симонова, Т.Г. Шендрик, Б.Н. Кузнецов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2010. – № 3. – С. 340-354.

90. Кузнецов, Б.Н. Термическая обработка гидролизного лигнина в реакторе с циркулирующим слоем / Б.Н. Кузнецов, Ю.Г. Головин, В.А. Винк, В.В. Головина // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 53-59.

91. Сергеева, В.Н. Возможности использования отходов химической переработки древесины – лигносульфонатов и гидролизного лигнина / В.Н. Сергеева // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья. – Рига.- 1982.- С.105 - 125.

92. Kriaa, A. Removal of Cu (II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation/ A. Kriaa, N. Hamdi, E. Srasra // Desalination.– 2010.– № 250.– P. 179-187.

93. Solange, I. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin / Solange I. Mussatto, Marcela Fernandes, George J.M. Rocha //Biores. Technol. 2010.– № 101. – P. 2450-2457.

94. Способ получения гранулированного сорбента-катализатора [Текст]: пат. 2097126 Рос. Федерация: МПК6В 01 J20/30 С 01 В13/08 / Бузанова Г.Н, Туболкин А.Ф., Каракозов Н.В., Сороко В.Е.; заявитель и патентообладатель: Санкт-Петербургский государственный технический институт. - № 94044946/25; заявл. 14.12.1994; опубл. 27.11.1997, Бюл. №.– 2 с.

95. Fu, K. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation / K. Fu, Q. Yue, B. Gao, // Chem. Eng. J. 2013.– № 228. –P. 1074-1082.

96. Определение дзета-потенциала систем на основе Fe(II), Fe(III), Al(III),  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^- - H_2O - OH^-$  и оценка его влияния на процесс коагуляции / И.Д. Сорокина, А. Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова, А. Р. Камалиева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 7. – С.43-45.

97. Физическая и коллоидная химия : учебное пособие / Д. П. Добычин, Л. И. Каданер, В. В. Серпинский [и др.].–Москва : Просвещение, 1986.– 462 с.

98. Сорокина, И.Д. Нанодисперсные состояния в системе Fe(II),(III), Al(III),  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^- - H_2O - OH^-$  / И.Д. Сорокина, А. Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 3. – С.18-20.

99. Очистка природных и сточных вод : сборник научных трудов / ОАО «НИИ ВОДГЕО» ; [науч. ред. В. Н. Швецов]. – Юбил. вып. – Москва : ВСТ ; Москва : Журн. Водоснабжение и санитарная техника, 2009. – 76 с.

100. Михайлова, А.М. Использование процесса реагентно-флотационной очистки сточных вод производства целлюлозы / А. М. Михайлова, М. Г. Максимова, И. С. Глушанкова // Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной промышленности : материалы V Всерос. отраслевой науч.-практ. конф. [г. Пермь], 24-25 марта 2017 г. – Пермь : [б. и.], 2017.– С. 228-235.

101. Глушанкова, И.С. Снижение экологической нагрузки на водные объекты целлюлозно-бумажных производств реагентным обезвреживанием сточных вод / И. С. Глушанкова, А. М. Михайлова // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов : тр. VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием [г. Пермь], 30 мая-2 июня 2019 г. Т.2. – Пермь : Издат. центр ПГНИУ, 2019.– С. 241-245.

102. 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 : материалы всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, [г. Пермь], 18-19 апр. 2019 г. Т. 1 / М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Перм. нац. исслед. политехн. ун-т. - Пермь : Изд-во ПНИПУ, 2019. – С. 167-171.

103. Михайлова, А.М. Обоснование выбора реагентов для очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства от лигнин- и серосодержащих соединений / А. М. Михайлова, И. С. Глушанкова // Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности : сб. матер. VII Всерос. отраслевой науч.-практ. конф., [г. Пермь], 22-23 апр. 2019 г. / М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. гос. лесотехн. ун-т, Перм. нац. исслед. политехн. ун-т, Группа предприятий "Перм. целлюлозно-бумажная

компания", АО "Соликамскбумпром". - Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2019. – С. 38-42.

104. Выбор реагентов для локальной очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства / И.С. Глушанкова, А.М. Михайлова, А.Е. Жуланова // Вопросы современной науки и практики. – 2020.–№2.–С. 09-15.

105. 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.

106. Ардуанова, А.М. Применение метода напорной флотации для очистки сточных вод целлюлозно - бумажного производства / А.М. Ардуанова, И.С. Глушанкова, В.И. Рейфедерст // Химия. Экология. Урбанистика : материалы всерос. науч.-практ. конф. (с междунар. участием), [г. Пермь], 22-23 апр. 2021 г. Т. 1 . – Пермь : ПНИПУ, 2021. – С. 202-206.

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

108. Ардуанова, А.М. Разработка способа локальной очистки сточных вод от лигносульфонатов методом напорной флотации / А.М. Ардуанова, И.С. Глушанкова // Экология и промышленность России. – 2023.–№7. – С. 18 – 23.

109. Переработка бурых углей в эффективные сорбенты для решения задач охраны окружающей среды и повышения качества жизни / А.П. Козлов, И.Ю. Зыков, Ю. Н. Дудникова [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2018. – № 3. – С. 93-100.

110. Влияние температуры щелочной активации на характеристики пористости сорбентов на основе бурого угля / А.П. Козлов, И.Ю. Зыков, Ю.

Н. Дудникова [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2018. – № 5. – С. 68-75.

111. Кардаш, Ю.Н. Технология сульфитных щелоков : методические указания к лабораторным работам / Ю.Н. Кардаш. – Минск : УО «Белорусский государственный технологический университет», 2011. – 28 с.

112. Цыганова, С.И. Формирование высокопористых углеродных материалов из древесины березы, модифицированной фосфорной кислотой и гидроксидом калия / Цыганова С.И., Королькова И.В., Г.В. Бондаренко, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. – 2009. – № 2.– С. 275-281.

113. Smyatskaya, Y.A. Influence of the nature of the binding material on properties of the sorbents / Y.A. Smyatskaya, N.A. Politaeva, A. N. Chusov // Conference Series Materials Science and Engineering.– 2020.– № 883. – P. 1- 8.

114. Атанова, А.С. Влияние катализирующих добавок на процесс получения углеродных сорбентов из отходов древесностружечных плит / Глушанкова И.С., Атанова А.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021.– №3.– С. 391-399.

115. Сурков, А.А. Синтез углеродных сорбентов / А.А. Сурков, И.С. Глушанкова, Н.А. Балабенко // Фундаментальные исследования. – 2012.– № 1. – С. 171-175.

116. Николаева, Л.А. Очистка сточных вод промышленных предприятий от фенолов модифицированными сорбционными материалами / Л.А. Николаева, Н.Е. Айкенова // Вестник научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности.– 2022.– № 1.– С. 93-101.

117. Николаева, Л.А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом: специальность 03.02.08 «Экология в химии и нефтехимии»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Николаева Лариса Андреевна. –Казань, 2016.– 267 с.

118. Parra, J.B. High value carbon materials from PET recycling / J.B. Parra, C.O. Ania, A. Arenillas, F. Rubiera // *Applied surface science*. – 2004. – № 238.–P. 304-308.
119. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Москва : Химия, 1989. – 448 с.
120. Чесноков, Н.В. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы /Н.В. Чесноков, Н.М. Миков, И.П. Иванов, Б.Н. Кузнецов // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2014. – № 7. – С. 42-53.
121. Давлетова, С.Ф. Утилизация лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности с получением сорбционных материалов / С. Ф. Давлетова, И. С. Глушанкова, А. М. Михайлова // *Химия. Экология. Урбанистика : материалы Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников (с междунар. участием), [г. Пермь], 19-20 апр. 2018 г. Пермь : Изд-во ПНИПУ, 2018.– С. 81-85.*
122. Вайсман, Я.И. Способ переработки лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности с получением сорбентов для очистки сточных вод / Я. И. Вайсман, И.С. Глушанкова, Е.С. Ширинкина, С.Ф. Давлетова // *Теоретическая и прикладная экология*. – 2018. - № 3. – С. 93-99.
123. Жуланова, А.Е. Реагентная обработка слабых щелоков как способ повышения экологической безопасности целлюлозно-бумажного производства / А. Е. Жуланова, И. С. Глушанкова, А. М. Михайлова // *Химия. Экология. Урбанистика : материалы всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, [г. Пермь], 18-19 апр. 2019 г. Т. 1 / М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Перм. нац. исслед. политехн. ун-т. - Пермь : Изд-во ПНИПУ, 2019. - С. 93-97.*
124. Глушанкова, И.С. Стратегия обращения с отходами целлюлозно-бумажного производства / И.С. Глушанкова, А.Г. Миков, А.Е. Жуланова, А.М. Ардуанова // *Безопасность в техносфере*. – 2020. - №3. - С. 26-32.

125. 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.

126. Ардуанова, А.М. Утилизация лигнинсодержащих отходов производства и потребления с получением углеродных сорбентов / А.М. Ардуанова, Д.И. Ардуанов // Вопросы прикладной экологии . – Пермь : ФГБУ УралНИИ "Экология", 2023. – С. 238-245. – ISBN 978-5-6050964-1-2.

127. 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.

128. Очистка сточных вод от взвешенных веществ и неорганических примесей. Т. 1 – Москва : НИЦ «Глобус». – 2007. – 81 с.

129. Технология очистки стоков с помощью реагентной флотации: [исследования по использованию реагентов, позволяющих при минимальных затратах достигнуть требуемого качества оборотной воды с возможностью ее дальнейшего использования] / Б. С. Ксенофонтов, А.С. Козодаев, Р.А. Таранов [и др.] // Экология производства. – 2013. – № 4. – С. 60-63.

130. Патент № 2 270 848 Российская Федерация МПК С10В 1/0 С10В 9/00. Вертикальная печь для получения активного угля : № 2003135136/15 : заявл. 02.12.2003 : опубл. 27.02.2006 / Бычев Р.М., Новопашин М.Д., Бычев М.И. – 10 с.

## Приложение А

УТВЕРЖДАЮ  
ООО «ПРИКАМСКИЙ КАРТОН»  
Главный технолог  
В.В. Кучеров

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

АКТ

Приемки результатов исследования  
Ардуановой Анны Михайловны

В рамках проведения научно-исследовательских работ по договорам, заключенным между ООО «ПРИКАМСКИЙ КАРТОН» и ФГАОУ ВО «ПНИПУ», на темы:

№ 2018/ «Разработка и научное обоснование мероприятий и технических решений, направленных на снижение выбросов дурнопахнущих серосодержащих соединений на территории ООО «ПРИКАМСКИЙ КАРТОН»; 2018-2019 г.г.

№ 2020/113 «Научное обоснование мероприятий по обработке реагентами сточных вод ООО "ПРИКАМСКИЙ КАРТОН"», 2020-2021 г.г.  
были проведены исследования по очистке промывных сточных вод цеха целлюлозы высокого выхода от серосодержащих соединений, лигносульфоновых кислот и взвешенных веществ коагуляционно-флокуляционным методом.

В экспериментах, проведенных автором Ардуановой А.М., в качестве коагулянтов использовали растворы сульфата алюминия, сульфата железа (III), хлорида железа (III) и железного купороса (сульфат железа (II)). В работе проведена сравнительная оценка эффективности применения флокулянтов

марок «Праестол» и флокулянтов марок «РусФлок», отличающихся ионогенной активностью, молярной массой и величиной заряда.

Обоснован выбор реагентов и технологических параметров для проведения очистки промывных сточных вод от лигнорсульфонатов и серосодержащих соединений.

Предложенные технические решения автора позволят снизить нагрузку общезаводские биологические очистные сооружения.