

УДК 628.335

***И.В. Вольф, А.Н. Николаев, Е.В. Руген, И.В. Нилова***

Вольф Игорь Викторович родился в 1924 г., окончил в 1949 г. Ленинградский государственный университет, доктор технических наук, профессор кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технического университета растительных полимеров, чл.-кор. РАЕН. Имеет более 160 печатных трудов в области очистки природных и сточных вод методами коагулирования, адсорбции, ионного обмена.



Николаев Алексей Николаевич родился в 1952 г., окончил в 1975 г. Ленинградский политехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 60 научных трудов в области разработки эффективных схем очистки сточных вод ЦБП с использованием биологических и физико-химических методов.



Руген Елена Владимировна родилась в 1971 г., окончила в 1993 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, аспирант кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 8 печатных трудов в области химико-механической очистки сточных вод ЦБП.



Нилова Ирина Валерьевна родилась в 1967 г., окончила в 1990 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, инженер кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 5 печатных трудов в области очистки сточных вод ЦБП с использованием биологических и физико-химических методов.



## **ПЕРЕРАБОТКА ОСАДКОВ НА АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ АДСОРБЦИОННО-КОАГУЛЯЦИОННО-БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЦБП**

Разработан режим сульфирования алюминийсодержащих осадков, обеспечивающий получение адсорбентов и регенерированных коагулянтов для адсорбционно-коагуляционно-биологической очистки сточных вод.

При очистке сточных вод ЦБП используют биологический, коагуляционный и адсорбционный методы. Сочетание и совмещение перечислен-

ных методов (адсорбционно-коагуляционно-биологическая очистка) позволяет не только расширить спектр удаляемых примесей, но и получить в ряде случаев синергетические эффекты. Так, с помощью адсорбции можно извлечь из воды примеси, препятствующие коагуляции или ингибирующие биокисление, и тем самым резко повысить эффективность очистки сточных вод.

С эколого-экономической точки зрения, наиболее целесообразно такое совмещение перечисленных методов, при котором образующиеся осадки перерабатываются на адсорбенты и коагулянты, возвращаемые в процесс очистки сточных вод [2]. Для переработки осадков и шламов на адсорбенты и коагулянты нами совместно с Институтом катализа РАН (г. Новосибирск) и СП «Григишкес» (Литва) разработан и доведен до стадии практического внедрения метод термокаталитической и реагентной обработки [3]. Однако его распространение сдерживается высокой стоимостью термокаталитических реакторов и используемых в них катализаторов.

Настоящие исследования направлены на разработку альтернативного метода одностадийной переработки осадков и шламов на адсорбенты и коагулянты, пригодные для использования в системах адсорбционно-коагуляционно-биологической очистки.

С целью выявить требования к адсорбентам и коагулянтам, предназначенным для подобных систем, были выполнены экспериментальные исследования различных схем, сочетающих и совмещающих адсорбционную, коагуляционную и биологическую очистку щелочосодержащих сточных вод. Стоки сульфат-целлюлозного производства (СФА) моделировали разбавлением черного сульфатного щелока Сегежского ЦБК, а стоки сульфит-целлюлозного производства (СФИ) – разбавлением сульфитного щелока Сясьского ЦБК.

Таблица 1

### Результаты экспериментального сравнения эффективности схем К-Б и Б-К

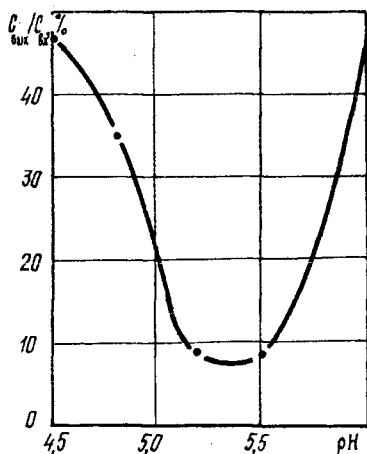
Номер серии	Сточная вода	БПК <sub>5</sub> сточной воды, мг/л	Схема	Режим очистки		БПК <sub>5</sub> очищенной сточной воды, мг О <sub>2</sub> /л	ЭО по БПК <sub>5</sub> , %
				Доза коагулянта по Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мг/л	Нагрузка по БПК <sub>5</sub> на активный ил, мг БПК <sub>5</sub> /г		
1	СФА	300	Б-К	30	800	8,0	97,3
	СФА						
2	СФА	300	Б-К	30	400	3,0	99,0
	СФА						
3	СФА	300	Б-К	30	100	2,5	99,2
	СФА						
4	СФИ	360	Б-К	100	350	10,0	97,2
5	СФИ	360	Б-К	100	300	8,0	97,8
6	СФИ	360	Б-К	100	200	5,5	98,5
	СФИ						
7	СФИ	360	К-Б	150	150	5,5	98,5

Совмещение коагуляционной и биологической очистки. Опыты проводили сериями, в каждой из которых сточная вода проходила очистку по двум параллельно включенным схемам: коагулирование–биологическая очистка (схема К-Б) и биологическая очистка–коагулирование (схема Б-К). На ступени коагуляционной очистки для стоков СФА применяли сульфат алюминия, для стоков СФИ – гидроксихлорид алюминия. Дозы коагулянтов и pH отвечали экспериментально найденным оптимальным величинам. Биологическую очистку проводили в аэротенках–вытеснителях, активный ил адаптировали к новым условиям при изменении режима процесса.

Как видно из полученных данных (табл. 1), для стоков СФИ схемы Б-К и К-Б дают практически одинаковый эффект очистки (ЭО) по БПК<sub>5</sub>, но для сточных вод СФА схема Б-К значительно эффективнее.

Было установлено, что низкая эффективность очистки стоков СФА по схеме К-Б связана с ингибированием микроорганизмов алюминием, поступающим в аэротенк со ступени коагуляционной очистки. Согласно найденной экспериментально зависимости (рис. 1), даже в области оптималь-

Рис. 1. Зависимость концентрации  $C$  алюминия от pH сточной воды сульфатцеллюлозного производства при коагуляционной очистке ( $C_{\text{вых}}$  и  $C_{\text{вх}}$  – концентрация алюминия на выходе (в очищенной сточной воде) и входе коагуляционной очистки (доза сульфата по алюминию), г  $\text{Al}/\text{м}^3$ )



ных pH (5,2 ... 5,5) процесса коагуляции общее содержание алюминия (ионов и продуктов гидролиза солей алюминия) в очищенной сточной воде составляло около 10 % от исходного. Соответственно при дозе сульфата алюминия 45 мг/л по  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (24 мг  $\text{Al}/\text{л}$ ) на вход аэротенка в схеме К-Б поступала сточная вода с концентрацией общего алюминия более 2 мг/л. Благодаря адсорбции на активном иле и его рециркуляции, содержание алюминия в аэротенке составляло около 10 мг/л, что, согласно полученной для стоков СФА зависимости (рис. 2), снижало скорость биоокисления примерно в 2 раза. Отсутствие рассмотренной закономерности для сточных вод СФИ объясняет рис. 3, из которого видно, что ингибирующее действие алюминия проявляется только при дозе в аэротенке свыше 50 мг/л.

Совмещение коагуляционной и адсорбционной очистки. Оно позволяет существенно снизить содержание катионов металлов, в частности алюминия, в очищенной сточной воде. Эксперименты показали,

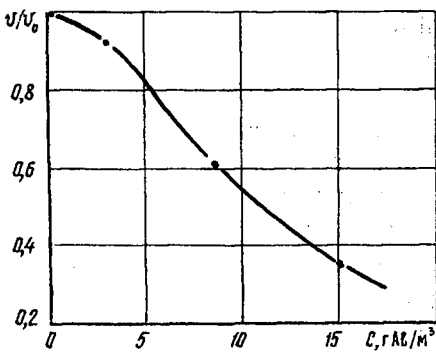


Рис. 2. Зависимость скорости потребления кислорода от концентрации алюминия в аэротенке при биологической очистке сточных вод сульфат-целлюлозного производства и pH 7,0...7,5 ( $v$  и  $v_0$  скорость потребления кислорода активным илом в присутствии алюминия и без него)

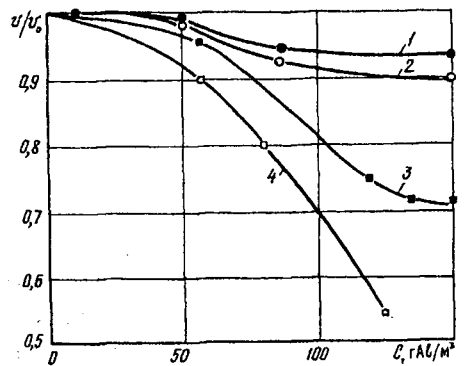


Рис. 3. Зависимость скорости потребления кислорода (активности ила) от концентрации алюминия в аэротенке в процессе биологической очистки сточных вод сульфит-целлюлозного производства при введении алюминия в аэротенк в виде оксихлорида (1, 2) и сульфата (3, 4) алюминия при различных значениях pH: 1, 3 – 7,2; 2, 4 – 8,1

что адсорбционно-коагуляционная очистка (АК) с применением порошкообразного адсорбента снимает ингибирование алюминием последующей биологической ступени, что выравнивает эффективность схем АК-Б и Б-АК для стоков СФА. Наилучшие результаты дает применение адсорбентов с высокой селективностью адсорбции многовалентных катионов.

Совмещение биологической и адсорбционной очистки. Введение в аэротенк порошкообразного адсорбента (биоадсорбционная очистка) позволяет повысить эффективность удаления примесей и улучшить способность активного ила к уплотнению и обезвоживанию. Важным для практики преимуществом биоадсорбционной очистки является высокая устойчивость процесса при нестабильности характеристик сточной воды, что иллюстрируют экспериментальные данные, полученные на смешанном потоке щелочесодержащих сточных вод СФА и СФИ при одинаковых (1,5 ... 2,0 кг/м<sup>3</sup>) дозах активного ила и адсорбента в аэротенке (табл. 2). Стабилизирующее действие адсорбента на очистку в аэротенке возрастало с увеличением его сорбционной емкости по органическим веществам и катионам. Для эффективного поддержания оптимального диапазона pH (pH 7,0 ... 8,5) биологической очистки необходимы адсорбенты с выраженным буферным действием, что характерно для так называемых буферных катионитов, т. е. катионитов со слабокислотными ионогенными группами.

Таблица 2

Эффективность биологической и биоадсорбционной очистки в аэротенках модельных щелочесодержащих сточных вод (адсорбент – порошкообразный продукт термокаталитической обработки осадка)

Режим*	Биологическая очистка			Биоадсорбционная очистка		
	ЭО <sub>ХПК</sub>	ЭО <sub>БПК</sub>	Иловый индекс, см <sup>3</sup> /г	ЭО <sub>ХПК</sub>	ЭО <sub>БПК</sub>	Иловый индекс, см <sup>3</sup> /г
	%			%		
1	43,0	95,4	80	51,6	98,6	40
2	38,7	91,3	140	47,2	97,3	51
3	32,6	85,5	85	45,1	95,9	42
4	29,0	80,7	150	41,2	94,0	60

\*1 – стационарный режим: рН, 7,0...7,5; ХПК = 1340 г/м<sup>3</sup>; 2 – рН 5,3...10,3; ХПК = 1340 г/м<sup>3</sup>; 3 – рН 7,3; ХПК = 450...6730 г/м<sup>3</sup> (в среднем 1000 г/м<sup>3</sup>); 4 – рН 5,6...10,6; ХПК = 670...2000 г/м<sup>3</sup> (в среднем 800 г/м<sup>3</sup>).

Проведенные исследования позволяют выявить следующие требования к адсорбентам, используемым в системах адсорбционно-коагуляционно-биологической очистки:

значительная адсорбционная емкость по органическим веществам, извлечение которых из воды облегчает процессы коагулирования и биологического окисления примесей;

значительная ионообменная емкость при высокой селективности сорбции многовалентных катионов (электроселективности), что необходимо для сокращения содержания остаточного алюминия в очищенной сточной воде, а также извлечения из воды соединений тяжелых металлов, ингибирующих процесс биологического окисления;

выраженное буферное действие, обусловленное присутствием слабых кислотных ионогенных групп и необходимое для стабилизации рН обрабатываемой воды на заданном уровне.

Регенерированные коагулянты не должны уступать по эффективности товарным коагулянтам и иметь низкую кислотность, что позволит избежать подщелачивания сточных вод при их коагуляционной очистке.

Выполненные ранее исследования [1, 4] показали принципиальную возможность термокислотной переработки алюминийсодержащих осадков типа шлам-лигнина на коагулянты и ионообменные адсорбенты, обладающие указанными свойствами. Однако большие расходы серной кислоты обусловили эколого-экономическую неконкурентоспособность данного метода. Поэтому в настоящей работе решалась задача выявления технологических режимов термокислотной обработки осадка, обеспечивающих получение эффективных адсорбентов и коагулянтов при относительно малых расходах серной кислоты.

Объектом исследований служил шлам-лигнин Байкальского ЦБК, содержащий 9,7 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расчете на воздушно-сухое вещество, влажность которого составляла 8 %. Воздушно-сухой шлам-лигнин обрабатывали концентрированной серной кислотой, образующийся продукт промывали водой, получая в результате адсорбент и раствор коагулянта. В процессе суль-

фильтрации осадка изменяли дозу серной кислоты (20 ... 90 мл концентрированной  $H_2SO_4$  на 100 г шлам-лигнина), температуру (150 ... 250 °C) и продолжительность обработки (30 ... 60 мин).

При дозах кислоты менее 0,3 мг/л смачивание частиц шлам-лигнина было неполным, что не позволяло получить адсорбенты удовлетворительного качества из-за «непровара». Соединения алюминия переходили в раствор в количестве, не превышающем 40 %.

При достаточном смачивании шлам-лигнина серной кислотой (более 0,3 мг/г) варьирование режима процесса сульфирования позволяет получить адсорбенты с различными свойствами – от ионообменных адсорбентов типа сульфоуглей до адсорбента, приближающегося по свойствам к окисленным активным углям. Так, установлено, что повышение температуры обработки при избытке серной кислоты увеличивает ионообменную емкость получаемых адсорбентов, но их химическая устойчивость снижается, а раствор регенерированного коагулянта загрязняется органическими примесями. Напротив, при недостатке серной кислоты повышение температуры и продолжительности обработки приводит к отщеплению сульфогрупп, повышению химической стойкости адсорбентов и получению растворов регенерированных коагулянтов с низким содержанием органических веществ.

Наибольший практический интерес представляют результаты (табл. 3), полученные при дозе 35 мл концентрированной серной кислоты на 100 г воздушно-сухого шлам-лигнина, что в 3–4 раза меньше доз, применявшихся ранее [4].

Таблица 3

## Выход и характеристика продуктов сульфирования

Показатель	Значение показателя
Выход:	
адсорбента, % от навески воздушно-сухого шлам-лигнина	60
», г	60
коагулянта, % от содержания соединений Al в шлам-лигнине	81
», мг-экв $Al_2(SO_4)_3$	462
», мл раствора	370
Концентрация $Al^{3+}$ в растворе регенерированного коагулянта, г-экв/л	1,25
Избыточная кислотность раствора регенерированного коагулянта, г-экв/л	0,56
Эквивалентное соотношение $H^+ / Al^{3+}$ в растворе регенерированного коагулянта	0,45
ХПК раствора регенерированного коагулянта, мг $O_2$ /л	260
Статическая обменная емкость (СОЕ) адсорбента по $Na^+$ , мг-экв/г при рН:	
5	0,30
6	0,45
7	0,55
8	0,70
9	1,00

Как видно из приведенных данных, полученный раствор регенерированного коагулянта характеризуется относительно невысоким содержанием органических примесей, определенных по ХПК, и относительно небольшой кислотностью. Эффективность регенерированного коагулянта в сравнении с товарным сульфатом алюминия была испытана в опытах по обесцвечиванию модельной щелочосодержащей сточной воды СФА, имевшей цветность ( $C$ ) 4800 °ХКШ и щелочность 8 мг-экв/л. Доза коагулянтов  $D_k$  была рассчитана по эмпирической формуле:  $D_k = 4\sqrt{C} = 277$  мг/л по  $Al_2(SO_4)_3$ . Эффективность обесцвечивания при pH 5,0 для регенерированного коагулянта составила 97,0 %, для товарного – 95, 5 %.

Зависимость статической обменной емкости (СОЕ) от pH (табл. 3) позволяет полагать, что полученный адсорбент является полифункциональным катионитом, содержащим как сильнокислотные ионогенные группы (сульфогруппы), так и слабокислотные (карбоксильные группы и фенольные гидроксилы), при количественном преобладании слабокислотных групп. Для оценки его способности к селективной сорбции ионов более высокой валентности (так называемой электроселективности) экспериментально определили коэффициенты разделения ионов  $Ca^{2+}$  и  $Na^+$  (рис. 4), используя формулу

$$K_{\text{разд}}^{Ca/Na} = \frac{[\overline{Ca^{2+}}] [Na^+]}{[Ca^{2+}] [\overline{Na^+}]},$$

где символы ионов в квадратных скобках выражают равновесные концентрации ионов в фазе катионита (с черточкой наверху) и в фазе раствора.

Из графиков (рис. 4) видно, что адсорбент проявляет значительную селективность к ионам  $Ca^{2+}$ , возрастающую при переходе от кислотной области к нейтральной, что можно объяснить участием в ионном обмене карбоксильных групп, характеризующихся, по сравнению с сульфогруппами, более высокой селективностью. Рост селективности при уменьшении относительной доли  $Ca^{2+}$  в растворе согласуется с теорией ионообменного равновесия, а на практике позволит эффективно извлекать катионы тяжелых металлов из сточной воды с высокой общей концентрацией электролитов.

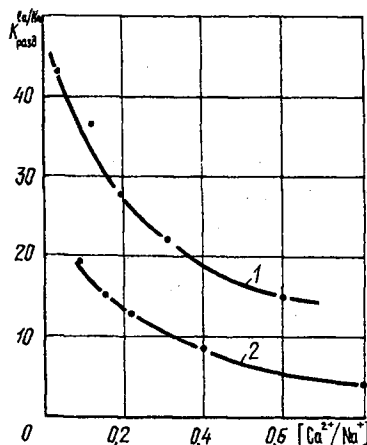
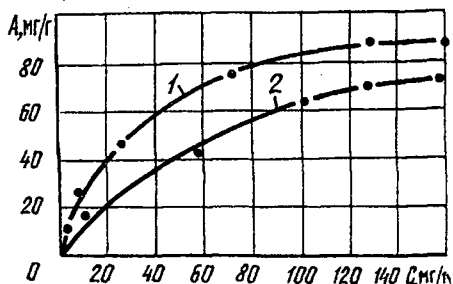


Рис. 4. Зависимость коэффициента разделения от соотношения концентраций ионов  $Ca^{2+}$  и  $Na^+$  в растворе: 1 – нейтральная среда (pH 6,4); 2 – кислая среда (pH 2,8)

Рис. 5. Изотерма адсорбции красителя метиленового голубого: 1 – адсорбент, полученный сульфированием шлам-лигнина; 2 – термокаталитической обработкой шлам-лигнина



Адсорбционная способность и удельная поверхность полученного адсорбента были определены методом адсорбции из водной среды метиленового голубого [1]. Для сравнения определялись характеристики адсорбента, являвшегося продуктом термокаталитической обработки шлам-лигнина.

Изотермы адсорбции показаны на рис. 5. Величина предельной адсорбции  $A$  и удельная поверхность для адсорбента, полученного сульфированием, соответственно составили 87,0 мг/г и 143 м<sup>2</sup>/г, что выше характеристик адсорбента, полученного термокаталитическим методом (соответственно 71,5 мг/л и 117 м<sup>2</sup>/г).

Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что полученный сульфированием шлам-лигнина адсорбент обладает развитой пористостью, значительной удельной поверхностью и сочетает адсорбционные и ионообменные свойства при высокой селективности сорбции многовалентных катионов.

Таким образом, выполненные исследования позволяют сделать вывод о том, что разработанный нами технологический режим сульфирования алюминийсодержащих осадков и шламов обеспечивает получение адсорбентов и регенерированных коагулянтов, удовлетворяющих требованиям к их использованию в процессах адсорбционно-коагуляционно-биологической очистки сточных вод.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольф И.В., Пушкарева Н.Е. Адсорбционные свойства сорбентов на основе шлам-лигнина // Химия и химическая технология. – 1986. – Т. 29, вып. 3. – С. 61–63.
2. Николаев А.Н., Николаева Л.Н., Гордеева И.В. Биоадсорбционная и адсорбционно-коагуляционная очистка сточных вод ЦБП // Лесн. журн. – 1994. – № 5–6. – С. 65–71. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Чернобережский Ю.М., Николаев А.Н., Дягилева А.Б. Решение проблем охраны окружающей среды в рамках ГКНТП // Лесн. журн. – 1994. – № 5–6. – С. 57–61. – (Изв. высш. учеб. заведений).
4. Широкова В.Ф. Разработка малоотходных технологических способов утилизации шлам-лигнина с использованием полученных продуктов в процессах очистки воды: Автореф. ... канд. хим. наук. – Л., 1979. – 18 с.

С.-Петербургский государственный университет  
растительных полимеров

Поступила 30.08.97