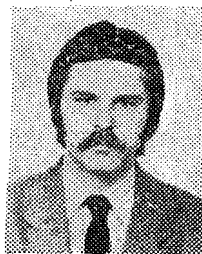


УДК 676.088 : 628.3

А. Н. НИКОЛАЕВ, Л. Н. НИКОЛАЕВА, И. В. ГОРДЕЕВА

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 54 научных труда в области очистки сточных вод ЦБП с использованием биологических и физико-химических методов.



Николаева Лия Николаевна родилась в 1969 г., окончила в 1991 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, аспирант кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Работает в области биологической, биоадсорбционной, адсорбционно-коагуляционной очистки сточных вод ЦБП.



Гордеева И. В. 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 2 печатных труда в области очистки сточных вод ЦБП с использованием биологических и физико-химических методов.



БИОАДСОРБЦИОННАЯ И АДСОРБЦИОННО-КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ЦБП

В статье сопоставлена эффективность различных схем физико-химико-биологической очистки сточных вод ЦБП.

The efficiency of different physical, chemical and biological schemes for PPP effluents purification has been compared.

Типовые очистные сооружения предприятий ЦБП, как правило, не обеспечивают нормативов предельно допустимых концентраций при сбросах. Следствием является существенное загрязнение водоемов.

Основная часть образующихся на очистных сооружениях осадков не утилизируется, их обработка и складирование требуют больших затрат. Серьезную проблему представляют также выбросы в атмосферу сероводорода и метилмеркаптана с очистных сооружений.

Наши исследования были направлены на поиск эффективных способов очистки сточных вод ЦБП с одновременной утилизацией осадков и сокращением выбросов в атмосферу.

Предварительный анализ показал, что перспективным направлением является переработка на адсорбентах таких осадков, как скоп первичных отстойников и активный ил [2]. При этом возникает возможность применения получаемых из осадков порошкообразных адсорбентов для повышения глубины очистки стоков в системах адсорбционной, биоадсорбционной и адсорбционно-коагуляционной очистки [1, 3].

В экспериментах использовали порошкообразный адсорбент (размер частиц 4...80 мкм), полученный путем термokatалитической переработки волокнистого осадка сточных вод СП «Григишкес» на опытно-промышленной установке. Изотерма адсорбции загрязнений из стоков сульфит-целлюлозного производства этим адсорбентом показана на рис. 1. Оптимальный диапазон значений рН 5,5...7,5.

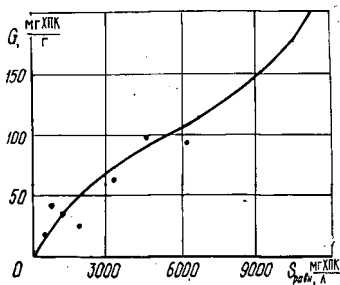


Рис. 1. Изотерма адсорбции органических веществ на адсорбентах типа активированных углей, полученных путем термokatалитической переработки осадков сточных вод (G — удельная адсорбция; $S_{равн}$ — равновесная концентрация органических веществ в сточной воде)

Адсорбент, получаемый при термokatалитической переработке осадка, может содержать до 5...6 % водорастворимых органических примесей, которые дают вторичное загрязнение воды, что ограничивает его применение на стадии доочистки стоков после биологической обработки.

Внесение порошкообразного адсорбента в аэротенк (организация биоадсорбционной очистки) в дозах, отвечающих приросту активного ила (0,1...0,3 кг/м³), позволяет поддерживать концентрацию адсорбента в диапазоне 2...10 кг/м³, согласно соотношению

$$C_a = \frac{D_a}{\Delta x} x, \quad (1)$$

где C_a — концентрация адсорбента в аэротенке, кг/м³;

D_a — доза адсорбента кг/м³ сточной воды;

Δx — прирост активного ила, кг/м³ сточной воды;

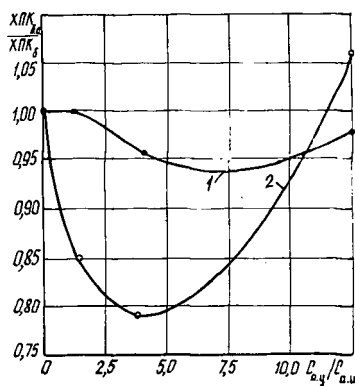
x — концентрация активного ила в аэротенке, кг/м³.

Лабораторные исследования показали, что при определенных условиях добавка порошкообразного адсорбента в аэротенк существенно увеличивает эффект очистки от органических веществ, стабилизирует режим очистки, уменьшает иловый индекс и вынос взвешенных веществ из вторичного отстойника, снижает удельное сопротивление осадка фильтрации (при оптимальных режимах в десятки раз), увеличивает устойчивость активного ила к вспуханию.

Основная часть органических веществ сорбируется обратимо, что обеспечивает эффективную биорегенерацию адсорбента. Скорость и

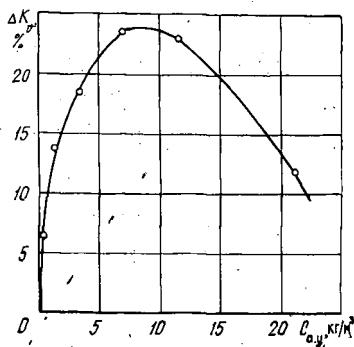
эффект очистки возрастают, когда процесс практически не лимитирован по кислороду, а нагрузка на активный ил не превышает 0,3... 0,4 кг БПК₅/(кг · сут.). Увеличение эффекта очистки связано не только с протеканием биоадсорбционного процесса (адсорбция примесей с последующей биорегенерацией адсорбента), но и с уменьшением колебаний рН и концентрации органических веществ в аэротенке под действием адсорбента. Наилучшие результаты дает соотношение концентраций адсорбента и активного ила в аэротенке в диапазоне 2...5 (рис. 2). В биоадсорбционных системах наиболее эффективно удаляются хорошо сорбируемые примеси. Биоадсорбционная обработка по сравнению с биологической дает дополнительный (более 80 %) эффект очистки от фенолов.

Рис. 2. Зависимость отношения химического потребления кислорода сточных вод после биоадсорбционной ХПК_{б.а} и биологической ХПК_б очистки от соотношения концентрации активированного угля $C_{а.у}$ и активного ила $C_{а.и}$ при различной нагрузке на активный ил: 1 — 0,35; 2 — 0,20 кг БПК₅/(кг · сут)



Оптимальный размер частиц адсорбента составляет 10... 50 мкм. Частицы свыше 50... 80 мкм могут оседать в аэротенке. По этой причине перед подачей в аэротенк необходима сепарация или размельчение адсорбента. Введение адсорбента в аэротенк увеличивает производительность систем по кислороду. В диапазоне концентраций адсорбента 2... 10 кг/м³ объемный коэффициент массопередачи кислорода ΔK_v увеличивается приблизительно на 20 % (рис. 3). Экстремальный характер приведенной кривой, видимо, связан с воздействием двух противоположных факторов. Рост концентрации адсорбента $C_{а.у}$, с одной стороны, увеличивает турбулентность межфазной поверхности за счет столкновения пузырей воздуха с частицами адсорбента, что приводит

Рис. 3. Зависимость относительного увеличения объемного коэффициента массопередачи кислорода ΔK_v от концентрации активированного угля в водной суспензии $C_{а.у}$



к возрастанию коэффициента массопередачи кислорода, с другой — повышает вязкость раствора, что вызывает снижение коэффициента массопередачи.

Порошкообразный адсорбент, полученный из осадка, проявляет каталитические свойства при жидкофазном окислении сероводорода и метилмеркаптана, что позволяет существенно сократить их выброс в атмосферу и сброс со сточными водами.

Однако проведение биоадсорбционного процесса не решает задач очистки сточных вод от биорезистентных примесей, таких как лигнин. Значительное содержание этих примесей обуславливает низкий эффект биологической и биоадсорбционной очистки по ХПК, который для стоков сульфит-целлюлозного производства не превышает 40 %.

Коагуляционная очистка сульфитных стоков с применением глинозема не эффективна (эффект очистки не превышает 30...40 %). Необходимая степень очистки (до 80 %) достигается за счет применения оксихлоридов алюминия, регенерируемых путем обработки соляной кислотой оксидсодержащего адсорбента, полученного из осадка. В результате реализуется схема адсорбционно-коагуляционной очистки, при которой стоки обрабатываются смесью адсорбента и коагулянта, а осадок перерабатывается на адсорбент с последующей регенерацией коагулянта. Потери коагулянта можно восполнять добавками товарного глинозема, подаваемого в смеси с оксихлоридами алюминия. При степени регенерации коагулянта 75 % затраты на химикаты снижаются примерно в 3 раза.

По результатам исследований установлена доза коагулянта, обеспечивающая эффект очистки щелокосодержащих стоков по ХПК и БПК₅ на уровне 70 % в диапазоне значений рН 4,5...5,5:

$$D_k = A \sqrt{\text{ХПК}}, \quad (2)$$

где D_k — доза коагулянта по оксиду алюминия на 1 м³ сточной воды;

A — параметр, зависящий от состава стоков;

ХПК — химическое потребление кислорода стоков при отсутствии взвешенных веществ (влияние их рассмотрено ниже), г/м³.

Формула (2) справедлива при обработке стоков сульфит-целлюлозного производства гидроксохлоридами алюминия (ГОХА) и их композицией с глиноземом в соотношении не менее 3:1, а также при очистке смешанного потока сульфат-сульфит-целлюлозного производства глиноземом или ГОХА.

Повышение дозы коагулянта сверх задаваемой формулой (2) позволяет дополнительно повысить эффект очистки на 5...10 %. Одновременно происходит резкое увеличение (в несколько раз) объема образующегося осадка. Концентрация осадка падает, возникают значительные проблемы с его уплотнением и обезвоживанием. Поэтому дальнейшее повышение дозы коагулянта оказывается технологически неприемлемым.

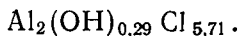
Экспериментально установлено, что параметр A имеет следующие значения:

3...4 (в среднем 3,5) — стоки сульфит-целлюлозного производства (модельные и натурные стоки Сясьского, Соликамского, Камского и Балахнинского ЦБК; ацетатный поток Светогорского ЦБК);

1,5 — общий сток ЦБК, производящего сульфитную и сульфатную целлюлозу, а также бумагу и древесноволокнистые плиты (производственные сточные воды Светогорского ЦБК);

1,0...1,5 — стоки сульфат-целлюлозного производства (модельные и натурные стоки Сегежского ЦБК; сульфатный поток Светогорского ЦБК).

Среди ГОХА наиболее эффективны соединения с низкой основностью, содержащие менее одной группы OH^- на атом алюминия. В дальнейшем принята следующая эмпирическая формула ГОХА:



Взвешенные вещества, представленные в основном (65...80 %) волокном, а также каолином, мелом и частицами коры, увеличивают необходимую для 70 %-й очистки по ХПК дозу коагулянта:

$$D_x = A \sqrt{\text{ХПК}} + \sqrt{B}, \quad (3)$$

где ХПК — химическое потребление кислорода фильтрованной пробы, г/м^3 ;

B — концентрация взвешенных веществ в сточной воде, г/м^3 .

После отстаивания скоагулированных частиц в течение 2 ч концентрация неосевших взвешенных веществ не превышает 10 мг/л . Поэтому эффект очистки по взвешенным веществам близок к 100 %. Активный ил в концентрации до 100 мг/л практически не увеличивает дозу коагулянта и объем образующегося осадка (концентрация осадка возрастает). Поэтому для стоков после биологической очистки, содержащих выносимый из вторичных отстойников активный ил, формула (2) справедлива.

Использование вместо раствора коагулянта (коагуляционная очистка) суспензии адсорбента, содержащей коагулянт (адсорбционно-коагуляционная очистка) эффективно, если размер частиц адсорбента не превышает 10...20 мкм (доминирующий размер 4...10 мкм). Зависимость эффекта адсорбционно-коагуляционной очистки от дозы адсорбента практически линейна при $D_a/\text{ХПК} \leq 2$:

$$\text{ЭО} = 70 + a \frac{D_a}{\text{ХПК}}, \quad (4)$$

где ЭО — эффект очистки (по ХПК и БПК₅), %;

a — параметр, зависящий от состава стока и характеристик адсорбента ($a = 3...6$ %, в среднем $a = 5$ %);

D_a — доза адсорбента, г/м^3 .

Если использовать адсорбент с размером частиц свыше 20 мкм , то эффект очистки по ХПК падает. Причем, наибольшее его снижение (на 10...15 %) наблюдается в области $D_a = (0,1...0,3)$ ХПК. При дальнейшем увеличении D_a эффект очистки возрастает с увеличением адсорбции органических веществ.

Добавки адсорбента позволяют эффективно (на 80...95 %) удалять из стоков хорошо сорбируемые вещества, в частности фенолы.

С увеличением дозы адсорбента повышается эффект очистки и поступление оксида алюминия на кислотную обработку, что приводит к возрастанию коэффициента регенерации коагулянта. При этом увеличивается количество осадка и затраты на его обработку. Кроме того, падает концентрация кислоты в реакторе кислотной обработки адсорбента, что снижает скорость и эффективность регенерации коагулянта. В результате коэффициент регенерации коагулянта при увеличении дозы адсорбента возрастает лишь до некоторой критической величины, а затем падает. По этой причине диапазон возможных значений D_a достаточно узок и составляет для типичных условий 0,0...0,5 кг/м^3 .

Результаты исследований были использованы для разработки технических решений по снижению сбросов и выбросов с очистных сооружений Светогорского ЦБК. Был выполнен анализ общего и локальных потоков сточных вод, а также возможных вариантов очистки с применением адсорбционной, биоадсорбционной и адсорбционно-коагуляционной очистки. Основные из разработанных вариантов приведены ниже.

В а р и а н т 1. Локальная адсорбционно-коагуляционная очистка сточных вод производства ацетатной целлюлозы (ПАЦ) с применением композиции коагулянтов (товарный глинозем и получаемый в процессе регенерации оксихлорид алюминия) и катионного флокулянта (Санфлок, Зетаг и др.). Сточные воды ПАЦ нейтрализуют до pH 8,5 и подают на внеплощадочные очистные сооружения (ВОС), где поддерживается pH 8,3 (по существующему положению pH 7,3).

В а р и а н т 2. Локальная адсорбционно-коагуляционная очистка щелочного стока производства сульфатной лиственной целлюлозы (САЦ-2) с применением композиции коагулянтов.

В а р и а н т 3. Адсорбционно-коагуляционная очистка части общего стока (перед биологической очисткой) композицией товарного и регенерированного глинозема (в аэротенке pH 8,3).

Сравнительная оценка вариантов использования физико-химической очистки

Номер варианта	Сброс загрязнений, % от существующего сброса						Выброс в атмосферу, % от существующего выброса		Доля осадка, % от имеющегося на очистных сооружениях женьях	Дополнительный расход на химикаты за год*, тыс. р.	Потребность в КГТ** в шт.	Продолжительность КГТ по осадку, т/ч
	БПК ₅	ХПК	Взвешенные	Фенолы	Сероводород (СВ)	Метилмеркаптан (ММ)	СВ	ММ				
1	81,5	67,6	100	80,0	106,0	55,5	10,5	55,0	97 040	2	1,00	
2	97,5	97,6	100	98,0	96,0	94,7	90,1	94,0	8 372	1	0,12...0,15	
3	70,0	66,0	100	67,0	97,0	54,8	105,0	54,3	104 552	4	1,00	
4	70,0	66,0	100	67,0	104,0	41,0	22,0	41,0	149 857	4	1,00	
5	80,0	80,0	100	20,0	13,0	37,0	2,5	37,0	0	1	1,00	
6	80,0	80,0	100	17,0	12,5	18,5	1,6	18,0	0	1	1,00	
7	40,0	40,0	50	10,0	6,5	18,5	3,1	37,0	59 480	2	1,00	
8	40,0	40,0	50	8,5	6,3	9,25	2,1	18,0	59 480	2	1,00	

* Расчеты произведены исходя из цен на 01.06.93 г.

** КГТ — каталитический генератор теплоты,