

УДК 676.08(571.53)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННО-КОАГУЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЗОЛЫ ШЛАМ-ЛИГНИНА

Богданов А.В.

Иркутский государственный технический университет

Статья посвящена решению проблемы рекуперации осадка отстойников целлюлозно-бумажной промышленности. Предложено использовать золу шлам-лигнина в качестве высоко эффективного сорбента сточных вод различного состава.

Нет сомнений, что современное природопользование должно развиваться в направлении применения ресурсосберегающих технологий, позволяющих не только максимально извлекать весь заложенный в ресурсе потенциал, но и свести к минимуму техногенную нагрузку на окружающую среду. Однако, к настоящему времени уже накоплено огромное количество различных отходов, которые необходимо рассматривать, как техногенное сырье. Другая сторона вопроса заключается все большим негативным воздействием этих отходов на окружающую среду. Поэтому их переработка должна рассматриваться, как с экономической, так и с экологической точки зрения. Особенно, актуальна, эта проблема стоит в Байкальском регионе, ядром которой является озеро Байкал -участок Мирового наследия.

Территория занятая ОАО Байкальским ЦБК, ОАО Селенгинским ЦКК и картамишламонакопителями данных комбинатов относится к разрушенным и искусственно воссозданным, а прибрежная зона, подверженная непосредственному влиянию комбинатов и карт - к территориям, невозстановимым естественным путем. Накопление больших количеств отходов шлам-лигнина ведет к возможности возникновения техногенных аварий и природных катастроф и, в первую очередь, вызванных землетрясениями, так как эти предприятия, расположены в зоне высокой сейсмической активности. По данным работы [1], при прорыве дамб картшламонакопителей ОАО БЦБК, что возможно из-за неудовлетворительного состояния емкостей, в озеро Байкал может мгновенно попасть до 250000 тонн органики, т.е. такое количество загрязнений, которое при нормальной работе комбината, поступило бы в озеро за 700 лет. На дне озера может возникнуть большая зона сероводородного заражения, что вызовет массовую гибель гидробионтов и экологическую катастрофу озера в целом.

В мировой литературе практически отсутствуют данные о рекультивации площадей, занятых отходами, подобными шлам-лигнину. Это объясняется ограниченным применением физико-химической очистки на предприятиях, производящих целлюлозу, а также трудностями расшифровки взаимодействия веществ в ходе физических, химических и биологических процессов, протекающих в этом антропогенном субстрате. Недостаточно изучено воздействие на эти процессы факторов окружающей природной среды (температуры, инсоляции, грунтовых вод, атмосферных осадков).

Второй причиной является отсутствие практического спроса на возможную товарную продукцию, полученную при переработке шлам-лигнина. И, если вопросы переработки осадка картшламонакопителей к настоящему времени все-таки находят практическое решение (в 2004 году, проектируется ввести в эксплуатацию новый цех по переработке осадка картшламонакопителей на Усть-Илимской Холдинговой компании), то все научно-технические разработки по использованию шлам-лигнина или продуктов его переработки по тем или иным причинам в настоящее время не нашли практического применения.

Одним из актуальных направлений утилизации шлам-лигнина на наш взгляд является получение сорбентов и коагулянтов, предназначенных для физико-химической очистки сточных вод. В процессе исследования установлено, что зола шлам-лигнина ЗШЛ, содержащая а - SiO_2 - 21,8; у - Al_2O_3 - 44,83; $\text{Na}_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 6\text{SiO}_2$ -6,85; а - Fe_2O_3 - 5,2; $3\text{Al}_2\text{O}_3 * 2\text{SiO}_2$ - 18,32; CaSO_4 - 1,6; TiO_2 , K_2O и др. - 1,4% , обладает уникальным сорбционно-коагуляционным свойствам и может быть использована в качестве сорбента для извлечения из сточных вод широкого спектра загрязнений при этом в некоторых случаях не уступая таким промышленным сорбентам как активированный уголь типа - СКТ, Al_2O_3 и SiO_2 (табл.1).

Таблица 1. Показатели процесса адсорбции

Сорбент	Показатели качества очистки, сорбаты							
	Лигносульфатные воды, 350° ХКШ		Hg, 0,01 мг/л		Ca, 2650 мг/л		Нефтепродукты 100 мг/л	
	Время проскока, час	Время полного насыщения, час	Время проскока, час	Время полного насыщения твердой фазы, час	Время сорбции, час	Степень опреснения, %	Время проскока, час	Время полного насыщения твердой фазы, час
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ЗШЛ ОАО БЦБК	52	56	1,5	3	0,15	99,82	2	8,2
ЗШЛ ОАО СЦКК	40	65	1,20	2,5	0,15	99,82	1,40	8
SiO ₂	16	19	0,15	2,9	0,40	99,80	1	7
Al ₂ O ₃	20	23	0,15	1	1	99,70	1	7
Уголь СКТ	8	10	4,45	7,15	0,10	99,84	0,20	6

Универсальность золы шлам-лигнина, объясняется наличием в ее составе определенных компонентов, проявляющих, как индивидуальные сорбционно-коагуляционные свойства, так и суммарный синергетический эффект [2].

С помощью метода математического моделирования на основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны уравнения 1-5, описывающие физико-химические превращения, протекающие при адсорбции высокоцветных - хлорлигносульфонатных вод золой шлам-лигнина. (Рис. 1)

$$1. dC_1/dt = -K_1C_5C_1 - K_2(C_0 - C_4)C_1 - K_3C_2C_1 + K_5C_2^2;$$

$$2. dC_2/dt = K_1C_1C_5 - K_3C_2C_1 - K_5C_2^2 - K_6C_2(C_0 - C_4);$$

$$3. dC_3/dt = K_3C_2C_1 - K_4(C_0 - C_4)C_3;$$

$$4. dC_3/dt = K_2(C_0 - C_4)C_1 + K_4(C_0 - C_4)C_3 + K_6(C_0 - C_4)C_3;$$

$$5. C_6 [\text{мг/г}] = (C_1 + a_1C_3) / 0,27$$

где: C_0 - полная емкость сорбента; C_1 - концентрация лигнина, мг/л; C_2 - концентрация промежуточных продуктов, мг/л; C_3 - концентрация конечных продуктов, мг/л; C_4 - концентрация лигнина на сорбенте, мг/г; C_5 - концентрация щелочи, мг/л; C_6 - цветность⁰, ХКШ; K_1 - константа скорости разложения лигнина; K_2 - константа скорости сорбции лигнина; K_3 - константа скорости образования конечного продукта из лигнина и промежуточного продукта; K_4 - константа скорости сорбции конечного продукта; K_5 - константа скорости ассоциации промежуточных продуктов; K_6 - константа скорости сорбции промежуточных продуктов; a_1 - коэффициент кратности превышения вклада конечного продукта в цветность по сравнению с исходным лигнином.

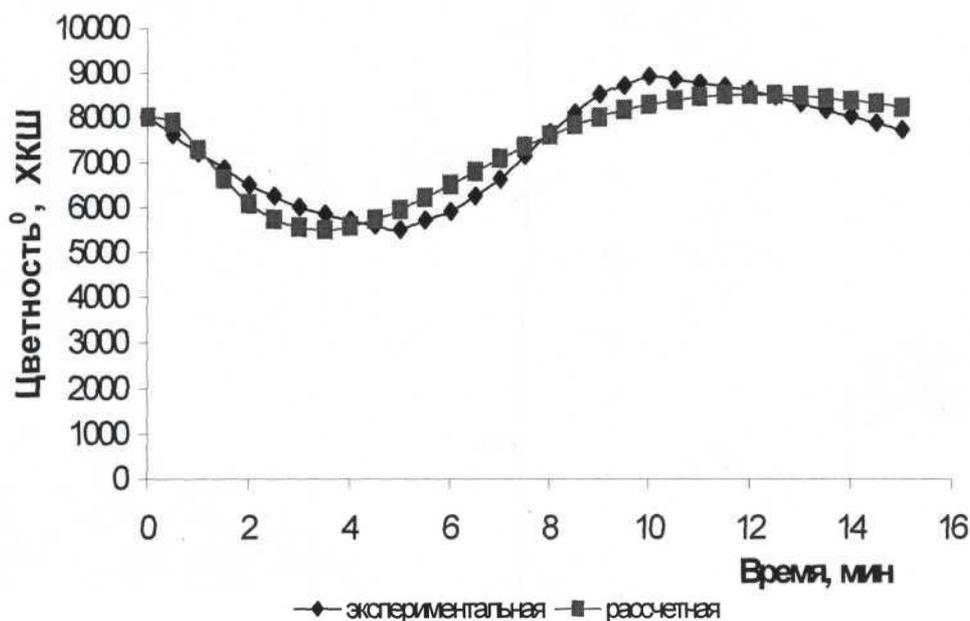


Рисунок 1. Кинетические кривые сорбции

Характер представленных кривых на рис.1 может быть объяснен следующим образом. В начальный момент времени кривая характеризуется монотонно убывающей экспоненциальной функцией. Это обусловлено преобладающим вкладом процессасорбции по сравнению с процессом растворения промежуточных соединений до образования конечных продуктов распада в начальный момент времени в течение 5 минут - первый участок кривых рис.1. На этом участке скорость образования текущей концентрации конечных продуктов меньше скорости сорбции (преобладает механизм реакции деструкции сульфатного лигнина) первый участок кинетических кривых на рис.1. На втором участке кривых рис.1 наблюдается некоторое увеличение цветности, обусловленное большей скоростью процесса ассоциации переходных фрагментальных соединений сульфатного лигнина. Вследствие чего, несмотря на параллельно протекающий процесс сорбции, общая их концентрация повышается, что и ведет к увеличению цветности (рис.1 участок 2), поскольку известно, что за интенсивность окраски раствора сульфатного лигнина отвечают высокомолекулярные соединения. На третьем участке кривых рис.1 процесс образования конечных продуктов распада заканчивается, вследствие завершения процесса деструкции

переходных соединений сульфатного лигнина, что в свою очередь ведет к дальнейшему уменьшению цветности раствора за счет сорбции растворенных форм сульфатного лигнина.

По полученной кривой изотермы сорбции высокоцветных хлорлигниносульфатных вод были рассчитаны энергии активации процесса, которые в начальный период времени соответствует физической адсорбции и составляет 27,8 кДж/моль, а при увеличении температуры свыше 50°C, определяющим фактором процесса, является химическая адсорбция с энергией активации 94,87 кДж/моль, которая нивелирует деструктированные и ассоциированные молекулярные превращения хлорлигнина.

Полученные результаты подтверждены выполненными исследованиями по ИК-спектроскопии. Установлено, что при адсорбции сульфатного лигнина на золах шлам—лигнина образуются как химические, так и физические связи. Вторым направлением переработки осадка шлам-лигнина может быть его регенерация с целью получения коагулянта сернокислого алюминия. Оценка эффективности товарных и регенерируемых коагулянтов проводили по методике пробного коагулирования (рис.2).

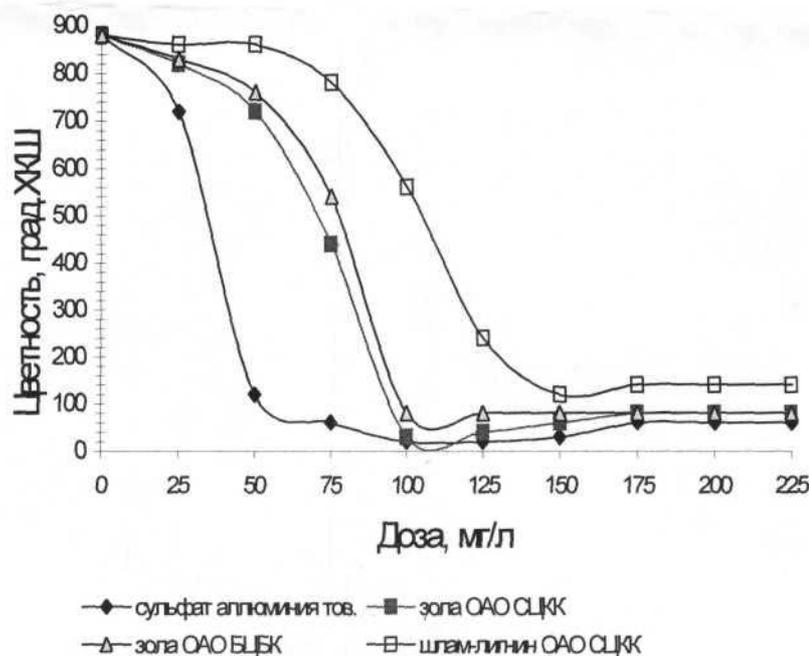


Рисунок 2. Выбор оптимальной дозы коагулянта

Как видно из рис.2, наилучшие коагуляционные свойства показала соль сульфата алюминия, регенерируемая из золы ОАО Селенгинского ЦКК, что может быть объяснено содержанием в ней 9,5% Fe_2O_3 . В результате чего, в процессе коагуляции происходит образование двух солей $-Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ и их взаимодействие, так как, гидролизуясь в большей мере, соли железа являются центрами коагуляции, на которых образуются плотные, крупные и достаточно прочные хлопья.

Из полученных результатов видно, что оптимальная доза солей, полученных из зол ОАО СЦКК и ОАО БЦБК составила 31 мг/г. Значительно хуже проявляет коагуляционные свойства соль, полученная из шлам-лигнина ОАО СЦКК, это связано с наличием в нем до 75% органических веществ, на разложение, которых расходуется значительное количество серной кислоты, происходит недоизвлечение ионов алюминия, оптимальная доза составляет 64 мг/г. Во всех случаях доза товарного сульфата алюминия была меньше дозы исследуемых коагулянтов и составляла 20 мг/г. Так же, при равных качественных показателях процесса коагуляции, доза товарного коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ незначительно меньше, в 0,55 раза, по отношению к регенерируемой соли из зол шлам-лигнина, что говорит об экономической целесообразности применения технологии регенерации сульфата алюминия.

Необходимо отметить, что получение золы шлам-лигнина сопровождается выделением в атмосферу различных типов загрязняющих

веществ. Однако, проведенные в районе озера Байкал работы, отмечают, что основной вклад в общий эквивалент от 0,1 до 1,4 тэ/кг сухой массы, что является не очень высоким уровнем, равномерно вносят все низкохлорированные гомологи фурана и особенно гексахлорбензофурана [2]. Распределение такого типа гомологов нетипично для ЦБП, а характерно скорее, для загрязнения хлорированными пестицидами или работы сжигающих установок.

Основные технологические процессы предлагаемых технологий прошли успешные промышленные испытания и в случае их внедрения позволят не только решить одну из наиболее важных экологических проблем переработки техногенного сырья шлам-лигнина, но и получить экономический эффект за счет получения товарного продукта - высокоэффективного сорбента или коагулянта сернокислого алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экспертное заключение национальных экспертов для комиссии ООН по промышленному развитию (UNIDO). «Влияние Байкальского целлюлозно-бумажного комбината на окружающую среду и пути устойчивого развития экономики южного побережья Байкала». / М.А. Грачев, Н.А. Адохин, ЛИН СО РАН, 1995 г.
2. Комплексная переработка отходов производств целлюлозно-бумажной промышленности./ Богданов А.В., Русецкая Г.Д., Миронов А.П., Иванова М.А.; Иркутск, Изд-во ИрГТУ, 2000. - 227 с.

**EXAMINATION SORPTION-COAGULATION OF PROPERTIES
OF ASHES OF SLUDGE-LIGNINE**

Bogdanov A.V.

Irkutsk State technical university

This article devotes the decision of problem about sediment's, recuperation of sediments by pulp and paper industry. It offers to use ash of sludge-lignine in quality of high-effective sorbent of waste water in different structures.