

УДК 628.356.004.14

ПИРОЛИЗОВАННЫЙ АКТИВНЫЙ ИЛ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЦБП ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Н. И. БОГДАНОВИЧ, Л. Н. КУЗНЕЦОВА, Е. Д. ГЕЛЬФАНД

Архангельский лесотехнический институт

Избыточный активный ил (АИ), выводимый из системы очистки промышленных стоков на станциях аэрации предприятий химической переработки древесины, представляет собой, по существу, многокомпонентную смесь, состоящую как из собственно активного ила, так и из веществ, сорбируемых им, но не ассимилируемых в процессе жизнедеятельности. Кроме того, АИ механически перемешан со взвешенными веществами, не успевшими по разным причинам отделиться в первичных отстойниках. К таким веществам относятся тонкие фракции целлюлозных волокон (скоп), уносимых с промывными водами при промывке целлюлозы; кора при отсутствии короотстойников; щелочной лигнин и лигносульфонаты, частично сорбируемые илом, а также другие вещества древесного происхождения и разнообразные минеральные шламы.

Разработано несколько способов переработки избыточного АИ в полезную продукцию. К ним относятся способы, предполагающие использовать АИ для собственных нужд, для приготовления делигнифицирующих растворов; в производстве древесноволокнистых плит и некоторых сортов бумаги, в качестве добавок в кормовые дрожжи, в технологии гидролизного производства, для получения аминокислот и витаминов.

Определенный интерес представляют термические методы, предполагающие использование всего или части АИ для выработки энергии с одновременной стерилизацией компонентов. Одно из направлений термической переработки — пиролиз — характеризуется неполным окислением продуктов первичной деструкции АИ, их отбором и последующим использованием [7]. Показано, что парогазовой активацией одного из первичных продуктов — коксового остатка — можно получить углеродные сорбенты [8, 9]. Однако основные исследования в данной области проводятся на активном иле коммунальных стоков, свойства которого резко отличаются от АИ предприятий химической переработки древесины.

Цель настоящего исследования — выяснить возможность получения углеродных сорбентов из активного ила целлюлозно-бумажных предприятий, предварительно кондиционированного хлорным железом и известью, обезвоженного на барабанных вакуум-фильтрах и высушенного в производственных условиях в барабанной печи. Указанная последовательность операций при обработке АИ общепринята и планируется к внедрению на большинстве предприятий ЦБП.

Отличие АИ целлюлозно-бумажных предприятий после обезвоживания и сушки как сырья для пиролиза заключается не только в содержании сопутствующих основному процессу органических веществ, но и в наличии минеральных компонентов, введенных в него при кондиционировании. Причем содержание хлорного железа достигает 10, а извести — 30 % (СаО) в расчете на сухие вещества.

Имеются некоторые сведения о влиянии хлорного железа [1, 3] и извести [2, 4] на пиролиз углеродных материалов, в том числе древесного происхождения [3, 4]. Как хлорное железо, так и известь, являющиеся после гидролиза и коллоидно-химического осаждения на гелеобразной поверхности ила самостоятельными носителями сорбционно-коагулирующих свойств, после термической обработки выделенного ксерогеля резко усиливают сорбционные характеристики углеродной матрицы органического геля [5]. Налицо проявление синергического эффекта, детально изученного Неймарком, при формировании сорбентов типа углеалюмогелей [5, 6]. Не проводя полной аналогии между углеалюмогелями и пиролизованным активным илом, представляющим собой на сырьевой стадии ксерогель, содержащий собственно АИ, а также гидроксиды железа и кальция, можно предположить, что синергическое действие разных по характеру образований в процессе пиролиза непременно проявится, а значит не исключена возможность формирования структуры коксового остатка как сорбента для очистки стоков без дополнительной парогазовой активации.

Для опытов использовали рядовой образец ила, отобранный на станции биологической очистки промышленных стоков (БОПС) Архангельского ЦБК после кондиционирования, обезвоживания и сушки и просеянный через сито 1 и 3 мм. Образец имел влажность 28 %, зольность 42,5 %. Содержание железа (на Fe_2O_3) — 7,2, извести (на CaO) — 22 % в расчете на сухую массу.

Пиролиз проводили в кварцевой реторте диаметром 35 мм, помещенной в печь с автоматически регулируемым электрообогревом. Всего реализовали две серии опытов, в которых исследовали зависимость выхода и свойств пиролизованного активного ила (ПАИ) от температуры прокалики при «быстром» и «медленном» нагреве. В опытах с медленным нагревом реторту с образцами АИ помещали в холодную печь, разогревали ее до заданной температуры в течение 35—40 мин и выдерживали при этой температуре 60 мин. В опытах с быстрым нагревом реторту помещали в предварительно нагретую до заданной температуры электропечь и также выдерживали в ней 60 мин. Часть полученных образцов отмывали водой при кипячении в течение 1 ч (гидромодуль 1 : 1000). Отмытые образцы, как и неотмытые, анализировали на зольность, содержание кальция и железа, сорбционную активность по йоду и метиленовому голубому.

Сразу отметим, что содержание золы, железа и кальция в образцах равнялось расчетному значению, определенному из условия, что все минеральные вещества остаются в ПАИ. Для оценки воспроизводимости все опыты, начиная с обработки образцов, дублировали.

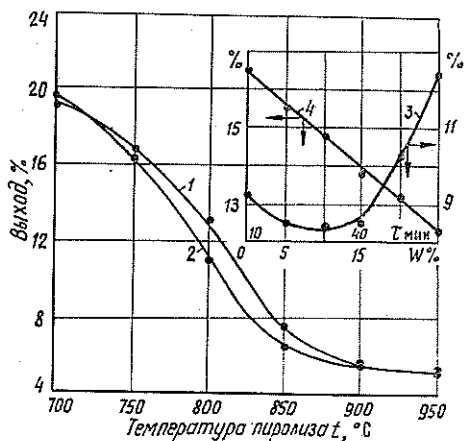
Полученные образцы ПАИ испытывали при очистке сточных вод ЦБП на стадии доочистки, а также для локальной очистки условно чистого стока (УЧС). Сточная вода после биологической очистки отличалась относительно более высоким содержанием лигногуминовых и минеральных веществ и почти на порядок меньшим содержанием органических загрязнений, характеризуемых показателем БПК₅ (биохимическое потребление кислорода).

Основным показателем, характеризующим очистку сточных вод (СВ), был выбран ХПК (химическое потребление кислорода). Кроме того, контролировали цветность (°БКШ), БПК₅, щелочность, рН и остаток после прокаливания. Последний показатель выбран из предположения минерализации сточных вод после обработки образцами ПАИ. Обработку сточных вод проводили в статических условиях при перемешивании в течение 20 мин с последующим фильтрованием через плотный фильтр (белая лента). Дозировка ПАИ во всех опытах составляла 3 г/л. Для сравнения в каждой серии ставили опыты с осветляющим активным углем (ОУ) марки А (ОУ-А). Так как образцы ПАИ обладают подщелачивающим действием, то при обработке стоков образцом сравнения значения рН корректировали известкованием.

На рис. 1 графически представлены экспериментальные результаты, характеризующие выход ПАИ в расчете на органическую массу (т. е. без учета зольных компонентов) в зависимости от температуры пиролиза. С целью более полной характеристики процесса на этом же рисунке (в правом верхнем углу) представлено влияние продолжительности прокалики и влажности АИ на выход в варианте медленного нагрева до 800 °С.

Из рисунка следует, что выход органической массы ПАИ мало зависит от условий нагрева и лишь в температурном интервале 750—850 °С с ростом скорости нагрева выход несколько снижается. С уве-

Рис. 1. Влияние температуры пиролиза при медленном (1) и быстром (2) нагреве, влажности W (3) и продолжительности τ (4) на выход органической массы ПАИ.



личением времени прокалики от 10 до 60 мин выход пропорционально уменьшается с 16,4 до 12,3 %. Изменение влажности приводит к минимуму на кривой в области влажности 5—15 %.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты, иллюстрирующие изменение сорбционных свойств образцов ПАИ при сорбции ими загрязнений из сточных вод в зависимости от температуры пиролиза. Так как для очистки использовали сточные воды с разным содержанием загрязнений, то с целью получения сопоставимых результатов на оси ординат (рис. 2) откладывали значение сорбционной активности испытуемого образца в процентах к полученному с образцом сравнения. Абсолютные значения сорбции образцом сравнения, приве-

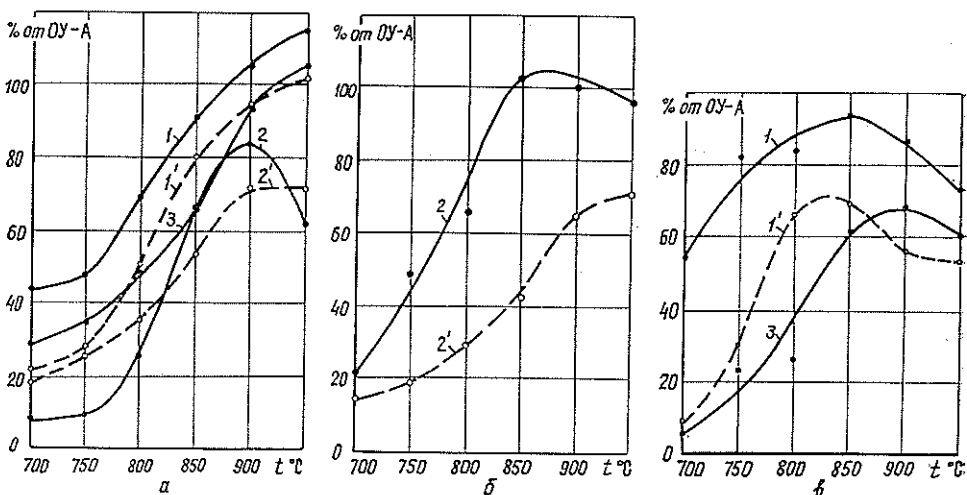


Рис. 2. Влияние температуры пиролиза на сорбцию образцами ПАИ загрязнений, характеризующихся показателями: ХПК (а), БПК₅ (б), цветности (в).

1 и 2 — соответственно сточные воды после биологической очистки и условно чистые стоки (УЧС), обработанные ПАИ из серии с быстрым нагревом; 1' и 2' — то же с медленным нагревом; 3 — обработка стока после биологической очистки отмытыми образцами из серии с быстрым нагревом. Удельная сорбция, мг/г, и снижение ХПК, %, образцом сравнения в сериях: 1 — 104,5 мг/г и 47,4 %; 2 — 177,2 и 38,7; 3 — 98,1 и 44,5; 1' — 103,0 и 43,3; 2' — 126,4 мг/г и 62,9 %. То же и БПК₅ в сериях: 2 — 29,3 и 26,2; 2' — 20,3 мг/г и 44,7 %. То же и цветность в сериях: 1 — 222,7 и 38,4; 1' — 242 и 50,0; 3 — 235,7 мг/г и 60,2 %.

денные в подрисовочном тексте, дают возможность рассчитать и исходную загрязненность обрабатываемого стока, и показатели очистки испытуемыми образцами.

Из рис. 2 следует, что при очистке разнохарактерных СВ наиболее высокими сорбционными свойствами обладают образцы ПАИ из серии с быстрым нагревом. Отдельные образцы этой серии уменьшают ХПК и БПК даже лучше, чем ОУ-А. В отношении снижения цветности результаты оказались несколько худшими, чем с образцами сравнения, однако довольно близкими к ним (до 92,5 % от ОУ-А).

Отмывка ПАИ приводит к снижению сорбционных свойств как в отношении показателя ХПК, так и цветности. Отмеченная особенность дает основание предполагать, что вымываемые компоненты обладают самостоятельным сорбционно-коагулирующим действием или усиливают в результате корректировки (повышения) рН сорбционные свойства основной структуры сорбента.

Так как после биологической очистки сточные воды, отличающиеся более высоким содержанием загрязнений высокомолекулярной и коллоидной степени дисперсности (лигнин), в большей мере поддаются обработке образцами ПАИ, то можно предположить проявление именно коагулирующего действия; особенно если учесть, что внутренняя поверхность полученных сорбентов, определенная по низкотемпературной сорбции азота, не превышает $220 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 3) и с уменьшением температуры снижается до $105 \text{ м}^2/\text{г}$. Основная часть этой поверхности обусловлена микропорами (о чем свидетельствует сорбция йода, достигающая 58 % (рис. 3) при температуре прокалики 850°C , но не переходными порами, ответственными за сорбцию высокомолекулярных соединений (ВМС) и коллоидов. О малом содержании переходных пор свидетельствует низкая осветляющая способность по метиленовому голубому (МГ), которая в лучших опытах ($900\text{--}950^\circ\text{C}$) не превышает 35 %.

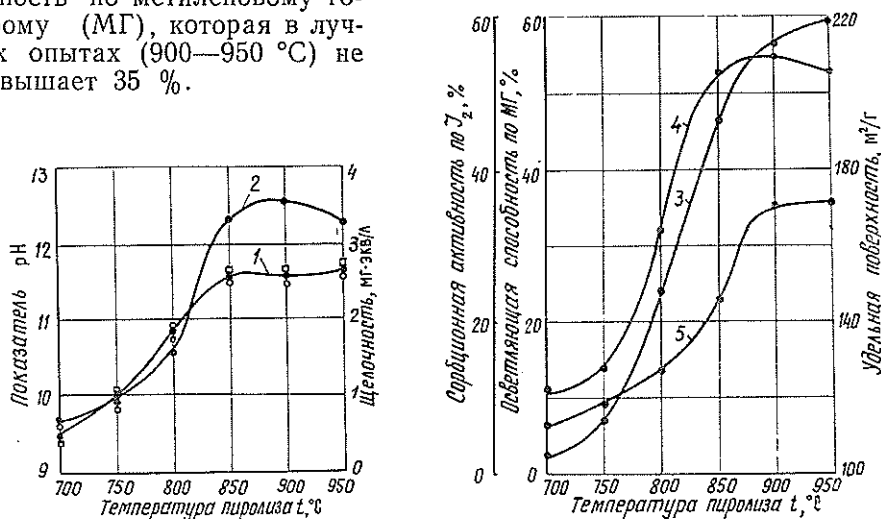


Рис. 3. Влияние температуры пиролиза АИ при быстром нагреве на показатели рН (1) и щелочность (2) сточных вод после обработки; на удельную поверхность (3), сорбционную активность по J_2 (4) и осветляющую способность по МГ (5) полученных образцов ПАИ.

● — после биологической очистки неотмытыми образцами; ○ — то же отмытыми образцами;
□ — сток УЧС неотмытыми образцами.

Сорбционная активность по йоду при температуре прокалики свыше 850°C практически не изменяется, а при уменьшении температуры асимптотически приближается к оси абсцисс. Аналогичным образом

изменяется и сорбция молекулярно растворенных органических веществ, ответственных за БПК₅ (рис. 2, б), которые могут сорбироваться на поверхности микропор.

Следовательно, можно предположить следующий механизм изъятия загрязнений образцами ПАИ. Молекулярно растворенные органические вещества удаляются преимущественно путем сорбции на внутренней поверхности микропор. Лигноподобные структуры (ВМС и коллоиды), в основном определяющие значения ХПК и цветности СВ, удаляются путем коагуляции и осаждения образовавшихся гелей на внешней поверхности и в макропорах ПАИ.

Наличие коагуляции подтверждается накоплением в жидких средах после обработки образцами ПАИ ионов Ca^{+2} , повышением рН и щелочности (рис. 3). Ионы кальция, содержание которых ограничено сверху растворимостью извести, обладают высоким коагулирующим действием к лигнину, особенно в момент растворения CaO [10].

На основании вышеизложенного можно заключить, что пиролизованый активный ил в отношении загрязнений сточных вод ЦБП проявляет свойства и сорбента, и коагулянта. При формировании пористой структуры проявляется синергическое действие коагулянта и ила. Так, для пиролизованного ила без коагулянтов внутренняя поверхность равнялась 28 м²/г (по сорбции азота), а для ила с коагулянтом в этих же условиях — 220 м²/г. Повышение скорости нагрева при пиролизе благоприятно влияет на формирование структуры ПАИ как сорбента для очистки стоков. Пиролизованый активный ил в лучших опытных точках сорбирует загрязнения, ответственные за ХПК и БПК₅, не хуже осветляющего активного угля ОУ марки А. Дополнительная обработка ПАИ с целью деминерализации при условии использования их для очистки сточных вод нецелесообразна. Оптимальный температурный режим пиролиза находится в области 850—900 °С при условии прокалки в течение 60 мин.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 431103 (СССР). Способ получения сорбента на основе активных углей.— Оpubл. в Б. И., 1974, № 21. А. с. 715458 (СССР). Способ получения ферромагнитного углеродного сорбента.— Оpubл. в Б. И., 1980, № 6. [2]. Ганкина Л. Н., Сухов В. А., Луковников А. Ф. Растворимость продуктов термической деструкции модифицированных бурых углей.— Химия твердого топлива, 1980, № 2, с. 61—66. [3]. Исследование влияния химических реагентов на пиролиз древесины/ А. Н. Кислицын, З. М. Родионова, В. И. Савиных и др.— Тр. ЦНИЛХИ.— М.: Лесн. пром-сть, 1976, вып. 25, с. 4—15. [4]. Кауш. Активные угли.— М.—Л.: Госхимтехиздат.— 1933, с. 95—116. [5]. Неймарк И. Е.— В кн.: Исследование синтетических и природных минеральных сорбентов. Саратов, 1974, с. 22—30. [6]. Неймарк И. Е. Особенности механизма синергизма у смешанных сорбентов разных типов.— В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства, применение. Л.: Наука, 1978, с. 16—21. [7]. Попова Н. М., Раковский Е. В., Строганов С. Н. Полукоксование как метод утилизации осадков сточных вод.— М.: Изд-во НККХ РСФСР, 1940. [8]. Яковлев С. В. Получение сорбента из активного ила.— Водоснабжение и санитарная техника, 1978, № 4, с. 19—22. [9]. Bosh H., Kleerebezem G. J., Mars R. Активный уголь из активного ила.— J. Water Pollut. Contr. Fed., 1976, 48, N 3, с. 1, 551—561, 607—608, 615—616, 619—620. [10]. Lathia, S. G. Layce T. W.— Tappi, 1978, 61, N 10, с. 64—70.

Поступила 5 апреля 1984 г.