

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА обесцвечивания СТОЧНЫХ ВОД ПРИ КОАГУЛЯЦИОННОЙ обработке и окислении **ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА**

**Вода является одним из основных природных ресурсов, широко используемых в технологических процессах различных отраслей промышленности, однако ее нерациональное использование и несовершенство технологии очистки сточных вод уже в настоящее время привели к полному или частичному уничтожению ряда природных объектов. На сегодняшний день целлюлозно-бумажная промышленность отличается интенсивным использованием пресной воды. В работе проведена сравнительная оценка обесцвечивания лигниносодержащих сточных вод коагуляционной обработкой и окислением перекисью водорода. Установлено, что эффективность коагуляционного обесцвечивания на 20% выше, чем окисление окрашенных веществ перекисью водорода. Кроме того, в результате коагуляционной обработки решается вопрос нейтрализации щелочных сточных вод.**

## Введение

**С**точные воды целлюлозно-бумажных предприятий (ЦБП) имеют сложный состав, который варьируется в зависимости от вида используемой древесины, технологии производства и степени очистки. В составе сточных вод обнаруживается значительное количество углеводов, лигнина, смолистых и нейтральных веществ, нелетучих фенолов, а также взвешенные и минеральные вещества. Большинство этих компонентов находятся в стоках в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации, что может негативно сказываться на качестве вод естественных водоемов и тем самым наносить существенный ущерб водным экосистемам [1,2]. При производстве сульфатной целлюлозы одним из главных источников загрязнения водоемов являются

**О.И. Дзювина\***,  
кандидат технических наук,  
зав. кафедрой технических дисциплин филиала Российского государственного профессионально-педагогического университета в г. Кемерово



сточные воды ступени щелочения отбелного цеха, обуславливающие до 85 – 90% цветность общего стока завода. Количество сбрасываемых сточных вод в отрасли составляет от 93 до 95% от количества потребляемой свежей воды.

Установлено, что неочищенные цветные сточные воды предприятий ЦБП могут вызвать гибель рыбы и водных микроорганизмов. Вредное действие этих стоков объясняется поглощением растворенного кислорода и содержанием ядовитых веществ (смоли и хлорлигнина), не действующих на рыб только при разбавлении 1:10. В водоемах сульфатный лигнин относится к числу опасных загрязнений, подвергается деструкции многие годы, являясь постоянным источником токсичных соединений (таких как фенолы); резко ухудшаются свойства воды и процессы самоочищения водоемов [5].

\* Адрес для корреспонденции: [chloroform@mail.ru](mailto:chloroform@mail.ru)

Таблица 1

Методы	Плюсы	Минусы
Обесцвечивание сточных вод отбелного цеха на макросетчатых адсорбирующих смолах	<ul style="list-style-type: none"> <li>– 80 – 95% очистка</li> <li>– возможность применения в качестве регенерирующего средства производственного щёлочка</li> <li>– регенерирующий раствор может сжигаться вместе с черным щёлочком</li> <li>– значительная часть каустика регенерируется после сжигания и может использоваться для промывки адсорбента, то есть стоимость реагента может быть очень низкой</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– необходимость регенерации адсорбента</li> <li>– добавление извести в количестве 2% от массы</li> <li>– снижение эффективности очистки при долгом использовании адсорбента</li> <li>– установление рН в области 2 – 4</li> </ul>
Обработка сточных вод известью в присутствии большого количества целлюлозного волокна	<ul style="list-style-type: none"> <li>– 80 – 95% очистка</li> <li>– возможность совместить с варкой целлюлозы</li> <li>– добавление извести в количестве 0,2% от массы</li> <li>– скорость осаждения окрашенных частиц повышается за счет добавления волокна</li> <li>– добавление известкового шлама облегчает фильтрование осадка, его сгущение и сжигание</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– необходимость регенерации окиси кальция</li> <li>– необходимость использования волокна</li> <li>– при использовании стоков в ДПЦ повышение содержания суспендированных частиц</li> <li>– очищенная вода с высоким значением рН 10 – 12</li> </ul>
Обесцвечивание отработанных щелоков с применением гидроксида и карбоната кальция	<ul style="list-style-type: none"> <li>– 80 – 95% очистка</li> <li>– снижение расхода гашеной извести за счет использования известкового шлама</li> <li>– возможность регенерации осадка вместе с известью</li> <li>– получение очищенной воды с примерно нейтральным значением рН</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– при повышенной цветности более высокие концентрации реагентов</li> <li>– подача двуокиси углерода</li> <li>– высокие значения рН для отделения окрашенных частиц</li> <li>– применение гашеной извести</li> </ul>
Очистка сточных вод от взвешенных веществ и растворенного лигнина с применением оксида или гидроксида кальция с последующей обработкой углекислым газом	<ul style="list-style-type: none"> <li>– 80 – 95% очистка</li> <li>– возможность сжигания осадка вместе с известью</li> <li>– добавление реагента в количестве 0,2% от массы</li> <li>– возможность использования вместо двуокиси углерода отходящих газов из печи для обжига извести</li> <li>– получение очищенной воды с примерно нейтральным значением рН</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– необходимость регенерации окиси кальция</li> <li>– подача двуокиси углерода</li> <li>– высокие значения рН для отделения окрашенных частиц</li> </ul>

Для обесцвечивания сточных вод ЦБП используются различные методы, сравнительная характеристика, некоторых из них представлена в табл. 1.

Представленные методы обесцвечивания стоков имеют примерно одинаковую степень очистки – от 80 до 95%. Во всех методах предполагается использование извести в том или ином виде, различается только добавляемое количество этого реагента. Следующее сходство – сжигание осадков или регенерирующего раствора в регенерационных агрегатах. Существенным недостатком существующих методов являются высокие значения рН сточных вод, которое необходимо нейтрализовать перед сбрасыванием, существенное увеличение расходов реагентов при повышении цветности сточных вод, а также необходимость регенера-

ции реагентов и образование твердых отходов, которые необходимо утилизировать [3,4]. Поэтому вопрос обесцвечивания подобных сточных вод является актуальным и требует разработки более экологических методов очистки.

В связи с тем, что цветность сточных вод ЦБП в основном обусловлена органическими веществами целесообразно рассмотреть возможность химического окисления веществ и коагуляционной обработки.

Целью работы является проведение сравнительной оценки эффективности химического (перекисью водорода) и физико-химического (коагуляция) методов обесцвечивания.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

- ♦ определение оптимальной дозы реагента для обесцвечивания;

Таблица 2

Время воздействия t	5	10	15	20	25	30	45	60
Степень обесцвечивание, %	32,5	45	46,25	61,25	58,75	56,25	73,75	66,25

Таблица 3

Определение дозы перекиси водорода

V см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,5	10,0
Степень обесцвечивания	72,5	72,5	75	75	73,75	76,25	76,25

♦ определить время контакта реагента со сточными водами.

*Характеристика объекта исследования.* В качестве объектов исследования выбраны сточные воды до и после очистки, модельный водный щелочной раствор сосновой коры. Для исследования отбирались по 100 см<sup>3</sup> анализируемой воды. В качестве химического окислительного агента использованы 30% растворы перекиси водорода.

В качестве коагулянтов использованы сульфат железа (II), сульфат железа (III), железоаммонийные квасцы, алюмоаммонийные квасцы, алюмокалиевые квасцы, сульфат алюминия. Измерение оптической плотности проводилась с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2 в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см.

Степень обесцвечивания вычислялась по формуле:

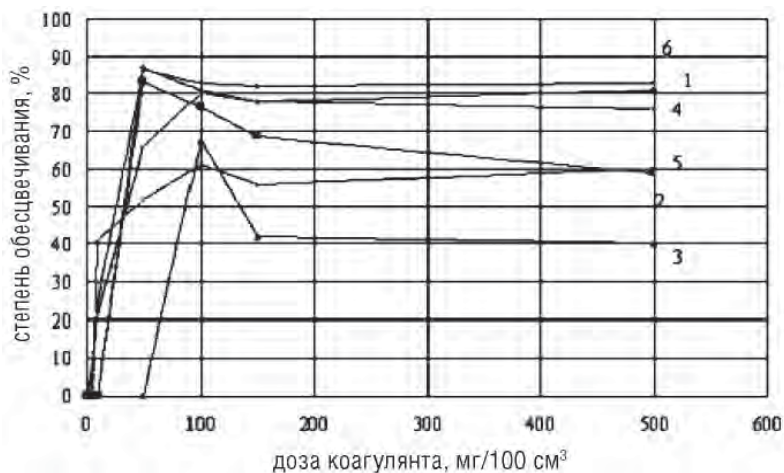
$$\text{Степень обесцвечивания} = \frac{A^0 \cdot A_p}{A^0} \times 100.$$

## Результаты и их обсуждение

Определение оптимального времени воздействия проводили на модельном растворе с относительной оптической плотностью, равной 8 единиц. Доза перекиси водорода составляла 1,0 см<sup>3</sup> на 5,0 см<sup>3</sup> анализируемого раствора. Анализ экспериментальных данных представленных в табл. 2, позволяет сделать вывод, что оптимальное время воздействия перекиси водорода с анализируемым раствором составляет 45 минут. Для определения оптимальной дозы перекиси водорода была проведена серия экспериментов на модельном растворе с относительной оптической плотностью 8 единиц. Время контакта перекиси водорода с анализируемыми растворами составляло 45 минут. Экспериментальные данные представлены в табл. 3.

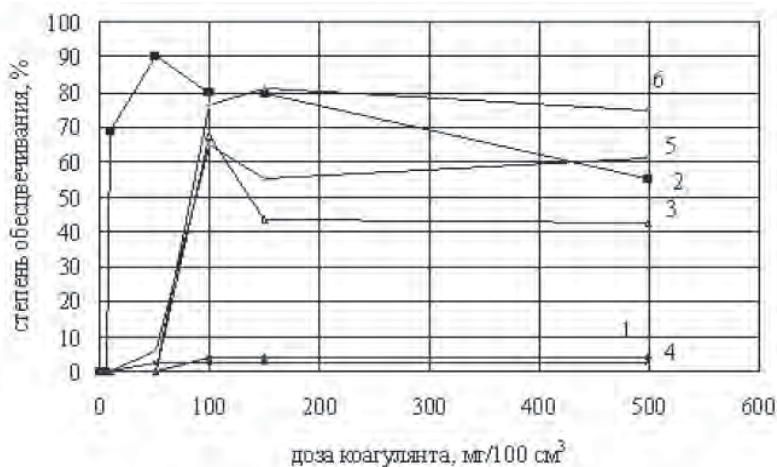
Увеличение дозы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при той же концентрации окрашенных веществ дает одинаковую степень обесцвечивания, что говорит о том, что при данной температуре все возможные





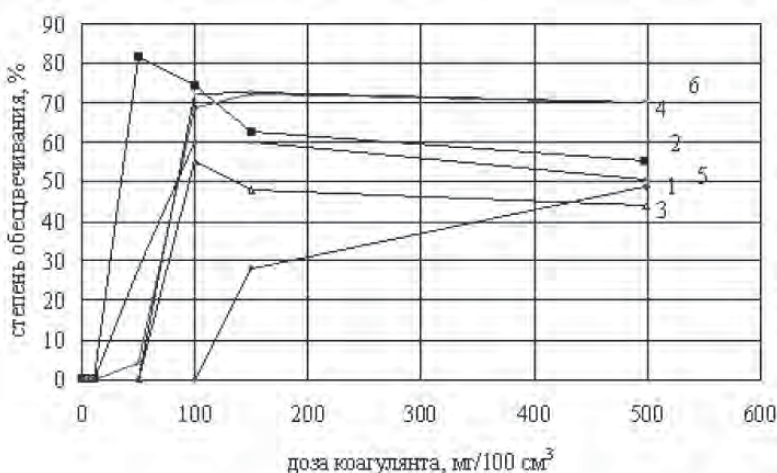
1 – сульфат железа (II); 2 – сульфат железа (III); 3 – железоаммонийные квасцы; 4 – алюмоаммонийные квасцы; 5 – сульфат алюминия; 6 – алюмокалиевые квасцы

**Рис. 1.** Определение оптимальной дозы коагулянта в водном модельном растворе.



1 – сульфат железа (II); 2 – сульфат железа (III); 3 – железоаммонийные квасцы; 4 – алюмоаммонийные квасцы; 5 – сульфат алюминия; 6 – алюмокалиевые квасцы

**Рис. 2.** Определение оптимальной дозы коагулянта в сточных водах на выходе из очистных сооружений очистки.



1 – сульфат железа (II); 2 – сульфат железа (III); 3 – железоаммонийные квасцы; 4 – алюмоаммонийные квасцы; 5 – сульфат алюминия; 6 – алюмокалиевые квасцы

**Рис. 3.** Определение оптимальной дозы коагулянта в сточных водах до очистки.

окрашенные вещества полностью вступили в реакцию. Остаточная цветность обусловлена содержанием более трудно окисляемых веществ, которые при данной температуре (20°C) и при данной значении pH (13 – 14) не вступают в реакцию окисления.

Для проведения коагуляционного обесцвечивания добавлялись определенные дозы коагулянтов (от 5 до 500 мг), время контакта растворов с коагулянтами составляло 1 час. После коагуляционной очистки были определены оптические плотности исследуемых растворов и рассчитаны степени обесцвечивания. Данные представлены на рис. 1-3, в координатах степень обесцвечивания – доза коагулянта.

Установлено, что в независимости от вида анализируемых образцов и применяемых коагулянтов, доза добавленного реагента до 10 мг/100 см<sup>3</sup> не приводит к обесцвечиванию сточных вод. Для всех анализируемых образцов при добавлении 100 мг/100 см<sup>3</sup> любого реагента, кроме сульфата алюминия, достигаются максимальные значения обесцвечивания. При добавлении сульфата алюминия к очищаемым образцам максимальная степень обесцвечивания достигается при добавлении 50 мг/100 см<sup>3</sup>.

Проведенные исследования позволяют сделать заключение, что для обесцвечивания трех различных образцов (сточные воды до и после очистных сооружений, модельные растворы), оптимальным коагулянтом является сульфат алюминия (III), доза коагулянта 50 мг на 100 см<sup>3</sup> обесцвечиваемой воды.

В ходе коагуляционного обесцвечивания был проведен контроль значений среды сточных вод. Установлено что наибольшее обесцвечивание наблюдается для растворов с исходным значением pH = 12. Проведение коагуляции при pH исследуемого раствора 1,86; 3,56; 4,01 практически не приводит к уменьшению цветности, не наблюдается хлопьеобразование. Следовательно, можно предположить, что в данных растворах не происходит процесс коагуляции лигниноподобных веществ с исследуемыми коагулянтами. При проведении коагуляции при pH исходного раствора 6,8 происходит уменьшение цветности на 27 – 34 %. При проведение коагуляции раствора с начальным pH равным 12 степень обесцвечивания изменялась от 61 % (сульфат железа (II)) до 94 % (сульфат алюминия). В связи с тем, что промышленные цветные сточные воды предприятий целлюлозно-бумажного комплекса имеют щелочную среду, можно считать эффективным для обесцвечивания коагулянт сульфат алюминия (III). При проведении исследований установлено



изменение значений pH для обесцвечиваемого раствора (с начальным значением pH 12) на 3 – 5 единиц. Нейтрализация растворов объясняется тем, что все прибавляемые коагулянты подвергаются гидролизу по катиону. При добавлении коагулянтов к исследуемым образцам воды происходит одновременно два процесса:

- *во-первых*, хлопьеобразование за счет гидроксида алюминия;
- *во-вторых*, процесс нейтрализации за счет взаимодействия гидроксид-ионов обесцвечиваемого раствора и ионов водорода, образующихся при гидролизе.

#### Ключевые слова:

лигнин,  
коагуляция,  
окисление,  
вода

#### Заключение

Таким образом, эффективность коагуляционного обесцвечивания на 20% выше, чем окисление окрашенных веществ перекисью водорода. Кроме того, в результате коагуляционной обработки решается вопрос нейтрализации щелочных сточных вод.

#### Литература

1. Русецкая, Г. Д. Физико-химические закономерности выделения лигнина и обезвоживания коллоидных осадков при очистке сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности: автореферат на соискание ученой степени доктора техн. наук: 87.02.19/Г. Д. Русецкая; МХТИ им. Менделеева; рук. Работы П. И. Дрофе. – М.: [б.и], 1987. – 33 с.
2. Кривошеин, Д. А. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: учеб. Пособие/Д. А. Кривошеин, П. П. Кукин, В. Л. Лапин. – М.: Высшая школа, 2003. – 344.
3. Халперн, М. Г. Процессы целлюлозного производства (варка, отбелка, регенерация)/М. Г. Халперн. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 528 с.
4. Ситтиг, М. Защита окружающей среды в целлюлозно-бумажной промышленности / М. Ситтиг; Пер. с английского Б. М. Гуткина. – М.: Лесная промышленность, 1981. – 280 с.
5. Протасов, В. Ф. «Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России»: учеб. и справочное пособие / В. Ф. Протасов. – 2-е изд. – М.: Финансы и статистика, 2000. – 267 с.



O.I. Dzyuvina

## COMPARATIVE EVALUATION OF WASTEWATER DECOLORING BY COAGULATIVE TREATMENT AND HYDROGEN DIOXIDE OXIDATION PROCESS

Water is one of the main natural resources, which is widely used in technological processes of various manufacturing sectors. Irrational use of water and imperfections of water treatment techniques lead to complete or partial destruction of natural objects. Nowadays paper industry is

the leading one in fresh water consumption. Comparative evaluation of decoloring of lignin-containing wastewater by coagulative treatment and hydrogen dioxide oxidation process has been carried out. Effectiveness of coagulative decoloring is proved to be 20% higher than that of

hydrogen dioxide oxidation process. Moreover neutralization of caustic wastewater may be achieved by coagulative treatment application.

**Key words:** water, coagulating, lignin, oxidation