УДК 628.345; 544.3.032.73

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ РАПСА ОКИСЛЕНИЕМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ

Э. Ш. Гаязова, Р. А. Усманов*, И. Г. Шайхиев, Ф. М. Гумеров, Р. З. Мусин, С. В. Фридланд

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

*usmanoff@gmail.com

Поступила в редакцию 04.02 2013 г.

Рассмотрен метод очистки сточных вод окислением в сверхкритической водной среде (ОСКВ). Показано, что достижение допустимых для биологических очистных сооружений параметров сточной воды возможно при совмещении коагуляционно-флокуляционного процесса с ОСКВ. Необходимость такого совмещения определяется недостаточной степенью деградации лигнина при использовании только ОСКВ, проводимого при температуре 400 °С и давлении 24 МПа (окислитель — H_2O_2).

Ключевые слова: окисление в сверхкритической воде, очистка сточных вод, производство целлюлозы, коагуляция, флокуляция.

ВВЕДЕНИЕ

Сточные воды (СВ), образующиеся в производстве целлюлозы из соломы рапса путем щелочной варки, являются многокомпонентными [1]. Попытка довести показатели СВ путем коагуляционно-флокуляционного процесса до уровня, при котором можно отправить их на биологическую очистку, не привели к желаемым результатам [2, 3]. В последние годы интенсивно развивается новый метод очистки промышленных стоков, основанный на использовании окисления в сверхкритической воде (ОСКВ) [4]. Вода становится сверхкритическим флюидом при температуре выше 374 °С и давлении выше 22,1 МПа. При этих условиях она является неполярным растворителем, неограниченно растворяет органические вещества и газы, но не растворяет минеральные соли [4]. В сверхкритической воде (СКВ) при варьировании температуры и концентрации реагентов достигается практически полная утилизация промышленных стоков за приемлемое время [4]. В качестве окислителя наиболее часто используются воздух, чистый кислород или перекись водорода, реже — нитраты аммония или щелочных металлов [4].

В ранее проведенных работах [5, 6] в результате анализа полноты удаления органических веществ в ходе хроматомасс-спектрометрического исследования системы «лигнин — вода — пероксид водорода» авторами [5] был обнаружен 31 продукт, в том числе различные мономерные и димерные соединения, образующиеся в результате разрушения эфирных связей и отщепления пропильной группы лигнина [6]. Результаты указанных исследований свидетельствуют о том, что более полному окислению подвергаются мономерные компоненты, а полимеры, вступая в реакцию окисления в сверхкритической водной среде, образуют гидроксильные,

карбонильные и карбоксильные производные, не претерпевая глубокого окисления до газообразных соединений (CO_2, CO) [7, 8]. Вследствие рассмотренного выше представляется целесообразным совместить процесс ОСКВ сточных вод с методом коагуляционно-флокуляционной очистки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовалась сточная вода процесса химической переработки соломы рапса, которая проводится по описанной в литературе технологии [9—11]. СВ, основной объем которой образуется после стадии промывки и центрифугирования целлюлозной массы, обладает специфическим запахом и окрашена в темно-коричневый цвет. Ее химический состав представлен в таблице 1.

Представленные данные показывают, что значительную долю загрязняющих веществ составляют лигнин в разных его формах и гемицеллюлозы; основную массу неорганической части СВ составляют NaOH и соли натрия. Из имеющихся

Таблица 1

Химический состав исходной СВ

Ингредиенты	На 1 м^3 СВ, кг
Органическая часть	
Лигнин щелочной	2
Лигнин растворенный	0,6
Гемицеллюлозы	1,43
Оксикислоты и лактоны	1,5
Смоляные и жирные кислоты	0,45
Уксусная кислота	0,3
Муравьиная кислота	0,15
Полисахариды	0,1
Метиловый спирт	0,04
Азотистые вещества	0,065
Метилсернистые соединения	0,01
Неорганическая часть	
NaOH, связанный с органическими веществами	1,05
NaOH свободный	0,525
Na_2S	0,25
Na_2CO_3	0,25
Na_2SO_4	0,225
Прочие натриевые соли	0,25
Прочие минеральные вещества	0,1

физико-химических показателей СВ в данной работе основной характеристикой содержания органических соединений выбрана величина ХПК (химическое потребление кислорода), которая является наиболее информативным интегральным показателем антропогенного загрязнения водных стоков.

Эксперимент проводился на установке (рис. 1), позволяющей реализовывать процесс ОСКВ в периодическом режиме в диапазоне давлений от 20 до 60 МПа и температур от 550 до 800 К. В качестве окислителя использовался 30 %-ный водный раствор пероксида водорода, количество которого рассчитывалось исходя из значения ХПК исследуемой СВ [12]. Реакционная ячейка *1* заполнялась исследуемой СВ и окислителем в количестве, необходимом для полного окисления имеющихся в растворе органических соединений [12]. Ячейка снабжена вентилем высокого давления, позволяющим осуществлять сброс паровой фазы при превышении давления и после завершения процесса. Быстрое доведение условий в реакционной ячейке до соответствующих параметрам сверхкритической воды обеспечивалось за счет прогрева печи *2* до более высокой температуры (550—650 °С) на предварительном этапе [13, 14]. Процесс проводился при температуре 400 °С и давлении 24 МПа. После завершения опыта (10 мин) ячейка охлаждалась, а содержимое ячейки анализировалось на изменение показателей ХПК, pH и светопропускание (T) [15—17].

Показатель ХПК определялся ускоренным методом на поверенном автоматическом титраторе марки T70 («Mettler Toledo») с применением комбинированного платинового электрода DMi140-SC с диафрагмой из пористой керамики для окислительно-восстановительного титрования с изменением pH [14]. Измерение pH осуществляли на этом же приборе с помощью комбинированного стеклянного pH-электрода марки DG115-SC. Показатель светопропускания определялся по стандартной методике, описанной в литературе [18, 19], на фотоколориметре КФК-2 при длине волны 750 нм и длине оптического пути 5 мм.

Жидкая фаза после проведения описанных экспериментов была проанализирована методом хроматомасс-спектрометрии DFS («Thermo Electron Corporation»),

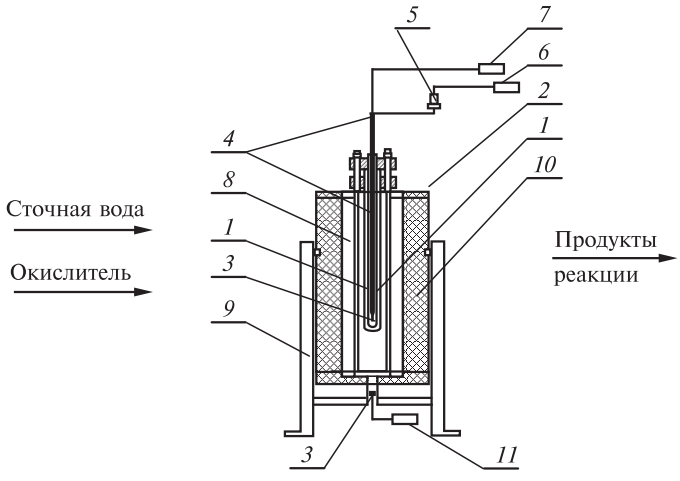

Рис. 1. Схема высокотемпературной установки для осуществления СКВО:

1 — реакционная ячейка; *2* — муфельная печь; *3* — горячий спай термопары; *4* — трубка датчика давления; *5* — датчик давления ПД100-ДИ; *6*, *7*, *11* — вторичные приборы ТРМ-101 для измерения давления и температуры; *8* − электронагреватель; *9* − подставка печи; *10* — теплоизоляция

Германия; метод ионизации — электронный удар, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура источника ионов 290 °С) с использованием капиллярной колонки ID-BPX5 (длина 60 м, диаметр 0,32 мм; газ-носитель — гелий). Обработка масс-спектральных данных проводилась с использованием программы «Xcalibur». Проба исследуемого образца перед вводом в прибор разводилась в ацетоне (квалификация — «чистый для хроматографии») до концентрации ~1 % масс.

Проведенные ранее исследования по очистке сточных вод методами коагуляции и флокуляции [2] показали, что эти процессы приводят к удалению в большей степени соединений с относительно высокой молекулярной массой. В данной работе представлены результаты исследования очистки СВ двумя способами. Первый заключается в проведении очистки исходной СВ методом ОСКВ, а во втором случае имеет место предварительная очистка с помощью коагулянтов и флокулянтов.

Эксперимент по очистке исследуемой СВ методом коагуляции заключался в том, что в качестве коагулянтов использовались растворы сульфата железа (II, III) в условиях оптимального диапазона pH: для $Fe(OH)_2$ — от 8,5 до 10,5, а для $Fe(OH)_3$ — от 4 до 6 и от 8 до 10 [20]. В сточную жидкость добавлялись растворы реагентов в концентрациях от 0,5 до 15 г/л в пересчете на сухое вещество. После проведения коагуляционной очистки осадок отфильтровывался на тканевых фильтрах, фильтрат подвергался анализу на ХПК, pH, светопропускание. Физико-химические параметры фильтратов после коагуляционной очистки представлены в таблице 2.

Для ускорения процесса очистки, кроме коагулянтов, в СВ добавлялись 0,1 %-ные растворы катионоактивного флокулянта марки «Праестол 611», анионоактивного флокулянта марки «Праестол 2640» или крахмала (природный флокулянт) до концентрации 1—3 мг/л. В пробах СВ после флокуляционной очистки также определялись значения ХПК, pH, величины светопропускания, которые представлены в таблице 3.

Таблица 2

Физико-химические параметры после обработки сточной воды коагулянтами $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$

Концентрация коагулянта, г/л	$FeSO_4$ / $Fe_2(SO_4)_3$		
	ХПК, мг O_2/л	pH	Светопропускание T, % (l = 5 мм, λ = 750 нм)
Исходная СВ	16140	12,5	5
0,5	14384 / 16000*	12,3 / 11,03*	23 / 30*
1	14215 / 16000	11,07 / 9,96	15 / 28
3	9424 / 6103	5,72 / 3,85	82 / 89
5	9920 / 6033	5,56 / 2,68	82 / 72
10	7440 / 8071	5,46 / 1,95	71 / 79
15	9920 / 7283	5,42 / 1,63	61 / 81

* Первая цифра — обработка $FeSO_4$, вторая — обработка $Fe_2(SO_4)_3$.

Таблица 3

Физико-химические параметры после обработки сточной воды коагулянтами (сульфаты железа) и флокулянтами

Флокулянт	Доза флокулянта, мг/л	pH $FeSO_4$ / $Fe_2(SO_4)_3$	ХПК, мг O_2/л $FeSO_4$ / $Fe_2(SO_4)_3$	Светопропускание *T*, % (*l* = 5 мм, λ = 750 нм) $FeSO_4$ / $Fe_2(SO_4)_3$
Праестол 2640	1	4,82 / 2,66*	8875 / 8203*	72 / 33*
	2	4,81 / 2,55	9076 / 7812	71 / 24
	3	4,9 / 2,57	8838 / 7812	75 / 27
Праестол 611	1	4,51 / 2,57	9172 / 7422	60 / 56
	2	4,76 / 2,58	9273 / 8203	72 / 67
	3	5,04 / 2,61	9076 / 7422	76 / 72
Крахмал	1	4,76 / 2,60	8683 / 8203	75 / 70
	2	4,81 / 2,68	8862 / 7812	74 / 74
	3	4,81 / 2,68	9005 / 7812	74 / 76

* Первая цифра — обработка $FeSO_4$, вторая — обработка $Fe_2(SO_4)_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных в таблице 2 данных видно, что наилучшая очистка с применением в качестве коагулянта $FeSO_4$ наблюдается при использовании данного реагента в количестве 10 г/л. В случае применения $Fe_2(SO_4)_3$ лучший результат очистки достигается при использовании реагента в количестве 5 г/л. Увеличение концентрации реагента ведет к переходу раствора сточной воды от щелочной среды в кислую, при pH ниже 6 происходит растворение осадка, что приводит к увеличению значения ХПК.

Представленные в таблице 3 данные показывают, что лучшее осветление сточной воды происходит при применении в качестве флокулирующей добавки крахмала в концентрации 1—3 мг/л.

На эффективность очистки сточных вод производства целлюлозы из соломы рапса значительное влияние оказывает pH исходной воды: при значениях последнего близких к нейтральному степень очистки значительно ниже, чем при обработке СВ с pH > 8. При этом эффект достигается при более высоких дозировках коагулянта, хлопьеобразование происходит медленно, осадок плохо осаждается, а в надосадочной жидкости присутствует мелкодисперсная взвесь. Данная проблема может быть решена путем увеличения значения pH исходной СВ до оптимального. В целом, для очистки сточной воды, представленной в данной работе, наилучшим образом подходит $Fe_2(SO_4)_3$. Использование этого реагента приводит к образованию хорошо структурирующихся и осаждающихся хлопьев осадка и эффективному осветлению обработанной воды; при этом не требуется ее дальнейшей нейтрализации. $FeSO_4$ также позволяет получить удовлетворительные результаты, но при дозировках в 1,5—2 раза более высоких.

Результаты, полученные в экспериментах по ОСКВ исходной СВ, отражены на рис. 2 и свидетельствуют о снижении значений ХПК с 16140 до 1899 мг O_2/л и pH с 12,5 до 6,45. Достигнутое значение ХПК при этом не соответствует показа-

телю, требуемому для биологической очистки (ХПК не более 1000 мг O_2/л при pH = 6÷7) [21].

Следующая серия экспериментов была направлена на изучение эффективности использования метода ОСКВ для обработки сточной воды после предварительной коагуляционно-флокуляционной очистки. Результаты обработки ОСКВ представлены на рис. 3. Из полученных результатов эксперимента видно, что происходит резкое снижение значения ХПК с 6033 до 764 мг O_2/л, при этом pH достигает значения 3,5. Очищенную таким образом воду впоследствии можно отправлять на биологические очистные сооружения. Низкое значение pH, полученное в результате двойного очищения, в отличие от высокого не оказывает губительного действия на биоценоз активного ила в аэротенках и является допустимым при определенной адаптации микроорганизмов.

Данные хроматомасс-спектрометрического анализа очищенной жидкой фазы представлены в таблице 4; они показывают, что происходит разложение исходных

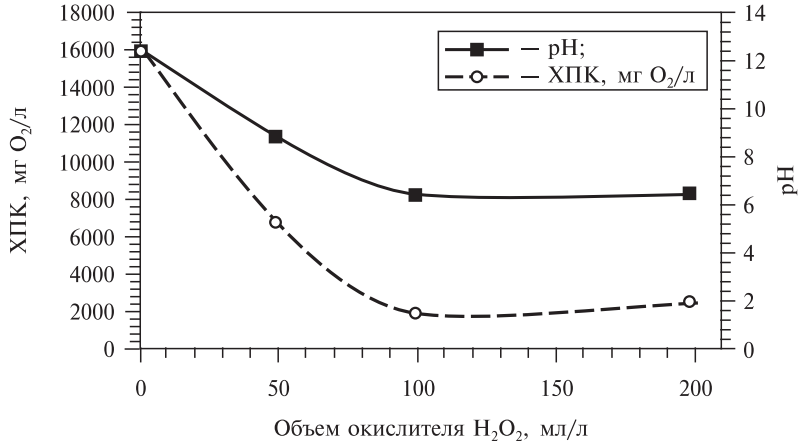

Рис. 2. Зависимость значений ХПК и pH от приведенного объема окислителя H_2O_2 в процессе СКВО исходной сточной воды (400 °С, 24 МПа)

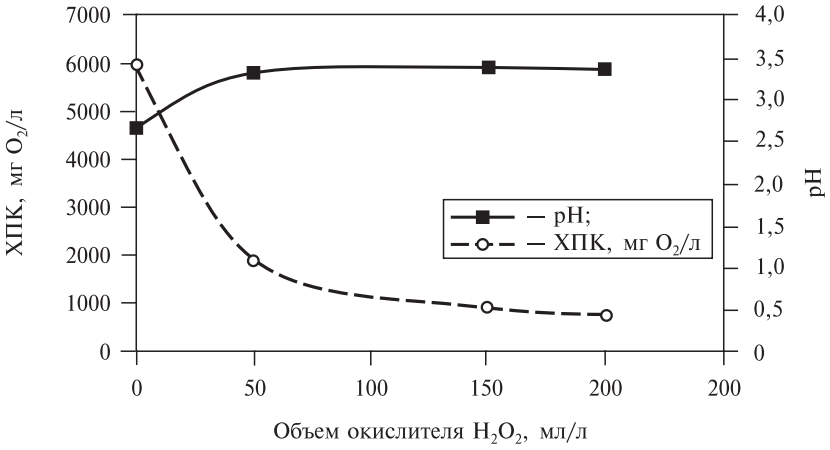

Рис. 3. Зависимость значений ХПК и pH от приведенного объема окислителя H_2O_2 в процессе СКВО сточной воды, предварительно очищенной коагуляционно-флокуляционным методом (400 °С, 24 МПа)

Таблица 4

Химический состав воды после коагуляционно-флокуляционной очистки и последующей обработки в установке СКВО

Вещество	Брутто-формула	Время удерживания, мин	Концентрация, мг/л
Фенол	C_6H_6O	9,29	12,10
2,3-диметил-2-циклопентанон-1	$C_7H_{10}O$	9,84	3,56
Ацетофенон	C_8H_8O	10,30	17,00
Бифенил	$C_{12}H_{10}$	15,04	5,76
1,3-диоксо-5,6-диметил-6-гидроксометил	$C_7H_{14}O_3$	16,13	1,47
Этиловый эфир тетрадекановой кислоты	$C_{16}H_{32}O_2$	19,25	6,36
9-этилгексадекановая кислота	$C_{18}H_{34}O_2$	21,11	6,06
Этиловый эфир гексадекановой кислоты	$C_{18}H_{36}O_2$	21,26	7,00
9-этилоктадекановая кислота	$C_{20}H_{38}O_2$	22,90	8,58
Цис-13-октадекановая кислота	$C_{18}H_{34}O_2$	23,21	11,02
Метил-цис-11-эйкозановая кислота	$C_{21}H_{40}O_2$	24,59	7,49
Метиловый эфир 19-эйкозановой кислоты	$C_{22}H_{44}O_2$	24,76	1,45
Цис-11,14-метилэйкозановая кислота	$C_{21}H_{38}O_2$	25,26	2,22
2-дипропил фталат	$C_{24}H_{38}O_4$	26,24	8,91
н-тетракозан	$C_{24}H_{50}$	29,86	1,07

высокомолекулярных органических компонентов (ср. с данными таблицы 1) до низкомолекулярных, которые впоследствии могут быть удалены микроорганизмами в ходе биологической очистки.

Таким образом, при ОСКВ исходной сточной воды (ХПК = 16140 мг O_2/л, pH = 12,5, T = 5 %) с использованием в качестве окислителя 30 %-ного водного раствора H_2O_2 в количестве 100 мл/л достигаются следующие параметры очищенной воды: ХПК = 1899 мг O_2/л, pH = 6,45, T = 90 %. То есть для сточных вод, обогащенных лигнином, одностадийное использование только процесса ОСКВ не приводит к удовлетворительным результатам, необходимым для дальнейшей очистки воды на биологических очистных сооружениях.

В связи с этим предложена двухстадийная схема очистки, включающая в себя на первом этапе очистку с помощью коагулянтов и флокулянтов, на втором этапе — очистку с помощью процесса ОСКВ. Совместное использование коагуляционно-флокуляционной очистки и метода ОСКВ с применением в качестве окислителя 30 %-ного H_2O_2 в количестве 200 мл/л дает наилучшие результаты, при этом показатели воды достигают значений, требуемых для проведения последующей биологической очистки сточных вод (ХПК = 764 мг O_2/л, pH = 3,35).

Работа выполнялась в рамках гранта РФФИ № 13-03-12078 ОФИ_М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Григорьева Н.П., Нугманов О.К., Нусинович Д.С., Сопин В.Ф., Лебедев Н.А.* Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 3. С. 165.
2. *Гаязова Э.Ш., Шайхиев И.Г., Григорьева Н.П., Фридланд С.В.* Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 9. С. 159.
3. *Тимонин А.С.* Инженерно-экологический справочник. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003.
4. *Федяева О.Н., Востриков А.А.* СКФ-ТП. 2012. Т. 7. № 1. С. 64.
5. *Takada D., Ehara K., Saka S.* J. Wood Sci. 2004. Vol. 50. No. 3. P. 253.
6. *Ehara K., Takada D., Saka S.* J. Wood Sci. 2005. Vol. 51. No. 3. P. 256.
7. Очистка производственных сточных вод: Учебное пособие для студентов вузов / *С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков , Ю.В. Воронов.* М.: Стройиздат, 1979.
8. *Gayazova E.Sh., Usmanov R.A., Gumerov F.M., Friedland S.V., Zaripov Z.I., Gabitov F.R., Musin R.Z.* International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography. 2013. No. 1. P. 48.
9. Патент РФ 2343240 (2009).
10. Патент РФ 2343241 (2009).
11. Патент РФ 2378432 (2010).
12. РД 52.24.421-2007. Химическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом.
13. *Gumerov F.M., Kayumov R.A., Usmanov R.A., Sagdeev A.A., Abdullin I.Sh., Sharafeev R.F.* American Journal of Analytical Chemistry. 2012. Vol. 3. No. 12A. P. 950.
14. *Габитов Р.Р., Захарчук В.Ю., Павлов В.А., Усманов Р.А.* Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 15. С. 190.
15. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
16. *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1968.
17. *Долгов В.В.* Фотометрия в лабораторной практике. М.: Химия, 2004.
18. *Арутюнов В.С., Синев М.Ю., Залепугин В.Ю.* СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 4. С. 5.
19. *Ehara K., Saka S.* Cellulose. 2002. No. 9. P. 301.
20. *Shiro Saka, Katsunobu Ehara.* Biomass Research for Post-Petrochemistry by Supercritical Water. The International Symposium on "Highly Efficient Use of Energy and Reduction of its Environmental Impact". Osaka, Japan, 2001. January 22. P.17.
21. *Tsujino J., Kawamoto H., Saka S.* Wood Sci. Technol. 2002. Vol. 49. No. 3. P. 158.

OXIDATIVE TREATMENT OF WASTE WATER FORMED DURING CELLULOSE PRODUCTION FROM RAPE STRAW IN SUPERCRITICAL CONDITIONS

E. Sh. Gayazova, R.A. Usmanov, I.G. Shayhiev, F.M. Gumerov, R.Z. Mousin, S.V. Fridland

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

The method of oxidative waste water (WW) treatment in the supercritical conditions (SC) is considered. It is demonstrated that the values of water parameters required for the downstream biological purification are accessible if coagulation-flocculation treatment of WW on the first stage is combined with oxidation in the SC on the second stage. The necessity of such combination is caused by low degree of lignin degradation in the conditions of oxidative treatment (400 °C, 24 MPa, H_2O_2 as oxidant).

K e y w o r d s: oxidation in supercritical water, waste water treatment, cellulose production, coagulation, flocculation.