

**Ц
Б
К**

Pulp

еллюлоза

Paper

умага

Board

артон

03 [2009]

- 
- РАО "Бумпром" – 10 лет!
 - Новые задачи Гипробума.
 - Сообщают корреспонденты "ЦБК"
 - Ходит кризис по планете.
 - Новые шаги "Степа".
 - "Наука и технология" – премьера рубрики.
 - Как бороться с выбросами?
 - Комплексная электрификация предприятий ЦБЛ.
 - Двадцать лет тому назад.
 - Специалисты встретились в Санкт-Петербурге.

УДК 676:628 ББК 35.77

Физико-химическая очистка стоков беленой химико-термомеханической массы (БХТММ)

А.М. Смирнов, М.Н. Смирнов, KWI;
Э.Л. Аким, М.В. Коваленко,
СПб ГТУ РП

Разрабатываемая нами современная концепция оптимизации систем водопользования (на базе сочетания локальных и общезаводских систем водоподготовки и очистки стоков) — важнейший элемент снижения воздействия на окружающую среду целлюлозно-бумажных предприятий [1]. Она основывается прежде всего на оптимальном сочетании систем локальной и общезаводской очистки стоков. Для каждого конкретного технологического процесса разрабатывается и реализуется инновационная система локальной очистки стоков от загрязнений, свойственных данному производству [2].

Пример такой инновационной технологии — физико-химическая очистка стоков БХТММ, которая относится к так называемым полуфабрикатам высокого выхода [3]. Выход БХТММ из древесины составляет свыше 85%, в то время как при получении беленой сульфатной целлюлозы выход составляет около 50-55%. В результате для производства одного и того же количества продукции требуется в полтора раза меньше древесины. Таким образом, создание на предприятиях ЦБП производства БХТММ, например, мощностью 200 тыс. т в год, потребляющего около

500 тыс. кубометров древесины, обеспечивает экономию 250 тыс. кубометров древесины в год.

Именно поэтому стратегия развития ЦБП России предусматривает строительство ряда производств БХТММ. Экологическое значение таких проектов и заключается прежде всего в том, что их реализация позволяет экономить большое количество древесины и обеспечить комплексное использование лесных ресурсов. Последнее обусловлено тем, что сырьем для производства БХТММ может служить, наряду с еловой и березовой древесиной, и осинная древесина, пока еще не находящая квалифицированного использования. В смешанных лесах осина не только рассматривается как неликвидная древесина, но и является сорной лесной породой, замедляющей рост высокоценных хвойных пород.

Так, например, пуск производства БХТММ в **ОАО «Светогорск»** позволяет более полно использовать лесные ресурсы богатой осиной Ленинградской области. В настоящее время основные потребители на рынке осинового сырья в Северо-западном регионе России — скандинавские компании, **завод Кунда** в Эстонии и АО «Светогорск». С другой стороны, объявлено о строительстве в Псковской области крупного предприятия по производству БХТММ (с зарубежным участием).

В то же время, производство БХТММ в экологическом плане, безусловно, наиболее сложное из всех известных

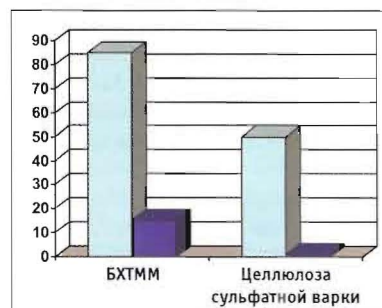


Рис. 1. Сравнение показателей выхода и количества загрязнений, поступающих в стоки, для производства БХТММ и беленой сульфатной целлюлозы:

— выход; — загрязнения, %

волокнистых полуфабрикатов. Как известно, при выработке сульфатной целлюлозы, при выходе 50%, растворившиеся нецеллюлозные компоненты древесины, благодаря наличию этой системы, почти полностью сжигаются в системе регенерации. В результате, в сточные воды попадает лишь 1-2% от массы исходной древесины. Так, при выходе 50-55% и при степени отбора щелоков 98,5% в стоки попадает менее 1% от массы древесины (**рис. 1**). При производстве БХТММ из осины при выходе 85% в стоки переходит 15% от массы древесины (176 кг на тонну продукции). В результате выполнение экологических норм требует как создания систем локальной очистки, так и реконструкции существующей системы

биологической очистки (СБО), являющейся частью внеплощадочных очистных сооружений (ВОС).

Современный процесс БХТММ — один из самых экологически чистых процессов производства волокнистых полуфабрикатов, при условии использования наилучших существующих технологий, как в производстве продукции, так и при обработке стоков. В связи с этим, система локальной очистки стоков производства БХТММ должна быть основана на использовании наилучших существующих технологий.

В связи с этим целесообразно рассмотреть более подробно специфические особенности сточных вод производства химико-термомеханической массы (ХТММ) и сточных вод производства БХТММ.

Специфические особенности сточных вод производства БХТММ

Системный анализ специфических особенностей сточных вод производства БХТММ проводился на основе литературных данных [3-6], анализа опыта работы зарубежных и, частично, российских предприятий, а также на основе научной литературы по химии древесины [7] и технологии целлюлозно-бумажного производства [3-4], с учетом собственных теоретических и экспериментальных исследований авторов [1-2].

Проведенный анализ показал, что сточные воды производства БХТММ представляют собой сложные многокомпонентные коллоидные системы. Специфические особенности сточных вод производства БХТММ и ХТММ следующие:

- Высокая температура — до 78-90 °С.
- Наличие большого количества экстрактивных веществ древесины, водорастворимых гемицеллюлоз, а также других веществ, в том числе лигнанов (осина — содержание пентозанов составляет 22%; веществ, растворимых в горячей воде — 2,5%;

экстрактивных веществ, растворимых в органических растворителях — 3,0-5,0%. [3, Том 1, стр. 46]).

- Наличие большого количества взвешенных веществ, в том числе волокон и дисперсной смолы.

- Возможность наличия в стоках многообразных продуктов био-деструкции, обусловленная предрасположенностью осины к гнили.

- Переменный состав — изменение количества и состава растворенных и диспергированных веществ в зависимости от сезона и региона заготовки древесины, продолжительности и условий ее хранения, параметров технологического процесса. Так, например, содержание в древесине осины экстрактивных веществ варьируется от 3 до 7%. [3, Том 1, стр. 48].

- Наличие большого количества остаточных химикатов — пероксида водорода, сульфата натрия и др.

Особое место занимает высокая «забуференность» стоков БХТММ и ее многоплановый характер. Затруднения, возникающие при очистке стоков БХТММ, связаны не только с их очень сложным составом, но и с их буферными свойствами. Их забуференность имеет сложный характер — как кислотно-основной, так и окислительно-восстановительный. Она также связана с высокой застabiлизированностью коллоидных систем.

Таким образом, сточные воды производства БХТММ оказываются чрезвычайно сложными, не постоянными по составу и по количеству. При незначительном объеме стоков БХТММ количество органических загрязнений такое же, как от большого интегрированного комбината, а концентрация органических загрязнений очень высока. При этом органические загрязнения стоков БХТММ представлены, в частности, смолами и лигнанами, крайне трудно удаляемыми обычными ВОС.

Количество переходящих в сточные воды веществ определяется рядом факторов, прежде всего выходом волокнистого полуфабриката из древесины (дан-

ные по взаимосвязи выхода и характеристик стоков приведены в многотомнике [3, Том 1]). Количество загрязнений, попадающих в стоки, есть величина, обратная выходу продукции. Выход продукции при производстве ХТММ и БХТММ составляет, в зависимости от марки, 85-92% (небеленая ХТММ — выход 92% и выше; беленая ХТММ — 85%).

В результате этих особенностей подача на общезаводские очистные сооружения не прошедших предварительной локальной очистки сточных вод производства БХТММ приведет к выводу из строя системы биологической очистки (СБО).

Проведенный анализ мировой практики очистки и утилизации стоков БХТММ [3-6] показал, что существующие методы утилизации этих стоков заключаются в:

- использовании систем регенерации химикатов, в том числе выпарных станций,
- осуществлении локальной очистки с использованием мембранных методов,
- локальной очистке с сочетанием методов физико-химической и биологической очистки.

В условиях происходящего в мире резкого изменения цен на энергоносители применение выпарных станций представляется неперспективным. Мембранные методы требуют высоких капитальных и операционных затрат, а также очень высокой культуры производства.

С учетом этого и специфических особенностей сточных вод производства БХТММ и ХТММ, наиболее перспективным представляется использование в локальной очистке сочетания физико-химических методов — коагуляции и флокуляции с последующей флотацией и биологической очисткой. Именно такое сочетание позволяет скоагулировать коллоидные системы, осадить растворенные полимерные компоненты, т. е. в максимальной степени использовать специфические особенности сточных вод производства БХТММ и ХТММ.

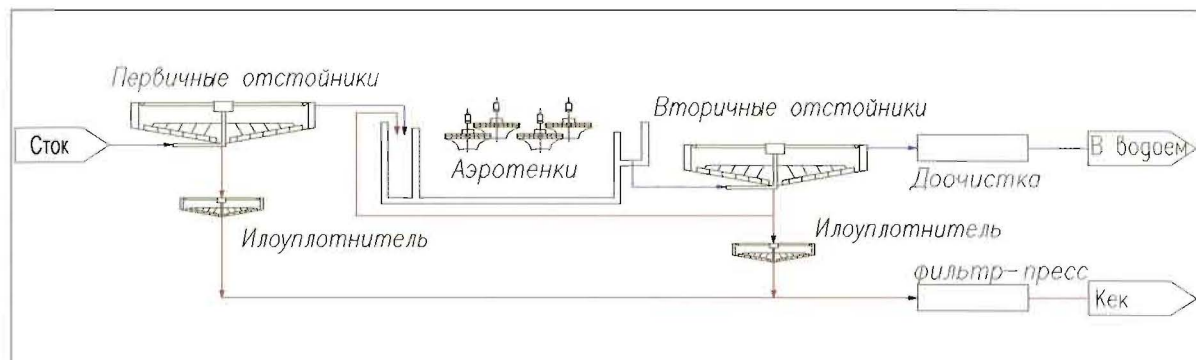


Рис. 2. Принципиальная схема общезаводской очистки стоков до модернизации

Как показали наши предварительные исследования, эффективная флотационная очистка данных стоков возможна лишь при проведении предварительной физико-химической обработки коагулянтами и флокулянтами. Особое место занимает коагуляция в гетерогенных условиях, на активных поверхностях, например, в присутствии избыточного активного ила [1], при которой происходят и процессы сорбции.

На основании анализа состояния существующих на ЦБК систем водопользования, в том числе системы общезаводских очистных сооружений (СБО), как правило, представляется наиболее целесообразным создание системы локальной очистки с последующей подачей на СБО очищенных и охлажденных сточных вод производства БХТММ.

Физико-химические и технологические основы очистки сточных вод производства ХТММ и БХТММ

Анализ специфических особенностей сточных вод производства БХТММ с учетом всей совокупности технологических, экологических и экономичес-

ких проблем, а также достижений современной химии древесины позволил заключить, что наиболее перспективны многоступенчатые системы локальной очистки. Эти системы должны включать:

- механическую очистку,
- охлаждение,
- физико-химическую обработку (коагуляцию и флокуляцию),
- флотационную очистку раствором воздуха [8],
- предварительную локальную биологическую очистку.

На последующих стадиях стоки проходят:

- смешение с основными промышленными стоками,
- основную биологическую очистку,
- доочистку на флотофильтрах [9-10].

Для получения разрешения на строительство и эксплуатацию завода БХТММ в условиях действующего интегрированного производства необходимо выполнение ряда основных требований надзорных органов: как правило, отсутствие увеличения сброса количества загрязнений в реку, соблюдение ранее согласованных норм сброса сточных вод в реку, минимальное количество твердых отходов. Даже в случае, когда действующие очистные сооружения комбината полностью справляются с задачами очистки стоков самого комбината, нагружать их дополнительно неочищенными

ми стоками завода БХТММ, как правило, бывает невозможно.

Сброс предварительно неочищенных сточных вод завода БХТММ на СБО увеличил бы вдвое нагрузку по параметру ХПК, резко превысив окислительную способность очистных сооружений, и тем самым поставил бы все предприятие под угрозу закрытия природоохранными ведомствами.

Расширение внеплощадочных очистных сооружений (рис. 2) для окисления всей органической нагрузки представлялось невозможным из-за огромных капитальных затрат и отсутствия площадей.

В связи с этим более целесообразным представлялось строительство локальных очистных сооружений стоков завода БХТММ, в том числе локальных биологических очистных сооружений, а также модернизация внеплощадочных сооружений для повышения их надежности и качества очистки. Компания KWI выступила в качестве разработчика технологии и поставщика оборудования, а кафедра Технологии целлюлозы и композиционных материалов СПб ГТУ РП осуществляла научное и кадровое сопровождение данного проекта.

Наш подход к решению задачи включал в себя 3 стадии:

- организационные мероприятия,
- сокращение нагрузки на внеплощадочные очистные сооружения,

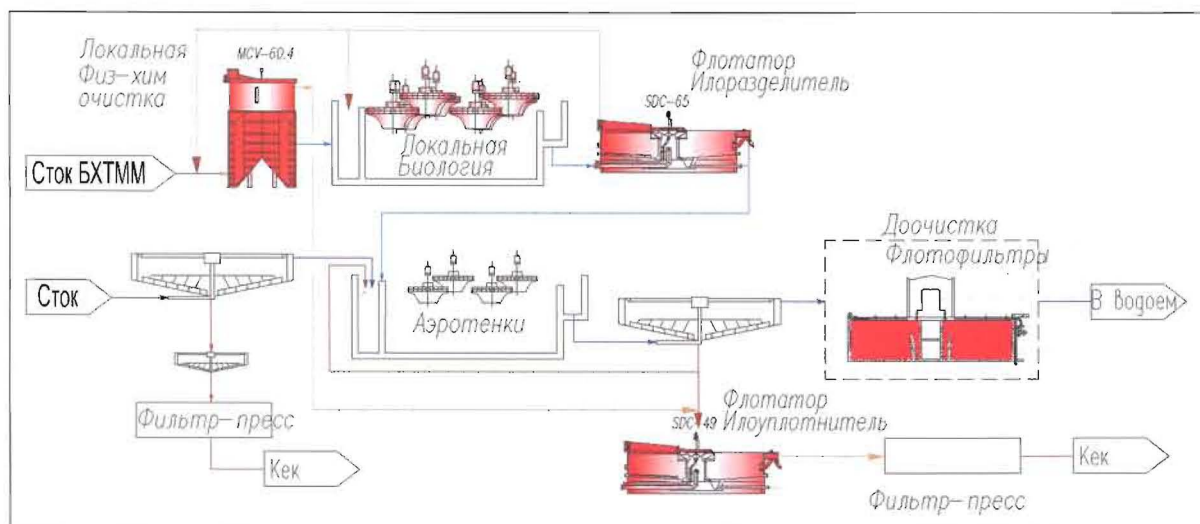


Рис. 3. Схема модернизированных очистных сооружений, совместно с локальной физико-химической и локальной биологической очисткой стоков БХТММ

— создание системы локальной очистки стоков БХТММ.

Организационные мероприятия были рекомендованы и предприняты компанией KWI до начала проектирования завода БХТММ и включали в себя:

- экспертное обследование интегрированного комбината и его абонента — фабрики, выпускающей санитарно-гигиенические виды бумаги;
- проведение испытаний по очистке воды на комбинате и фабрике, выпускающей санитарно-гигиенические виды бумаги;
- проведение испытаний по очистке стоков на аналогичном производстве БХТММ в Европе;
- проведение испытаний по обезвоживанию осадков и илов;
- внедрение пилотного проекта доочистки [9-10] — 300 м³/час;

На основании полученных данных была осуществлена выработка совместно с комбинатом плана мероприятий, в соответствии с которым было реализовано несколько процессов, позволивших сократить количество сбросов на внеплощадочные очистные сооружения и повысить качество очистки воды до ее выпуска в водоем:

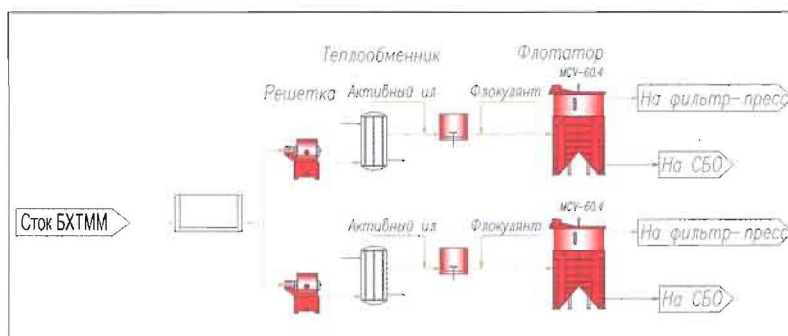


Рис. 4. Схема локальной физико-химической очистки стоков БХТММ

- Создание локальной флоатационной очистки на фабрике, выпускающей санитарно-гигиенические виды бумаги. Это дало сокращение сброса взвешенных веществ (ВВ) на СБО более чем на 20 т/сутки. При этом локально очищенная теплая сточная вода вновь используется на фабрике, обеспечив быструю окупаемость проекта.

- Создание общезаводской системы доочистки на весь поток сточных вод комбината. Новая система флотофильтров [9-10] обеспечивает сокращение сброса в реку взвешенных ве-

ществ и БПК до значений менее установленного лимита.

- Создан разрыв оборота загрязнений на СБО.

- Создана локальная очистка промывных вод от станции доочистки (флотофильтров).

- Изменена схема уплотнения илов. Вторичный ил уплотняется в аэробных условиях на флоатационном уплотнителе и выводится на последующее обезвоживание на камерных фильтр-прессах.

В ходе реализации проекта БХТММ были спроектированы и созданы локальные очистные сооружения (рис. 3, 4).



Рис. 5. Цех локальной физико-химической очистки стоков БХТММ и обезвоживания осадков (на переднем плане — барабанные решетки, на втором плане — обезвоживающие пресса)



Рис. 6. Напорные флотаторы MegacellTM MCV-60.4 со вспомогательным оборудованием



Рис. 7. Флотошлам с активным илом

Локальная очистка стоков БХТММ по технологии KWI заключается в следующем. Стоки БХТММ проходят локальную механическую, физико-химическую очистку. Образовавшийся физико-химический шлам обезвоживается на камерных фильтр-прессах с эла-

стичными вставками (мембранами). После этого стоки БХТММ проходят локальную биологическую очистку перед смешением с остальными стоками комбината. Образовавшийся избыточный активный ил от локальных и общезаводских биологических очистных сооружений также обезвоживается на камерных фильтр-прессах с эластичными вставками (мембранами).

Задачи локальной очистки (механической, охлаждения и физико-химической) заключаются в следующем:

- удалить взвешенные вещества,
- снизить температуру стоков до температуры, приемлемой для подачи на биологическую очистку,
- снять до 50% органических загрязнений, в том числе, токсичные смолы и высокомолекулярные соединения,
- нейтрализовать токсичные химикаты, в том числе остаточную перекись водорода.

Механическая очистка стоков (рис. 5) — первая ступень очистки. Она предназначена для удаления щепы и крупных частиц и производится на двух решетках барабанного типа.

Стоки после их охлаждения на теплообменниках поступают на самую ответственную ступень локальной очистки — физико-химическую стадию. Физико-химическая очистка состоит из ряда процессов, осуществляемых в ряде реакторов идеального смешения и вытеснения:

- контроль параметров стоков (рН, ХПК, оценка коагуляционной устойчивости — потребности в коагулянте и др.),
- коагуляция (неорганическими или органическими агентами-коагулянтами) или, как замена коагуляции, — биосорбция органических загрязнений активным илом,
- флокуляция загрязнений,
- флотация с удалением уловленных загрязнений из воды.

Важнейшей стадией процесса очистки является второй процесс — коагуляции — биосорбции. Первоначально в проекте, на основании данных по

очистке стоков действующих заводов БХТММ, предусматривалось использование алюминий содержащих реагентов для коагуляции растворенных и коллоидных загрязнений. В ходе пусконаладочных работ выяснилось, что, в связи с высокой забуференностью системы, расход коагулянта требовался в несколько раз больший, чем планировалось. Забуференность системы вызывалась, в свою очередь, высоким расходом химикатов для обработки осины с существенным содержанием гнили. Все это приводило к высоким затратам на химикаты. Попытки снизить дозировку коагулянта ниже критической точки коагуляции приводили, конечно, к тому, что загрязнения не коагулировались, очистка не происходила, а стоки получали вторичные загрязнения в виде ионов алюминия.

В ходе пусконаладочных работ компания KWI, совместно с СПб ГТУ РП, провела ряд исследований и предложила заменить процесс коагуляции алюминий содержащими реагентами процессом коагуляции-биосорбции активным илом. Этот метод [1] мало известен в ЦБП, однако достаточно часто используется при очистке сточных вод в других отраслях [11-13]. Его механизм заключается, предположительно, в том, что активный ил выступает в качестве био-коагулянта. При смешении в камере активного ила и сточной воды в определенной пропорции, коагуляция растворенных и диспергированных веществ — органических загрязнений стоков идет, по-видимому, через их сорбцию активным илом. Далее активный ил флокулируется и удаляется методом флотации вместе с сорбированными загрязнениями. Таким образом, избыточный активный ил используется для биосорбции. Применительно для стоков ЦБП данное решение было опубликовано в [1]. При локальной очистке промышленных сточных вод БХТММ с использованием предложенного процесса биосорбции избыточным активным илом была достигнута эффективность

удаления органических загрязнений до 55% по параметру ХПК. Кроме того, этот процесс позволил одновременно «нейтрализовать» токсичные химикаты, в первую очередь, остаточную перекись водорода. Такое решение позволило без дополнительных капитальных затрат полностью отказаться от применения дорогостоящего алюминий-содержащего коагулянта.

Удаление избыточного активного ила с сорбированными загрязнениями производится (рис. 6-8) на напорных ламельных флотаторах компании KWI марки Megacell™ MCV-60.4. Запатентованная конструкция данного флотатора, серийно изготавливаемого на заводе KWI, для очистки стоков БХТМ выполнена из легированной нержавеющей стали. Использование современного ламельного флотатора позволило получить высокую эффективность удаления сфлуктурированных взвешенных веществ и активного ила. При этом 2 флотатора с реакторами смешения и флокуляции занимают площадку 6х12 м.

Вертикальная компоновка флотатора позволяет не только снизить занимаемую площадь, но и получить флотошлам с концентрацией до 6-8%. Высокая концентрация флотошлама очень важна для последующей стадии обезвоживания флотошлама и избыточного активного ила.

Таким образом, разработанная инновационная система локальной физи-

ко-химической очистки стоков ХТМ и БХТМ позволяет эффективно извлекать из этих стоков до 55% органических загрязнений по параметру ХПК и более взвешенных веществ.

Последующие стадии локальной биологической очистки стоков БХТМ, обезвоживания флотошлама и избыточного активного ила, а также доочистку общезаводских стоков предполагается рассмотреть в следующих статьях.

Список литературы.

1. Смирнов М.Н., Локшин Ю.Х., Смирнов А.М., Аким Э.Л. Современная концепция водопользования на предприятиях ЦБП. «Целлюлоза. Бумага. Картон.», № 6, с. 66-74, 2006.
2. Смирнов А.М., Смирнов М.Н., Мошкин С.С., Коваленко М.В., Аким Э.Л. Водопользование — реализация инновационных идей. «Целлюлоза. Бумага. Картон.», № 8, с. 66-72, 2008.
3. «Технология целлюлозно-бумажного производства», (Многотомник), СПб. 2002-2009.
4. «Pitch Control, Wood Resin and Derisation», TAPPI PRESS, 2000, p. 253-256.
5. «Mechanical Pulping» (Book 5, «Papermaking Science and Technology»), Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, 1999-2001).
6. «Water Use Reduction in the Pulp and Paper Industry», Second Edition, December 2001.

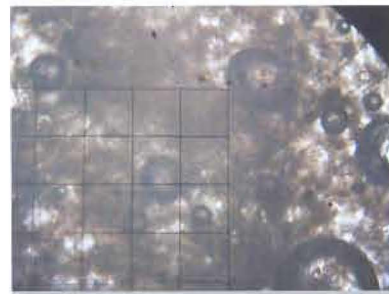


Рис. 8. Микроскопия флотошлама. Сетка 5 мкм

7. «Химия древесины и целлюлозы», Изд-во АН СССР, 1963 г.

8. L.K.Wang, E.D.Fahey, Z. Wu, «Dissolved Air Flotation», Ch. 12, pp. 431-500, From Handbook of Environmental Engineering. Volume 3. Physical-chemical Treatment Processes. Humana Press; 2005, 752 p.

9. Способ очистки сточных вод напорной флотацией. Патент РФ № 2327646, 25.01.2007.

10. Устройство для флотационной очистки сточных вод. Патент РФ на полезную модель № 66327, 02.04.2007.

11. Способ флотации сточных вод. Авторское свидетельство СССР № 1835802, 09.07.1990.

12. Способ очистки нефтесодержащих сточных вод. Патент РФ № 2264993, 27.04.2004.

13. Способ очистки сточных вод от фенола. Патент РФ № 2188164, 03.11.2000.

**Следующий номер журнала
«Целлюлоза. Бумага. Картон.»
выйдет в свет в середине мая 2009 года.**