

Методы анализа продуктов пирокинетической переработки древесины / В.П. Сумароков, З.М. Володуцкая, В.А. Высотская, Е.В. Клиниских. - М.: Гослесбухиздат, 1960. - 252 с. [7]. Новое в химии, технологии и технике копчения: Обзор информ. - М.: Лесн. пром-сть, 1981. - 48 с. [8]. ОСТ 49-145-80. Коптильный препарат ВНИИМП. [9]. Трухин Н.С. Достижения в области обработки рыбы копчением, сушкой, вялением. - М.: Пищевая пром-сть, 1986. - 56 с. [10]. ТУ 13-05-122. Коптильный препарат МИНХ. [11]. FAO // Food and Nutrition. - Rome, 1988. - N 38. - P. 222-237.

Поступила 7 февраля 1996 г.

УДК 676.088:628.3

А.Н. НИКОЛАЕВ, В.В. ЛОГУНКОВ

С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров
АО «Светогорск»



Николаев Алексей Николаевич родился в 1952 г., окончил в 1975 г. Ленинградский политехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 60 научных трудов в области разработки эффективных схем очистки сточных вод ЦБП с использованием биологических и физико-химических методов.



Логунков Виталий Валерьевич родился в 1969 г., окончил в 1995 г. С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, мастер смены цеха каустизации и регенерации щелоков производства сульфатной целлюлозы № 2 АО «Светогорск». Научные интересы – очистка сточных вод и утилизация осадков.

УТИЛИЗАЦИЯ ИЗБЫТОЧНОГО ИЛА В СУЛЬФАТ-ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Показана возможность утилизации избыточного ила в сульфат-целлюлозном производстве путем его сжигания в содорегенерационном котлоагрегате вместе с черным щелоком.

The possibility of utilizing the excessive sludge in sulphate-pulp manufacture by its burning in soda-regenerating hot water heater together with black liquor has been shown.

Утилизация избыточного активного ила на станциях биологической очистки промстоков является серьезной проблемой для любого предприятия.

Затраты на обработку и утилизацию избыточного ила составляют до 50 % общих затрат на биологическую очистку сточных вод. Одним из возможных вариантов утилизации может быть сжигание. Положительный опыт сжигания ила вместе с черным сульфатным щелоком в содорегенерационном котлоагрегате (СРКА) накоплен в Финляндии.

На сульфат-целлюлозном заводе Кеми АО «Мется-Ботниа», производящем 500 тыс. т целлюлозы в год, после успешных испытаний в 1993 г. внедрена схема непрерывного сжигания избыточного ила в СРКА. После илоуплотнителей активный ил с содержанием сухих веществ 2,5 ... 3,5 % дополнительно уплотняют на декантирующих центрифугах до концентрации 10 ... 15 % (при добавке флокулянта), смешивают с промежуточным черным щелоком, выдерживают при определенной температуре и вместе со щелоком направляют на выпарку и сжигание в СРКА. Исследования показали, что отрицательное влияние добавок ила при его доле до 1,5 ... 2,0 % от сухих веществ щелока отсутствует, увеличения выбросов в атмосферу от СРКА не обнаружено, качество целлюлозы не ухудшается. Схема экономически эффективна (сжигание ила дает прибыль).

Возможность применения аналогичной технологии на отечественных сульфат-целлюлозных заводах представляет большой практический интерес. Для принятия конкретных технологических решений и определения допустимой подачи избыточного ила на сжигание в СРКА необходимы соответствующие методические основы, разработка которых и составила задачу настоящего исследования.

Анализ возможных отрицательных последствий введения ила в схему регенерации щелоков показал, что самым узким звеном является процесс выпарки. Добавка ила вызывает увеличение концентрации взвешенных веществ в щелоке и одновременно – его разбавление. Следовательно, допустимая дозировка ила может быть рассчитана исходя из максимально допустимой концентрации взвешенных веществ и минимально допустимой концентрации сухих веществ в щелоке, поступающем на выпарку.

При смешении со щелоком ил частично гидролизуеться, что снижает прирост взвешенных веществ в щелоке. Для выполнения соответствующих количественных расчетов необходимы данные о гидролизе ила в черном щелоке в зависимости от его концентрации и температуры.

С этой целью были выполнены исследования, в которых использовали черный щелок сульфат-целлюлозного производства № 2 и избыточный активный ил очистных сооружений АО «Светогорск». В опытах применяли черный щелок с различным содержанием сухих ве-

ществ и активной щелочи. Избыточный ил отбирали с выхода илоуплотнителя и дополнительно уплотняли до влажности 88 ... 97 %. В реактор загружали предварительно нагретый черный щелок, затем добавляли активный ил, быстро поднимали температуру до уровня 60 ... 95 °С и выдерживали при периодическом перемешивании, после чего контролировали остаточную концентрацию взвешенных веществ (негидролизованной массы ила) по специальной методике, которая устраняет погрешности, связанные с высокой концентрацией сухих веществ в черном щелоке.

Эксперименты показали, что скорость гидролиза активного ила практически не зависит от концентрации сухих веществ в черном щелоке (диапазон концентраций 14 ... 28 %) и содержания активной щелочи (10 ... 50 кг/м³) по NaOH. Влияние температуры соответствовало уравнению Аррениуса с различными значениями энергии активации для температурных интервалов 60 ... 80 °С и 80 ... 95 °С. При температуре 95 °С уже 70 ... 80 % активного ила распадалось за 1 ... 3 ч гидролиза. Однако при дальнейшем увеличении продолжительности гидролиза процесс быстро замедлялся, остаточная концентрация взвешенных веществ стремилась к предельной величине, отвечающей негидролизуемой части активного ила.

По результатам обработки экспериментальных данных найдено, что кинетика гидролиза ила в черном щелоке подчиняется уравнению реакции первого порядка относительно гидролизуемой массы:

$$\frac{dm_r}{dt} = -k m_r; \quad (1)$$

$$m_r = m - m^*; \quad (2)$$

$$m^* = \alpha m_0, \quad (3)$$

где m_r – масса ила, подвергающаяся распаду при гидролизе, кг;

t – продолжительность гидролиза, ч;

k – константа скорости реакции, ч⁻¹;

m – масса ила (общая), кг;

m^* – негидролизуемая масса ила, кг;

α – доля негидролизуемой массы в исходном иле;

m_0 – начальная масса ила, кг.

Влияние температуры на константу скорости определяли по уравнению Аррениуса

$$k = k^* \exp\left(-\frac{E_a}{R T_k}\right), \quad (4)$$

где k^* – константа, ч⁻¹;

E_a – энергия активации, ккал/моль;

R – универсальная газовая постоянная,

$$R = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ ккал}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

T_k – абсолютная температура, К.

Экспериментальные значения параметров уравнения (4) при температуре в градусах Цельсия T_c :

$T_c < 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$$k^* = 2,1 \cdot 10^2, \text{ ч}^{-1}; E_a = 3,96 \text{ ккал/ моль};$$

$T_c \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$$k^* = 3,7 \cdot 10^7, \text{ ч}^{-1}; E_a = 12,40 \text{ ккал/ моль}.$$

С достаточной точностью (ошибка не более 5 %) константа скорости реакции может быть рассчитана по следующим уравнениям:

$T_c < 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$$k = 0,0105 T_c - 0,107; \quad (5)$$

$T_c \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$$k = 0,046 T_c - 2,947. \quad (6)$$

Запишем полученное уравнение гидролиза ила в интегральной форме:

для реактора идеального вытеснения

$$\frac{m}{m_0} = (1 - \alpha) e^{-kt} + \alpha; \quad (7)$$

для реактора идеального смешения

$$\frac{m}{m_0} = \frac{1 + \alpha kt}{1 + kt}. \quad (8)$$

Доля негидролизуемой массы $\alpha = 0,078$.

Уравнения (7), (8) позволяют рассчитывать остаточную концентрацию взвешенных веществ m после гидролиза ила в различных режимах. Из расчетов следует, что за время прохождения щелока по выпарной станции (10 ... 40 ч, включая время пребывания в баках отделения сульфатного мыла) достигается практически максимальный распад ила (до остаточной негидролизуемой массы m^*). Снижение массы ила до величины, близкой к предельной ($m \cong m^*$), в потоке щелока на входе первых выпарных батарей может быть достигнуто за 5 ... 10 ч, что несложно обеспечить на практике.

Величина m^* определяется значением параметра α , который зависит от состава активного ила, в частности от содержания в нем минеральных веществ, коры и волокна. Грубая оценка величины α для конкретного объекта может быть выполнена на основании эксплуатационных данных сооружений биологической очистки сточных вод (из балансовых расчетов).

На основе полученных результатов для условий АО «Светогорск» была разработана схема предварительного гидролиза активного ила и рассчитана его допустимая подача со щелоком на выпарку и далее в СРКА для сульфат-целлюлозных производств № 1 и № 2 (САЦ-1 и САЦ-2). В соответствии с технологическим регламентом и опытом эксплуатации выпарных станций принято допустимое увеличение концентрации взвешенных веществ в щелоке до 0,2 кг/ м³ слабого щелока, поступающего из варочно-промывного цеха, и снижение концентрации сухих веществ в питательном черном щелоке на 1 %.

Расчеты выполнены для трех вариантов уплотнения ила перед подачей в сульфат-целлюлозное производство: на гравитационных илоуплотнителях, флотаторах Крофта и декантирующих центрифугах до влажности соответственно 97, 95 и 90 %.

Результаты расчетов (см. таблицу) свидетельствуют о возможности использования даже активного ила с влажностью 97 %, что позволяет избежать значительных затрат на его обезвоживание, необходимых при сжигании ила по традиционной технологии.

Расчет допустимой подачи избыточного ила на сжигание в СРКА

Показатели	Значения показателей	
	САЦ-1	САЦ - 2
Существующая схема		
Содержание абс. сухих веществ в питательном щелоке на выпарку, %	20,0	20,0
Расход щелока, т/ч:		
питательного на выпарку	46,0	52,0
крепкого в СРКА	22,1	24,6
Предлагаемая схема		
Расход активного ила, т/ч	0,458	0,439
Содержание абс. сухих веществ в питательном щелоке на выпарку, %:		
влажность 97 %	19,0	19,1
» 95 %	19,4	19,5
» 90 %	19,8	19,8
Допустимое количество утилизируемого ила, % от абс. сухих веществ щелока в СРКА	2,07	1,78

Примечание. Расходы щелока и ила определены по сухому веществу; допустимое количество ила рассчитано для технологии, которая обеспечивает глубину его гидролиза перед подачей на выпарные батареи в пределах 92 % ($m = 0,08 m_0$).

Допустимое количество утилизируемого активного ила (% от массы сухих веществ крепкого черного щелока, подаваемого на сжигание в СРКА) для САЦ-1 и САЦ-2 соответственно составило 2,1 и 1,8 %.

Сопоставление допустимой подачи ила на сжигание в СРКА с его фактическим количеством, образующимся в системе биологической очистки, привело к следующим выводам. При существующем положении дел в сульфат-целлюлозном производстве АО «Светогорск» может быть утилизировано до 31 % избыточного ила. В перспективе после осуществления планируемой реконструкции комбината (по бизнес-плану АО «Гипробум»), в частности ликвидации ацетатного производства и расширения сульфат-целлюлозного производства, весь избыточный ил может быть направлен на сжигание в СРКА.

На основе предложенного нами методического подхода и результатов исследований могут быть выполнены необходимые расчеты и разработаны технологические решения по сжиганию избыточного ила в СРКА для любых предприятий ЦБП, имеющих сульфат-целлюлозное производство.