

Анализ способов очистки сточных вод в производстве нитратцеллюлозных энергетических материалов

© Кривенко Ирина Владимировна*⁺ и Наместников Владимир Васильевич

Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов. Ул. Светлая, 1.
г. Казань, 420033. Республика Татарстан. Россия. E-mail: giihp@bancorp.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: нитратцеллюлозные энергетические материалы, нитраты целлюлозы, очистка сточных вод.

Аннотация

В работе анализируются существующие способы очистки сточных вод в производстве нитратцеллюлозных энергетических материалов и улова нитратов целлюлозы из отработанных технологических вод. Рассматриваются основные направления модернизации действующих очистных сооружений для повышения степени очистки воды и снижения экологической нагрузки предприятий на окружающую среду.

Современное производство нитратцеллюлозных энергетических материалов из-за высокой пожаро- и взрывоопасности связано со значительным водопотреблением, обеспечивающим безопасные условия проведения техпроцессов.

В водной среде осуществляются основные технологические фазы производства, в том числе стабилизация и отмывка нитратов целлюлозы от нестойких примесей, выщелачивание солей из пористых спецпродуктов, их вымочка, транспортирование полуфабрикатов между фазами производства. Вода также используется в качестве теплоносителя, охлаждающего агента, для промывки оборудования от остатков полуфабрикатов и продукции, а также для хозяйственно-бытовых целей. Качественный состав сточных вод определяется характером технологических процессов, применяемым сырьем и конечной продукцией.

Источником загрязнения производственных сточных вод является сложный комплекс веществ органического и неорганического происхождения, содержащий взвешенные вещества, азотную и серную кислоты, нитроэфиры целлюлозы, нитрованные низкомолекулярные соединения, нитро- и сульфосоединения, различные растворители, клеи, соли.

В работе [1] дана экологическая характеристика сточных вод производства нитратов целлюлозы. Отмечается, что они не обладают острой токсичностью, что также подтверждается данными работы [2]. Однако в сточных водах не исключена возможность проявления генетической активности.

В частности, флуктуационный тест позволил автору работы [1] с достаточной вероятностью выявить мутагенность двух исследованных стоков. Таким образом, экологическая оценка сточных вод производства нитратцеллюлозных энергетических материалов не позволяет отнести их к генетически безопасным, что подтверждает необходимость поиска наиболее эффективных способов их очистки и разработки экологически безопасных технологий.

Для очистки сточных вод, образующихся в технологических процессах производств нитратцеллюлозных энергетических материалов, находят применение механические, физико-химические, химические и биологические методы (см. рисунок), которые используются для нейтрализации вредных ингредиентов сточных вод и направлены на их улов или деструкцию.

Поскольку производственные процессы предусматривают, как правило, локальную очистку сточных вод отдельных технологических фаз, основанную на механическом извлечении грубодисперсных примесей воды и нейтрализации стоков, то при создании комплексной технологической схемы также необходим учет достигаемых результатов для возможности их дальнейшей интенсификации.

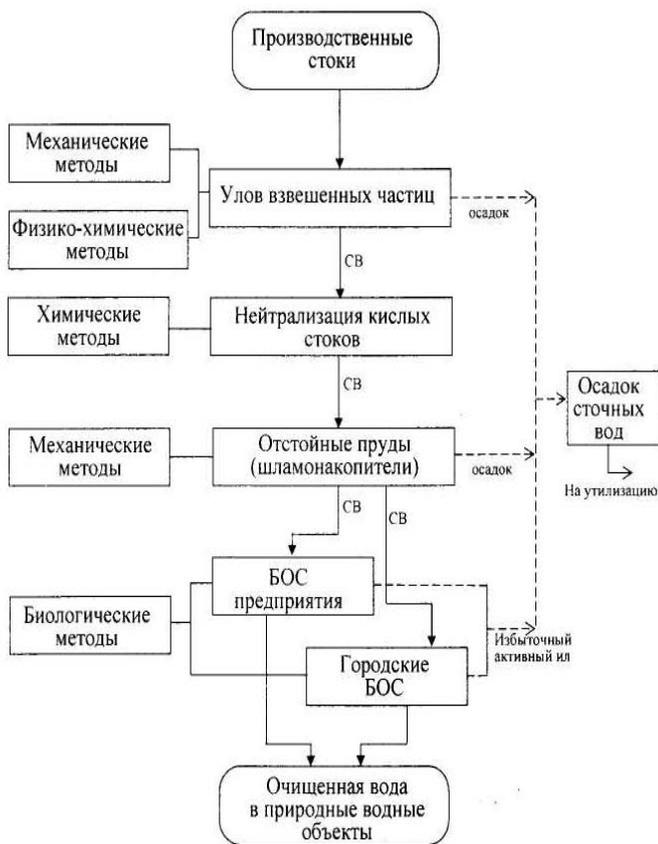


Рисунок. Принципиальная схема очистки производственных сточных вод предприятий по изготовлению нитратцеллюлозных энергетических материалов

нение [5]:

$$\mathcal{E}_t = (t_{set} / 120)^{a/t} \cdot \mathcal{E}_{120} \quad (2)$$

где a – эмпирический коэффициент, зависящий от концентрации взвешенных веществ, их способности к агломерации и высоты слоя воды, в котором происходит осаждение; t_{set} – продолжительность осветления, мин; \mathcal{E}_{120} – относительное содержание оседающих веществ в сточной воде к общей массе взвешенных веществ:

$$\mathcal{E}_{120} = (C_m - C_{120}) \cdot 100 / C_m,$$

где C_{120} – остаточное содержание взвешенных веществ через 120 мин. отстаивания в покое.

Однако условия осаждения взвешенных веществ в потоке движущейся сточной воды существенно отличаются от условий отстаивания в покое. В результате достигаемый в производственных условиях эффект осветления значительно ниже эффекта, получаемого на исходной воде, и обычно составляет 50-60%.

Эффективность механической очистки сточных вод производства нитратов целлюлозы зависит от их степени измельчения и скорости движения загрязненных технологических вод через данные сооружения. В целом, она не превышает 60% [6].

Оптимальная скорость движения сифонных вод в вертикальном отстойнике составляет 0.0002-0.0004 м/с [4]. При увеличении скорости более 0.0004 м/с эффективность улова азотнокислых эфиров целлюлозы падает. Слабоизмельченные нитраты целлюлозы оседают в воде со скоростью 0.5 м/ч. Однако пироксилины с размером частиц порядка 20-50 мкм практически не отстаиваются, находясь во взвешенном состоянии, и уносятся с осветленной

В настоящее время в отрасли широкое распространение получили механические методы очистки сточных вод: гравитационное отстаивание, фильтрация и центрифугирование, направленные на улов волокнистых материалов (целлюлозы, нитратов целлюлозы), а также других нерастворимых в воде твердых веществ. Для отстаивания сточных вод используются лабиринты, горизонтальные и вертикальные ловушки, отстойники [3-5].

При проведении технологического расчета процесса отстаивания требуемая эффективность снижения концентрации взвешенных веществ при первичном осветлении воды \mathcal{E}_t рассчитывается по формуле:

$$\mathcal{E}_t = (C_m - C_t) \cdot 100 / C_m \quad (1)$$

где C_m, C_t – концентрации взвешенных веществ в воде до и после отстаивания, мг/л;
 \mathcal{E}_t – эффект осветления, %.

Для описания кинетики эффективности осветления сточных вод широко используют эмпирическое урав-

АНАЛИЗ СПОСОБОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД В ПРОИЗВОДСТВЕ НИТРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ... ____ 55-66
водой. Поэтому содержание измельченных азотнокислых эфиров целлюлоз в осветленных
водах после прохождения отстойников составляет 800-1000 мг/л [6].

Основным недостатком большинства горизонтальных отстойников является неудовлетво-
рительная работа используемых в них механизмов для удаления осадка. Поэтому количество
накапливающихся в отстойниках азотнокислых эфиров целлюлозы может достигать 15-20 т
[6].

Кроме того, горизонтальные отстойники как прямоугольные сооружения при прочих рав-
ных условиях имеют более высокий (на 30-40%) расход железобетона на единицу строительного
объема, чем радиальные отстойники. Цилиндрическая форма последних позволяет использовать
предварительно напряженную высокопрочную арматуру, в результате чего уменьшаются тре-
буемая толщина стеновых панелей и удельный расход железобетона [5].

По мере накопления в отстойнике осевшие нитраты целлюлозы с массовой долей 5-6%
перекачивают в лавер, где формируются ловушечные партии. В зависимости от построения
технологического потока ловушки возвращают от 10 до 20% целевого продукта (имеются в
виду только фазы измельченных нитратов целлюлозы).

При производстве коллоксилина потери неизмельченного продукта с кислыми водами
составляют около 3.74 кг/т, с нейтральными (или слабощелочными) – около 95.8 кг/т (из них с
центрифуг – 69.4 кг/т) и на варке пороховой массы – 5.4 кг/т. Общие потери составляют около
10% от выработки, причем потери неизмельченного продукта составляют около 2% всех
потерь [6]. Анализ технологического процесса производства коллоксилина Н из целлюлозы
марки РБ показал возможность исключения потерь до 3% за счет отказа от щелочных варок.

При производстве пироксилинов общие безвозвратные потери азотнокислых эфиров
целлюлозы составляют: для пироксилина №1 – порядка 4.5-6.5%, для пироксилина №2 – 3.5-
5%. Возвратные потери измельченных пироксилинов составляют в среднем 9-10%.

Среди механических методов очистки сточных вод в производстве азотнокислых эфиров
целлюлозы особый интерес представляет процесс разделения суспензий в поле центробежных
сил [7, 8]. В качестве основной характеристики, по которой можно судить о возможности
проведения процесса разделения сред в центрифуге, используется комплекс величин, харак-
теризующих непосредственно конструктивные особенности ротора центрифуги, нерегулируе-
мые во время его эксплуатации. Расчет этого комплекса величин осуществляется через
определение индекса производительности центрифуги Σ :

$$\Sigma = F \cdot Fr, \quad (3)$$

где Fr – модифицированный критерий Фруда или фактор разделения центрифуги;
 F – максимальное значение поверхности осаждения, м².

Зная индекс производительности Σ , можно рассчитать теоретическую производи-
тельность центрифуги:

$$Q = \beta \cdot v_0 \cdot \Sigma, \quad (4)$$

где β – коэффициент эффективности; v_0 – скорость движения частицы дисперсной
фазы под действием силы тяжести, м/с.

Для оценки качества разделения суспензий в центробежном поле используется величина
относительного уноса ε , представляющая собой отношение концентрации твердых частиц в
фугате $C_{вых}$ к начальной концентрации твердой фазы в суспензии C_{ex} , подаваемой на
разделение [9]:

$$\varepsilon = C_{вых} / C_{ex} \quad (5)$$

При использовании центрифуг часто возникает вопрос обоснованности изменения ряда
технологических параметров для повышения их влияния на эффективность работы аппарата.

В этом случае анализ адекватности таких изменений проводится по экспериментальным данным, представленным в виде зависимости

$$\varepsilon = f(Q / \Sigma) \quad (6)$$

то есть относительного уноса ε от числа осветления центрифуги $B = Q/\Sigma$.

Так, в результате экспериментов по разделению суспензии нитроэфиров целлюлозы в поле центробежных сил автором [10] установлено, что с увеличением частоты вращения ротора наблюдается падение эффективности работы центрифуги при одновременном уменьшении концентрации твердой фазы в фугате. Снижение эффективности разделения, по видимому, может объясняться не только наличием зон турбулентности внутри ротора центрифуги при увеличении частоты его вращения ротора, но и возрастанием степени деструкции частиц твердой фазы и их агломератов.

Проведенные исследования эффективности разделения суспензий в центрифугах с цилиндрическим и биконическим ротором позволили установить, что в диапазоне изменения числа осветления того и другого ротора от $0.2 \cdot 10^{-5}$ до $0.5 \cdot 10^{-5}$ м/с эффективность работы биконического ротора в 5-6 раз превышает эффективность цилиндрического ротора.

Полученные результаты исследований позволили С.А. Светлову [10] предложить собственную конструкцию горизонтальной осадительной центрифуги с биконическим ротором и варианты ее исполнения для процесса центробежной очистки сточных вод на предприятиях пороховой отрасли.

Рекомендуемый режим работы осадительной центрифуги:

- продолжительность центрифугирования – 30 мин;
- продолжительность выгрузки осадка (включая остановку и ускорение ротора по завершении процесса выгрузки) – 3 мин;
- объем промывной воды – 0.3 м^3 .

Необходимо отметить вариант модернизации фильтрующей центрифуги марки $\frac{1}{2}$ ФГП-40, позволяющий снизить капитальные затраты на изготовление центрифуги с биконическим ротором [10].

Оптимальный режим работы центрифуги в производстве азотнокислых эфиров целлюлозы предусматривает начальную концентрацию продукта, поступающего на центрифугирование, в пределах $0.1-1.2 \text{ кг/м}^3$, расход воды (технической или сточной, далее отводимой в ловушку) – менее $0.004 \text{ м}^3/\text{с}$. Максимально возможный уровень накопленного осадка не должен превышать половины шламowego пространства ротора центрифуги, а частота вращения диска ротора на стадии выгрузки осадка составляет 1 с^{-1} .

Также среди механических методов улова нитратов целлюлозы из отработанных вод в промышленности нашли применение батарейные гидроциклонные аппараты (БГЦА), состоящие из 12 радиально расположенных гидроциклонов [11-14]. Обычно используется гидроциклонная установка из четырех аппаратов БГЦА, позволяющая снизить потери азотнокислых эфиров целлюлозы со сточными водами. В Государственном научно-исследовательском институте химических продуктов (г. Казань) разработаны схемы улова нитратов целлюлозы из отработанных вод [11, 12]. Концентрация НЦ в очищенной воде на выходе из установки составляет не более 40 мг/л .

Однако после прохождения сооружений механической очистки сточные воды производства азотнокислых эфиров целлюлозы содержат мелкодисперсные и коллоидные частицы НЦ, в связи с чем представляют собой агрегативно устойчивые системы.

Любые методы механического разделения суспензий (такие как гравитационное осаждение, фильтрование и центрифугирование) можно интенсифицировать не только за счёт изменения конструктивных характеристик оборудования (площади фильтрующей поверхности, перепада давления на фильтре, угловой скорости вращения центрифуги), но и структуры дисперсной фазы.

Так, анализ уравнений Стокса (7)-(8), описывающих процесс разделения дисперсий в поле центробежных сил:

$$V = [(\rho_m - \rho_{жс}) \cdot d^2 \cdot \omega^2 \cdot r] / 18\eta, \quad (7)$$

$$V = [(\rho_m - \rho_{ж}) \cdot d^2 \cdot \omega^2 \cdot g] / 18\eta, \quad (8)$$

где $\rho_m, \rho_{ж}$ – плотности частиц твердой фазы и жидкости; d – диаметр частиц;
 η – вязкость жидкости; g – гравитационная постоянная; ω – угловая скорость
вращения ротора центрифуги; r – расстояние твердой частицы от центра ротора;

а также уравнения Козени–Кармена (9), согласно которому скорость фильтрования дисперсии
через фильтрующую поверхность определяется как:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon^3 \cdot A \cdot \Delta P}{(1 - \varepsilon)^2 \cdot K \cdot S_0 \cdot \eta \cdot h}, \quad (9)$$

где V – объем фильтрата; t – время; ε – пористость дисперсной фазы, осевшей на
фильтре; S_0 – удельная поверхность дисперсной фазы; A – площадь фильтрующей
поверхности; ΔP – перепад давления на фильтре; η – вязкость дисперсионной среды;
 h – толщина слоя дисперсной фазы, отложившейся на фильтре; K – эмпирический
коэффициент; показывает, что увеличение размеров частиц дисперсной фазы
способствует интенсификации процесса извлечения взвешенных веществ из сточных
вод.

Для ускорения осаждения взвешенных веществ в отрасли нашли применение методы
флокуляции как наиболее эффективные при формировании агломераций высокодисперсной
взвеси. В основу процесса флокуляции заложено явление изменения степени агрегации
дисперсных частиц под влиянием высокомолекулярного соединения [15-17]. Флокулирующая
способность водорастворимых полимеров-флокулянтов определяется возможностью адсорб-
ционного взаимодействия макромолекул с частицами твердой фазы, сопровождающегося
изменением агрегативной устойчивости дисперсной системы.

В настоящее время теоретические взгляды на механизм флокуляции дисперсных систем
водорастворимыми полимерами предполагают три направления, среди которых можно
назвать:

- процесс мостикообразования;
- нейтрализацию заряда поверхности дисперсной фазы;
- аддитивное воздействие двух механизмов.

Вместе с тем, подавляющее большинство авторов основной причиной флокуляции
считают образование мостиков между дисперсными частицами через молекулы (ионы)
адсорбированного высокомолекулярного соединения [15-17]. Флокуляция практически всегда
приводит к увеличению размера частиц в дисперсии и размера пор фильтровального осадка.

Степень протекания процесса флокуляции определяется не только концентрацией и
природой добавляемого водорастворимого полимера, но и физико-химическими свойствами
дисперсии [18].

Учитывая, что нитратцеллюлозные волокна несут на себе отрицательный заряд
(электрокинетический ζ -потенциал нитратов целлюлозы составляет минус 29 мВ [18]), он
может регулироваться введением в дисперсию азотнокислых эфиров целлюлозы низко- и
высокомолекулярных реагентов.

Флокуляция дисперсных частиц водорастворимыми полиэлектролитами вызывает нейт-
рализацию заряда. В результате адсорбционного закрепления макромолекул флокулянтов на
поверхности мелкодисперсной взвеси нитратов целлюлозы происходит ее агломерация,
образуются крупные прочные хлопья, снижается удельная поверхность частиц. Оптимальная
доза флокулянта может быть точно определена по ζ -потенциалу.

Это позволяет разрабатывать способы улова волокон нитратов целлюлозы из оборотных
и сточных вод с использованием различных полиэлектролитов.

Например, в [19] предложен способ обработки нитратцеллюлозных дисперсий катион-
ным полиэлектролитом ППС-2 (поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат, молеку-
лярная масса 2.5 млн., ТУ 6-14-22-103-82).

Авторы предлагают разделять водную дисперсию нитратов целлюлозы, поступающую с фазы окончательной стабилизации, на 2 равных потока и обрабатывать один из потоков раствором ППС-2 концентрацией 0.3% к абсолютно сухому веществу (а.с.в.).

При данной концентрации полиэлектролита происходит перезарядка дисперсных частиц с отрицательного значения на положительное. В результате смешения обоих потоков (исходного и обработанного) происходит полная нейтрализация электрокинетического потенциала волокон нитратов целлюлозы, нарушается агрегативная устойчивость дисперсии. Эффективность очистки технологических вод от взвеси нитратов целлюлозы составляет 90-95%.

Другим способом улавливания мелкодисперсных частиц нитратов целлюлозы является обработка водных дисперсий катионным полиэлектролитом – полиэтиленимином (ПЭИ, молекулярная масса 60 тыс.), который в виде водного раствора подается в верхнюю часть внутренней трубы вертикального отстойника и смешивается с водной дисперсией волокон нитратов целлюлозы, поступающей с фазы окончательной стабилизации [20].

При нейтрализации на поверхности волокон электрокинетического потенциала наблюдается интенсивное хлопьеобразование с последующей седиментацией агрегатов азотнокислых эфиров целлюлозы. Экспериментальные проработки в лабораторных условиях позволили автору [18] достичь эффективности очистки сточных вод 90-92%. Однако в данной работе отмечается, что уловленные волокна не могут использоваться при комплектации ловушечных партий НЦ, так как ввод в нитратцеллюлозную дисперсию ПЭИ приводит к снижению химической стойкости целевого продукта.

Перспективным способом очистки технологических вод представляется обработка дисперсий нитратов целлюлозы неионогенным полимером – полиэтиленоксидом (ПЭО). В работе [21] показано, что наибольший флокулирующий эффект наблюдается при введении в нитратцеллюлозную суспензию ПЭО концентрацией 0.12% к а.с.в.

Флокуляция частиц нитратов целлюлозы под действием неионного ПЭО обусловлена уменьшением сил электростатического отталкивания.

Увеличение электрокинетического потенциала частиц при адсорбции данного флокулянта может быть вызвано различными причинами: десорбцией под влиянием адсорбированного полимера части потенциалобразующих ионов или смещением плоскости скольжения вглубь жидкой фазы в результате формирования вокруг частиц адсорбционных слоев полимера [21].

Наиболее эффективные условия флокуляции взвеси обеспечиваются в достаточно узком диапазоне градиентов скорости перемешивания перед отстаиванием и непосредственно в процессе осветления воды при оптимальном градиенте, составляющем $4-5 \text{ с}^{-1}$.

В работе [18] также предложен способ совместного использования низкомолекулярного коагулянта – сульфата алюминия и высокомолекулярного флокулянта – гидролизованного полиакриламида (ПАА, молекулярная масса 4.9 млн.) для улова волокон нитратов целлюлозы из оборотных и сточных вод. При совместном их действии влияние сульфата алюминия на флокуляцию нитратцеллюлозных дисперсий обусловлено изменениями электро-поверхностных характеристик волокон нитратов целлюлоз и геометрических параметров макроионов полиэлектролита ПАА.

Эффективность данного способа очистки технологических вод составляет 90-95%, поэтому прошедшие обработку воды могут быть повторно использованы в технологическом цикле без доочистки.

Однако наряду с мелкодисперсными и коллоидными примесями технологические воды производств нитратцеллюлозных энергетических материалов содержат кислоты, растворенные соли, органические вещества.

Проведенный анализ органических веществ, содержащихся в производственных стоках после стабилизации нитратов целлюлоз, позволяет идентифицировать их как неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ).

Так, при стабилизации в процессе варки в кислой среде (0.3-0.5%) содержание НПАВ составляет 17-20 мг/л, а при стабилизации в щелочной среде (0.03-0.05%) после содовой варки достигает 200 мг/л [22].

Сточные воды после стабилизации нитратов целлюлоз в кислой среде также содержат минеральные кислоты H_2SO_4 и HNO_3 . Наиболее полную информацию о степени загрязнения сточных вод кислотами и щелочами дает водородный показатель (pH), который характеризуется активностью (или концентрацией) в воде водородных ионов и численно равен отрицательному десятичному логарифму этой активности:

$$pH = - \lg a H^+ . \quad (10)$$

При 25 °С в нейтральной среде концентрация водородных ионов равна концентрации гидроксильных ионов: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. При этом водородный показатель нейтральной среды $pH = 7$. При $pH < 7$ кислотность среды увеличивается, при $pH > 7$ – повышается щелочность.

Водородный показатель сточных вод после стабилизации в кислой среде имеет очень низкое значение ($pH = 1.5-3$), в результате чего воды коррозионно активны и требуют нейтрализации. С другой стороны, после стабилизации азотнокислых эфиров целлюлозы в щелочной среде сточные воды имеют повышенный водородный показатель ($pH = 7-8$), но их количество невелико, в связи с чем роль щелочных вод в процессе нейтрализации кислых стоков крайне мала [23].

Поэтому в промышленности производят взаимную нейтрализацию кислых и щелочных вод, а после их объединения в единый поток и прохождения ловушки направляют на станцию нейтрализации.

Существенное влияние на улучшение работы станции нейтрализации может оказать переход с комовой извести, имеющей малую активность, на известь-пушенку, содержащую до 85% оксида кальция [5]. Ее преимуществом по сравнению с другими реагентами (содой и щелочью) является меньшая минерализация обрабатываемой воды.

Анализ работы станции нейтрализации сточных вод предприятий по производству нитратцеллюлозных энергетических материалов показывает, что основные трудности нейтрализации кислых вод обусловлены отсталым техническим оснащением данной технологической фазы.

Для преодоления этих трудностей необходима механизация трудоемких операций транспортирования реагентов внутри склада сырья и в аппараты приготовления растворов, а также оснащение станции нейтрализации дозирующими устройствами, рассчитанными на поддержание параметров качества нейтрализованных сточных вод [24].

Необходимо отметить, что в последние годы в технологиях очистки сточных вод особый акцент ставится на биологическом методе как наиболее комплексном, эффективном и экологически безопасном.

Ведущую роль при биологической очистке сточных вод выполняют живые микроорганизмы (бактерии, микроорганизмы, простейшие и так далее), образующие биоценоз активного ила. В процессе своей жизнедеятельности они используют различные соединения, содержащиеся в сточной воде, окисляя или восстанавливая их [25]. При этом получаются более простые и менее опасные для человека или водных организмов вещества. Способ биологической очистки уже более 100 лет используется для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод.

Для оценки возможности применения данного метода к сточным водам производства азотнокислых эфиров целлюлозы в работах [1, 26, 27] была предпринята попытка установить механизмы микробной деструкции нитратов целлюлоз.

Известно [28], что для нормального процесса синтеза клеточного вещества, следовательно, для эффективного процесса очистки сточных вод в среде должна быть достаточная концентрация всех основных элементов питания: органического углерода, азота, фосфора. В работе [26] отмечается, что сточные воды производства азотнокислых эфиров целлюлозы содержат органическое вещество в основном в виде труднодоступного для биодеградации субстрата – нитратов целлюлозы.

Основные органогенные элементы находятся в слабо утилизируемых формах: углерод – практически весь, азот – до 80%.

И хотя все вещества биологического происхождения могут быть вовлечены микроорганизмами в окислительные процессы [28], присутствие заместителей в целлюлозе (какими в данном случае являются нитрогруппы) повышает конформационную жесткость макромолекулы [29] и уменьшает число доступных ферментному действию β -1,4-гликозидных связей. Конформационная жесткость полимерных цепей является основным фактором, определяющим способность полимеров к биоразрушению [30]. Для азотнокислых эфиров целлюлозы критической величиной можно считать содержание азота порядка 10-11%. Поскольку в области с более высоким содержанием азота изменяется структура нитратов целлюлоз, возрастает конформационная жесткость, то подверженность к биодеструкциям падает до минимума [1]. Поэтому высокозамещенные нитраты целлюлоз не могут служить источником углерода и азота для микроорганизмов.

В работе [26] авторами установлено наличие в сточных водах клетчаткоразрушающих бактерий и грибов, обладающих целлюлазной активностью.

Причем взаимодействие микроорганизмов с нитратами целлюлозы данными исследователями рассматривается как процесс, протекающий в 2 этапа. На 1-м этапе осуществляется гидролиз нитроэфирной связи, а на 2-м – использование целлюлозного остова макромолекулы нитратов целлюлозы, однако отмечается очень медленное протекание процесса.

Для интенсификации биологической очистки в ряде работ [1, 31] рекомендуется соответствующая химическая обработка промышленных сточных вод, способствующая завершению гидролиза нитроэфира и превращению его в доступный источник питания целлюлолитических микроорганизмов.

Денитрация может осуществляться с помощью гидросульфида натрия [1], при этом остаточный азот в нитроэфирах целлюлозы составляет не более 1%, а регенерируемая целлюлоза (гидратцеллюлоза) представляет собой доступный субстрат для культивирования целлюлолитических микроорганизмов.

Если очистку сточных вод реализовывать по следующей схеме: обработка стоков щелочью, подогрев и нейтрализация кислотой с последующей биологической очисткой, сопровождающейся ростом денитрифицирующих бактерий на разбавленном нейтрализованном стоке с добавлением 0.2% глюкозы, то ХПК снижается на 55.2%, БПК_п – на 88.6% [32].

Часто на практике аэробной биологической очистке предшествует анаэробная денитрификация смеси щелочного гидролизата, разбавленного бытовыми сточными водами с дополнительным источником углерода, например, метанолом [33]. В работе [27] отмечается, что реализация принципиальной возможности гидролиза гликозидных связей в нитратах целлюлоз высокой степени замещения не означает усвоения углерода макромолекул микроорганизмами: только нитрат целлюлозы с содержанием азота менее 7% может использоваться в качестве источника углерода.

Следовательно, биологическая очистка сточных вод производств азотнокислых эфиров целлюлозы требует соответствующей предварительной реагентной обработки стоков. Поэтому щелочному гидролизу также подвергается сточная вода после фаз формирования, флегматизации и первой промывки продукта СФП, содержащая этилацетат – в количестве не более 2 г/дм³ и нитроглицерин – не более 1 г/дм³ [34].

Результатом процесса щелочного гидролиза являются нетоксичные, биологически разлагаемые вещества, которые дальше могут поступать на биологическую очистку, при которой в производстве нитратцеллюлозных энергетических материалов происходит анаэробное восстановление сульфата натрия до сульфида и частичное окисление органических примесей, а также аэробное окисление органических примесей и удаление из воды клея, декстрина, продуктов щелочного гидролиза [34].

Однако, ввод в технологическую схему очистных сооружений предварительного гидролиза, в частности азотнокислых эфиров целлюлозы, обуславливает необходимость идентификации образующихся загрязнений сточных вод.

Так, например, после предварительного гидролиза в стоках в несколько раз возрастает количество органических веществ, идентифицируемых как неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ), причем их концентрация превышает 0.2 г/дм³ [22]. Высокое

содержание поверхностно-активных веществ может негативным образом отразиться на дальнейшей биологической очистке, поскольку НПАВ, являясь ядом для активного ила, будут тормозить его развитие и замедлять процессы нитрификации.

Значительно усложняет очистку отработанной воды также явление солубилизации [35, 36], т.е. растворимости под действием поверхностно-активных веществ органических соединений, нерастворимых или малорастворимых в воде. Так как процесс солубилизации протекает с уменьшением свободной энергии, то образуется термодинамически устойчивая равновесная система, требующая значительных затрат на её разрушение.

Вместе с тем, из-за солубилизирующего действия НПАВ известны случаи снижения механической прочности ионообменных смол в фильтрах за счет их частичного перехода в молекулярно-дисперсное состояние, что вызывало безвозвратную потерю ионитов, особенно при регенерации фильтров [37].

Следует также отметить, что в результате способности поверхностно-активных веществ образовывать комплексные соединения часто наблюдается ухудшение химических способов очистки сточных вод [35-37]. Кроме того, высокие концентрации НПАВ в сточных водах могут вызвать образование обильной пены в аэротенках, отрицательно сказывающейся на работе биологических очистных сооружений в целом.

Наличие в сточных водах веществ, анализируемых как НПАВ, требует специальных подходов при очистке стоков, обеспечивающих предварительное, либо совместное с другими загрязнениями удаление этих веществ из воды. Такой подход должен основываться на способности растворов поверхностно-активных веществ при определенных условиях создавать пену [37]. Сущность пенного извлечения веществ заключается в адсорбции НПАВ границей раздела фаз «раствор – газ», всплытии флотируемой частицы на поверхность воды и непрерывном снятии пенообразного слоя.

Поэтому для совместного удаления взвешенных веществ, высокодисперсных нитроэфиров целлюлозы и НПАВ из сточных вод производств нитратцеллюлозных энергетических материалов перспективным является применение метода флотации, основанного на всплывании частиц взвеси и адсорбированных НПАВ на поверхность вследствие действия подъемной силы мельчайших пузырьков воздуха.

В России широко используются флотационные установки ФЛ-3 и ФЛ-4, а также их усовершенствованные варианты ФЛ-3А и ФЛ-4А [38]. Вместе с тем, практическая реализация пенообразования также может осуществляться за счет модернизации существующих на предприятии шламонакопителей с организацией барботирования сточных вод сжатым воздухом и удаления пены (шлама) с поверхности воды, либо за счет введения воздуха механическим путем с помощью импеллерных мешалок.

Флотация за счет продувания воздуха через сточную воду имеет свои преимущества, заключающиеся в простоте конструктивного оформления, фактическом отсутствии капитальных затрат и малых эксплуатационных затратах. Качество очистки сточных вод будет зависеть от создания оптимальных физико-химических условий [38, 39]. Поэтому в каждом конкретном случае необходима принципиальная отработка режимов пенообразования. Предварительная флотация позволит подготовить стоки для их дальнейшей биологической очистки.

Таким образом, представленный анализ существующих способов очистки сточных вод производств нитратцеллюлозных энергетических материалов раскрыл наметившуюся положительную тенденцию к переходу на более эффективные технологические схемы очистки за счет модернизации имеющихся очистных сооружений для создания замкнутых водооборотных систем.

Качественный состав очищенных вод, представленный в таблице, еще раз подтверждает необходимость внедрения биологического метода очистки отработанных сточных вод. Тогда окончательную их доочистку достаточно эффективно можно будет осуществлять на микрофильтрах и в фильтрах с зернистой загрузкой при скоростях фильтрования воды: через микрофильтр – 15-20 м/ч; через зернистый фильтр – 6-8 м/ч [34].

После фильтрации сточные воды могут быть подвергнуты обеззараживанию для подавления биохимических обрастаний в системах оборотного водоснабжения. При этом обработка стоков может быть произведена озоноздушным смесью с удельным расходом озона 18 мг/дм³ [13]. Следует отметить, что использование метода озонирования также позволяет разрушить такие ингредиенты в производственных сточных водах как динитротолуол, дифениламин, дибутилфталат. При этом время контакта должно составить порядка 60 минут, а концентрация озона в очищаемой воде – 10 мг/ дм³ [13].

Таблица. Изменение концентрации ингредиентов в воде при очистке на биологических очистных сооружениях [13]

Ингредиенты	Средняя (годовая) концентрация в воде, мг/дм ³		Степень уменьшения концентрации в воде
	вход на БОС	выход из БОС	
Взвешенные вещества	542.0	23.3	23.2
ХПК	225.8	24.8	9.1
БПК _п	84.3	10.0	8.4
Азот аммонийный	11.0	0.85	12.9
Нефтепродукты	1.59	0.25	6.3
Фенол	1.1	–	

Вместе с тем, интенсификация работы действующих локальных очистных сооружений производств нитратцеллюлозных энергетических материалов обеспечивает не только повышение степени очистки воды, но и отражается на увеличении количества отходов процесса водоочистки: осадков сточных вод и избыточного активного ила.

Представленная на рисунке принципиальная схема учитывает выше изложенные аспекты очистки сточных вод предприятий по производству нитратцеллюлозных энергетических материалов. В ней основной акцент делается на механические, физико-химические и химические методы, позволяющие подготовить сточные воды за счет создания благоприятных условий для жизнедеятельности биоценоза активного ила. Биологическим методам отводится заключительный этап, на котором происходит окончательная деструкция органических веществ и полная их минерализация, в результате чего многократно снижается концентрация большинства вредных веществ в сточных водах.

Следовательно, при выборе направления дальнейшей модернизации локальных очистных сооружений действующих производств нитратцеллюлозных энергетических материалов способ доочистки сточных вод должен быть обусловлен технической простотой решения, экономичностью, возможностью реализации в промышленных условиях и целесообразностью повторного использования очищенной воды и уловленного продукта.

Поэтому только комплексное решение, предусматривающее поэтапную локальную физико-химическую подготовку сточных вод, их дальнейшую биологическую очистку с возможностью тонкой доочистки и повторное использование, а также утилизацию накапливающихся отходов, обеспечит максимальное сокращение негативного воздействия предприятий по производству нитратцеллюлозных энергетических материалов на окружающую среду.

Заключение

Сложившаяся обстановка на предприятиях по производству нитратцеллюлозных энергетических материалов требует принципиально нового подхода к вопросам интенсификации существующих технологий очистки производственных сточных вод, поскольку от него зависит не только экологическая ситуация в регионе, но и, в конечном счете, безопасность жизнедеятельности населения и здоровье будущих поколений. Для решения данной проблемы необходим комплексный подход, позволяющий провести современную модернизацию очистных сооружений предприятий отрасли с учетом уже действующих технологий и оборудования и разработать крупномасштабную переработку образующихся отходов процесса водоочистки с последующей ликвидацией потенциально опасных прудов-накопителей.

Литература

- [1] Ильинская О.Н. Микробная деструкция синтетических эфиров целлюлозы на примере нитратов целлюлоз: Автореф. дис. канд. биол. наук. *Пушино: Институт биохимии и физиологии микроорганизмов АН СССР. 1987.* 15с.
- [2] Павленко В.В., Путинцева П.А. Определение токсичности и мутагенности промышленных стоков сульфат-целлюлозного производства на генетических моделях. *Исследования по генетике. 1978.* №8. С.62-70.
- [3] Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М. и др. Водоотведение и очистка сточных вод. *М.: Стройиздат. 1996.* 591с.
- [4] Кривенко И.В., Наместников В.В., Сопин В.Ф. Современная технология очистки сточных вод производства нитратов целлюлозы. Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение: материалы докладов научно-технической конференции. *Владимир: Полицел. 2007.* С.253-255.
- [5] Пааль Л.Л., Кару Я.Я., Мельдер Х.А. и др. Справочник по очистке природных и сточных вод. *М.: Высшая школа. 1994.* 336с.
- [6] Гиндич В.И. Производство нитратов целлюлозы и регенерации кислот. *Казань: Технология пироксилиновых порохов. 1995.* Т.1. 554с.
- [7] Соколов В.И. Центрифугирование. *М.: Химия. 1976.* 408с.
- [8] Шкоропад Д.Е., Новиков О.П. Центрифуги и сепараторы для химических производств. *М.: Химия. 1987.* 256с.
- [9] Виноградова М.Г., Плюшкин С.А., Романков П.Г. Определение разделяемости дисперсно-неустойчивых систем при их центрифугировании. *Журнал прикладной химии. 1973.* Т.46. №8. С.1729-1734.
- [10] Светлов С.А. Исследование процесса центробежной очистки сточных вод в производстве нитратов целлюлозы. Современные проблемы специальной технической химии: материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. *Казань: КГТУ. 2006.* С.302-307.
- [11] Хахимов Ф.М., Сопин В.Ф., Наместников В.В., Хацринов А.И., Кривенко И.В. и др. Новые гидроциклонные аппараты в технологии изготовления нитратов целлюлозы. *Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. 2009.* № 1. С.87-88.
- [12] Михайлов Ю.М., Хахимов М.Ф., Наместников В.В., Кривенко И.В. и др. Безловушечные технологии очистки сточных вод в производстве нитратов целлюлозы. *Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. 2009.* №1. С.88-90.
- [13] Забелин Л.В., Гафиятуллин Р.В., Кузьмицкий Г.Э. Защита окружающей среды в производстве порохов и твердых ракетных топлив. *М.: Недра-Бизнесцентр. 2002.* 174с.
- [14] Наместников В.В., Кривенко И.В., Мухутдинова Г.М. и др. К вопросам модернизации технологий изготовления нитратов целлюлозы. *Энергетические конденсированные системы: материалы IV Всероссийской конференции. Москва-Черноголовка. 2008.* С.142.
- [15] Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. *Л.: Химия. 1987.* 208с.
- [16] Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. *М.: Стройиздат. 1975.* 191с.
- [17] Баран А.А., Тесленко А.Я. Флокулянты в биотехнологии. *Л.: Химия. 1990.* 144с.
- [18] Онищенко А.В. Технологическая эффективность полиэлектролитной обработки целлюлозных и нитратцеллюлозных дисперсных систем: Дис. канд. техн. наук. *Казань: КХТИ. 1988.* 182с.
- [19] Хузеев М.В., Онищенко А.В., Нигматуллин И.Г., Косточко А.В. Способ улавливания волокон из оборотных и сточных вод производства нитратов целлюлоз. Заявка 3165046 от 11.03.1987. *Б.И. Авт.св. 275750 (СССР). 1987.*
- [20] Нигматуллин И.Г., Косточко А.В., Хузеев М.В., Онищенко А.В. Способ улавливания волокон из оборотных и сточных вод производства нитратов целлюлоз. Заявка 3151165 от 17.09.1986. *Б.И. Авт.св. 259198 (СССР). 1986.*
- [21] Онищенко А.В., Кузьмин А.А., Старостин В.Н. и др. Влияние флокулянтов на электрокинетические и седиментационные свойства водных суспензий нитратов целлюлоз. *Химия и технология воды. 1996.* Т.18. №4. С.352-355.
- [22] Кривенко И.В., Наместников В.В., Сопин В.Ф. и др. Решение проблем водоотведения при предварительном гидролизе целлюлозного сырья перед этерификацией. Электромеханические и внутрикамерные процессы в энергетических установках, струйная акустика и диагностика, приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий: материалы XIX

- Всероссийской межвузовской научно-технической конференции. *Казань: КВАКУ. 2007.* Ч.2. С.232-234.
- [23] Крейги Ф. Стабилизация нитратов целлюлозы. *Chem. Prumysl. 1960.* Vol.10. No.3. P.123-126.
- [24] Михайлов Ю.М., Куцак В.С., Яруллин Р.Н., Гиниятов Х.З. Экологические аспекты химической переработки целлюлозы. *Химическая промышленность сегодня. 2007.* №6. С.22-24.
- [25] Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. *Л.: Наука. 1970.* 440с.
- [26] Ильинская О.Н., Захарова Н.Г., Черепнева И.Е. и др. Микрофлора сточных вод производства нитратов целлюлозы. *Микробиология. 1987.* Т.56. Вып.6. С.1033-1034.
- [27] Ильинская О.Н. Нитраты целлюлоз как субстрат для целлюлолитических микромицетов. *Казань: КГУ. 1986.* 17с.
- [28] Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М. и др. Водоотводящие системы промышленных предприятий. *М.: Стройиздат.1990.* 511с.
- [29] H.I. Hueck, van der E.H. Plas. The microbiological deterioration of porous building materials. *Intern. Biodeterior. Buil. 1968.* Vol.4. P.11-28.
- [30] H.I. Hueck. Criteria for the asesment of biodegradability of polymers. *Intern. Biodeterior. Buil. 1974.* Vol.5. No.2. P.63-66.
- [31] T.M. Wendt, A.M. Kaplan. Achemikal–biological treatment process for cellulose nitrate disposal. *J. Water Pollut. Contr. Fed. 1976.* Vol.48. P.660-668.
- [32] Наумова Р.П., Малышев Ю.Н., Лисин Г.Р. и др. Способ подготовки сточных вод для биологической очистки активным илом. Заявка 278773/23-26 от 23.04.1981. *Б.И. Авт.св. 1017687 (СССР). 1981.*
- [33] T.M. Wendt, A.M. Kaplan. Treating waste water containing cellulose nitrate particles. *U.S. Pat.* No 3.939.068. **1976.**
- [34] Сопин В.В., Енейкина Т.А., Староверов А.А., Хацринов А.И. Оборудование производства сферических порохов. *Казань: КГТУ. 2007.* 196с.
- [35] Лукиных Н.А., Липман В.Л., Ковалева З.П. Влияние синтетических ПАВ на очистку сточных вод. *М.: МКХ РСФСР. 1956.* 107с.
- [36] Лукиных Н.А. Очистка сточных вод, содержащих синтетические ПАВ. *М.: Изд-во лит. по строит. 1972.* 95с.
- [37] Пушкарев В.В., Трофимов Д.И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ. *М.: Химия. 1975.* 144с.
- [38] Мациев А.И. Применение флотации для очистки сточных вод. *Киев: Будивельник. 1965.* 59с.
- [39] Кузькин С.Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. *М.: Недра. 1971.* 136с.