

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Барсов В. В. Об оптимальных условиях роспуска отходов влагопрочной бумаги.— В кн.: Химия и технология бумаги: Сб. науч. тр. Л., 1975, вып. 5, с. 31—35.
- [2]. Барсов В. В., Башкатова Л. Е. Об особенностях переработки отходов влагопрочной бумаги.— В кн.: Химия и технология бумаги: Сб. науч. тр. Л., 1977, вып. 5, с. 35—41. [3]. Варенцов П. Н., Сушкова Н. Д. Основные проблемы использования синтетических латексов как проклеивающих веществ.— В кн.: Бумага, картон. Вопросы технологии и автоматизации процессов: Сб. науч. тр. М., 1975, вып. 68, с. 69—74. [4]. Воюцкий С. С., Панич Р. М. Практикум по коллоидной химии и электронной микробиологии.— М.: Химия, 1974, с. 196—199. [5]. Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии.— М.: Химия, 1979, с. 218—222. [6]. Использование латексов в производстве бумаги для гофрирования/ Л. И. Юшкова, В. А. Карелкина, О. Г. Киселева, Л. А. Казьмина.— Бум. пром-сть, 1978, № 11, с. 23. [7]. Колесников В. Л. Каучуковые латексы как проклеивающие агенты бумаги и картона.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1977, № 6, с. 116—120. [8]. Колесников В. Л., Гридюшко Г. С. Применение пиролитической ГЖХ для количественного определения содержания каучука в технологических потоках при производстве картона с латексной проклейкой.— В кн.: Хроматографический анализ в химии древесины. Рига: Зинатне, 1975, с. 328—335. [9]. Руководящий технический материал/ Аппараты вертикальные с механическими перемешивающими устройствами/ Метод расчета РТМ 26-01-90-76.— М.: Изд-во стандартов, 1983.— 163 с. [10]. Bogowiecki S. Rozwotkowanie i wykorzystanie brakov podmaszynowych. Cz. II.— Prz. pap., 1981, 37, N 3, s. 90—92. [11]. Harry G., Thirkettle. Broke handling.— Paper, 1974, Rev., p. 125—136. [12]. Harry G., Thirkettle. Handling and processing paper machine brokes and white water.— Paper Trade J., 1963, 147, N 1, p. 24—30. [13]. Strazalko Krzysztof. Rozwotkowanie braku podmaszynowego.— Prz. pap., 1971, 24, N 10, s. 337—341. [14]. Witting Carl E., Yocum Thurston L. The best way for pulping broke.— Pulp. and Paper, 1968, 42, N 19, p. 21—25.

Поступила 6 августа 1984 г.

УДК 628.356.004.14 : 541.183.105

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ПИРОЛИЗОВАННОГО АКТИВНОГО ИЛА

Н. И. БОГДАНОВИЧ, Л. Н. КУЗНЕЦОВА

Архангельский лесотехнический институт

Ранее проведенные экспериментальные исследования [1—8] подтвердили целесообразность продолжения опытных работ по пиролизу активного ила с целью его утилизации и получения органоминеральных сорбентов, пригодных для глубокой очистки от органических загрязнений сточных вод предприятий химической переработки древесины. Практическая реализация пиролитических методов позволяет трансформировать активный ил из продукта-отхода водоочистки в продукт для очистки [9]. Учитывая масштабы накопления осадков, содержащих активный ил (более 800 тыс. т сухих веществ по целлюлозно-бумажной промышленности ежегодно), а также сложность и изменчивость их состава, применение пиролитических методов — приемлемое решение проблемы, в первую очередь, по своей универсальности. Наряду со стерилизацией отхода и выработкой энергии, пиролиз позволяет расширить номенклатуру выпускаемой и остро необходимой продукции. В данном случае речь идет о расширении сырьевой базы, что актуально в период исчерпания многих видов сырья, особенно углеродного.

Цель настоящего экспериментального исследования — изучить совместное влияние условий пиролиза (температуры и продолжительности), а также влажности исходного ила на сорбционные и другие свойства получаемого продукта.

В условиях имеющейся информации о значительной искривленности поверхности отклика и возможной корреляции выбранных факторов между собой серия опытов по

наработке образцов пиролизованного активного ила (ПАИ) была заранее спланирована с использованием центрального композиционного ротатбельного равномерного плана второго порядка. Наряду с высокой избирательностью данного плана при наличии значимой кривизны исследуемого пространства, он позволяет, как известно, и минимизировать дисперсию при движении от центра к сфере, ограничивающей область экспериментирования [10]. Регрессионные и дисперсионные расчеты выполняли в соответствии с методикой, изложенной в работе [5]. Нарботку образцов ПАИ, их анализ и испытание в качестве сорбентов для очистки сточных вод проводили в соответствии с методикой, описанной в [3].

Уровни факторов и интервалы их варьирования, определяющие условия экспериментирования, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Фактор	Кодированное обозначение фактора	Интервал варьирования	Уровень фактора				
			-α	-	0	+	+α
Температура пиролиза, °С	X ₁	50	816	850	900	950	984
Продолжительность пиролиза, мин	X ₂	20	16	30	50	70	84
Влажность исходного ила, %	X ₃	6,8	3,3	7,8	14,6	20,8	25,9

Как видно из данных табл. 1, температуру пиролиза мы варьировали на пяти уровнях в пределах 816—984 °С, продолжительность процесса — от 16 до 84 мин, исходная влажность принимала значения от 3,3 до 25,8 %.

Таблица 2

Номер по порядку	Уровень фактора			Выход ПАИ, % (Y ₁)	Сорбционная активность по I ₂ , % (Y ₂)	Результаты очистки БОСВ			Результаты очистки УЧВ			
	X ₁	X ₂	X ₃			рН	Снижение ХПК		Снижение ХПК		Снижение БПК ₅ , % (Y ₅)	
							% (Y ₃)	мг О/г	% (Y ₄)	мг О/г		
1	—	—	—	54,3	54,9	11,4	32,3	86,2	21,9	52,8	25,4	
2	+	—	—	49,2	86,9	11,8	39,7	105,8	25,0	60,4	33,4	
3	—	+	—	51,1	70,6	11,3	29,4	78,4	21,9	52,8	35,1	
4	+	+	—	49,0	83,7	11,6	38,2	101,8	25,0	60,4	35,1	
5	—	—	+	53,2	57,4	11,1	20,6	54,8	25,0	60,4	32,1	
6	+	—	+	52,0	78,0	11,7	39,7	105,8	28,1	68,0	36,8	
7	—	+	+	51,5	63,3	11,2	26,5	70,6	21,9	52,8	39,4	
8	+	+	+	48,8	86,1	11,8	38,2	101,8	31,3	75,6	44,4	
9	-α	0	0	56,7	39,3	10,6	11,8	31,4	27,0	65,2	31,8	
10	+α	0	0	48,8	86,6	11,5	35,3	94,0	21,9	52,8	30,8	
11	0	-α	0	52,6	69,1	11,2	29,4	78,4	15,7	38,0	24,5	
12	0	+α	0	49,3	85,1	11,8	35,3	94,0	25,0	60,4	27,2	
13	0	0	-α	50,1	84,2	12,0	50,0	133,2	31,3	75,6	36,4	
14	0	0	+α	49,0	87,3	12,1	50,0	133,2	32,8	79,2	25,8	
15	0	0	0	50,0	83,1	11,9	47,0	125,4	37,6	90,8	35,1	
16	0	0	0	49,9	83,8	12,0	48,5	129,4	37,6	90,8	34,8	
17	0	0	0	49,9	82,7	12,1	47,0	125,4	35,9	86,8	35,1	
18	0	0	0	49,4	86,1	12,1	47,0	125,4	35,9	86,8	33,8	
19	0	0	0	49,4	83,5	12,0	50,0	133,2	37,6	90,8	35,1	
20	0	0	0	49,4	86,3	12,1	48,5	129,4	37,6	90,8	33,8	
ОУ-А					86,0		9,1	44,1	117,6	35,9	86,8	30,0
ОУ-А + Са(ОН) ₂					84,0		11,8	58,8	156,8	53,1	128,4	35,7
Са(ОН) ₂					—		11,8	8,8	—	6,3	—	7,7

Примечание. Дозировка ПАИ при обработке БОСВ — 5 г/л; при обработке стока УЧВ — 2,5 г/л.

Матрица планирования и основные результаты исследования представлены в табл. 2. Для оценки свойств полученных образцов ПАИ в этой таблице приведены также данные, характеризующие результаты обработки ими биологически очищенных сточных вод (БОСВ) и стока условно чистых вод (УЧВ) Архангельского ЦБК.

Из данных табл. 2 вытекает следующее. Во-первых, для всех образцов сорбционная активность по йоду I_2 оказалась весьма высокой — выше 50 %. Однако она может быть обусловлена и хемосорбцией, что специально мы не исследовали. Во-вторых, по количеству снимаемого ХПК и БПК₅ многие образцы ПАИ превосходят соответствующий показатель образца сравнения. Однако с учетом предварительного известкования осветляющий активный уголь ОУ-А оказался более эффективным при сорбции и ХПК на обоих стоках и БПК₅ на стоке УЧВ. Отмеченная особенность свидетельствует о значимом вкладе известки, содержащейся в образцах ПАИ, на извлечение ими загрязнений из сточных вод.

К негативным показателям процесса водоочистки следует отнести высокие показатели щелочности и рН после обработки, а также степень минерализации воды, достигающую 50 % и более относительно содержания минеральных солей в исходной воде.

Характер математических связей между свойствами ПАИ и условиями их получения представлен в виде уравнений регрессии второго порядка со значимыми коэффициентами

$$Y_1 = 49,8 - 1,8X_1 - 1,1X_2 + 0,3X_1X_2 + 0,4X_1X_3 - 0,3X_2X_3 + 1,0X_1 + 0,4X_2^2; \quad (1)$$

$$Y_2 = 84,5 + 12,3X_1 + 3,9X_2 - 2,1X_1X_2 - 8,1X_1^2 - 3,1X_2^2; \quad (2)$$

$$Y_3 = 48,0 + 6,3X_1 + 0,7X_2 - 1,1X_3 + 1,8X_1X_3 + 0,4X_2X_3 - 9,0X_1^2 - 5,9X_2^2; \quad (3)$$

$$Y_4 = 37,0 + 3,3X_1 + 1,2X_2 + 1,1X_3 + 0,8X_1X_2 + 0,8X_1X_3 - 7,3X_1^2 - 5,13X_2^2 - 1,0X_3^2; \quad (4)$$

$$Y_5 = 34,5 + 1,2X_1 + 2,3X_2 + 0,5X_3 - 1,1X_1X_2 - 1,9X_2^2. \quad (5)$$

Проверка приведенных уравнений на адекватность показала их высокие интерполяционные свойства при 5 %-ном уровне значимости.

В уравнениях (1)—(5) значения X_1 , X_2 и X_3 приведены в кодированных переменных (табл. 2). Как видно из этих уравнений, исходная влажность активного ила слабо влияет на выход и свойства ПАИ. Некоторые действия влажности проявляются лишь на сорбции ХПК и БПК полученными образцами. Причем при очистке стока УЧВ по показателю ХПК это действие проходит через оптимум, а по показателю БПК — положительно во всем диапазоне изменения переменной. При извлечении органических загрязнений из БОСВ действие влажности, наоборот, слабо отрицательно. Значит, при быстром нагреве в процессе пиролиза изменение влажности от 3 до 20 % не будет существенно изменять свойства ПАИ, что важно в практическом отношении.

Температура влияет на все выходные параметры. Лишь при очистке стока УЧВ по показателю БПК более сильное действие оказывает продолжительность пиролиза. На рис. 1 представлена графическая интерпретация уравнений (1) и (2), на рис. 2 — уравнений (3)—(5) по основным факторам варьирования при фиксированной влажности на нулевом уровне ($W = 14,6$ %).

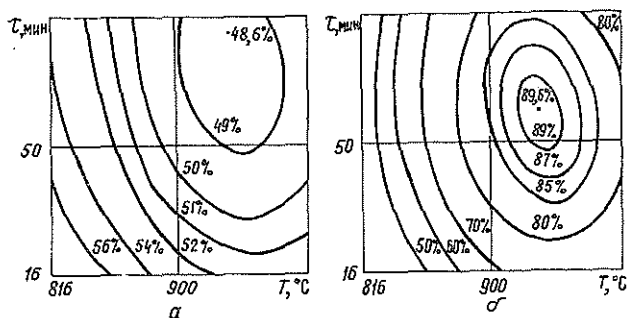


Рис. 1. Кривые равновероятного выхода (а) и сорбционной активности образцов ПАИ по йоду (б) в зависимости от температуры и продолжительности пиролиза.

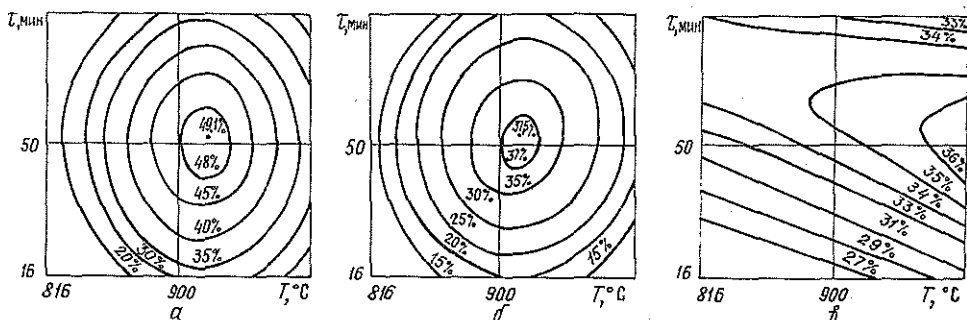


Рис. 2. Кривые равновероятного снижения ХПК БОСВ (а), ХПК УЧВ (б) и БПК УЧВ (в) образцами ПАИ, полученными при различных температуре и продолжительности пиролиза.

Из рис. 1 следует, что сорбционная активность образцов ПАИ по йоду находится в прямолинейной зависимости от выхода. С другой стороны, по сорбции йода можно косвенно судить о способности ПАИ извлекать загрязнения, характеризуемые показателем ХПК [7, 9], а значит и этот показатель ПАИ почти однозначно определяется выходом (рис. 2).

Почти все выходные параметры, характеризующие свойства ПАИ, имеют строго эллиптическую зависимость от независимых переменных с центром в области экспериментирования. В отношении сорбционных свойств полученных образцов это не оказалось неожиданным, а в отношении их выхода необходимо сделать некоторые ограничения. Так, при продолжительности пиролиза свыше 80 мин и температуре свыше 940 °С выход не должен возрастать, как следует из рис. 1, а, а должен оставаться постоянным.

Оптимальный режим пиролиза при наработке образцов для сорбции ХПК находится в пределах 910—920 °С при продолжительности около 50 мин. Однако изменения условий пиролиза, например увеличение размера установки, приведут к необходимости коррекции полученных данных. По нашему мнению, коррекция заключается в определении продолжительности прогрева частичек активного ила, которая, в свою очередь, зависит лишь от способа и интенсивности подвода тепла к пиролизуемому материалу.

Оптимальные условия пиролиза в отношении сорбции БПК полученными образцами находятся вне рамок эксперимента. Поверхность отклика, которую следует характеризовать как возрастающее возвышение, и сечение этой поверхности при влажности 14,6 % (рис. 2, в) вообще не дают оснований полагать о наличии таких условий. Поэтому следует прибегнуть к компромиссному методу ограничений данной функции, накладываемых другими параметрами и границами исследования. С учетом ограничений на независимые переменные можно и в данном случае признать, что область пиролиза, оптимальная для сорбции ХПК, может являться и условно-оптимальной для сорбции БПК.

Таким образом, нами получены математические модели в виде уравнений регрессии второго порядка, связывающие сорбционные свойства образцов ПАИ (в отношении органических загрязнений сточных вод) с условиями их получения. Определены условно-оптимальные условия пиролиза активного ила (температура 900—920 °С, продолжительность 50—60 мин) при ориентации на очистку сточных вод от органических загрязнений. Влажность исходного ила в пределах до 20,8 % не оказывает существенного влияния на свойства ПАИ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 637432 (СССР). Способ нейтрализации гидролизатов растительного сырья и сульфитных щелоков/ Е. Д. Гельфанд, П. А. Кривулин, Н. И. Богданович и др.—Опубл. в Б. И., 1978, № 46. [2]. А. с. 686994 (СССР). Сорбент для доочистки биологически очищенных сточных вод целлюлозно-бумажного производства/ Н. И. Богданович, Е. Д. Гельфанд, Л. Н. Кузнецова, Ю. И. Черноусов.—Опубл. в Б. И., 1979, № 35. [3]. А. с. 785233 (СССР). Способ переработки активного ила на сорбент/ Н. И. Богданович, Е. Д. Гельфанд, Л. Н. Кузнецова, Ю. И. Черноусов.—Опубл. в Б. И., 1980, № 45. [4]. Богданович Н. И. Окислительный пиролиз минерализованных осадков сточных вод как альтернатива сжиганию.— В кн.: Безотходные технологические процессы химической переработки древесины и охрана окружающей среды: Тез. докл. Всесоюз. конф. Рига: Зинатне, 1981, с. 44—50. [5]. Богданович Н. И. Расчеты в планировании эксперимента.— Л.: Изд-во ЛТА, 1978.— 80 с. [6]. Богданович Н. И., Кузнецова Л. Н., Гельфанд Е. Д. К вопросу о пиролизе осадков сточных вод целлюлозно-бумажных и лесохимических предприятий.— В кн.: Термическая переработка древесины и ее компонентов: Тез. докл. Всесоюз. конф. Красноярск, 1979. [7]. Богданович Н. И., Кузнецова Л. Н., Гельфанд Е. Д. Пиролизированный активный ил и его использование для очистки сточных вод ЦБП от органических загрязнений.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1985, № 2, с. 75—79. [8]. Переработка осадков сточных вод ЦБП методами пиролиза — альтернатива сжиганию/ Н. И. Богданович, Л. Н. Кузнецова, Ю. И. Черноусов и др.— В кн.: Комплексное использование отходов целлюлозно-бумажной промышленности: Тез. докл. Всесоюз. совещ. Архангельск, 1979. [9]. Применение пиролизованного активного ила для очистки стоков ЦБП/ Н. И. Богданович, Е. Д. Гельфанд, Л. Н. Кузнецова и др.— В кн.: Безотходные технологические процессы химической переработки древесины и охрана окружающей среды: Тез. докл. Всесоюз. конф. Рига: Зинатне, 1981, с. 103—109. [10]. Рузинов Л. П., Слободчикова Р. И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии.— М.: Химия, 1980.— 63 с.

Поступила 10 апреля 1985 г.