

УДК 631.571 : 665.5

## НЕФТЕЕМКОСТЬ И ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ КОРЫ СОСНЫ И ПИХТЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЕЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОЕМОВ ОТ РАЗЛИВОВ НЕФТИ

Т. М. ИВКИНА, Э. Д. ЛЕВИН

Сибирский технологический институт

Ранее [1] нами показано, что измельченная кора лиственницы вполне пригодна для использования ее в качестве сорбента разливов нефти. Однако в производственных условиях при массовой окорке древесины сортировка коры по видам затруднена. В связи с этим необходимо изучить нефтеемкость коры сосны и пихты с целью получения сорбента нефти на основе произвольной смеси коры различных хвойных пород.

Эксперимент проводили по описанной ранее методике [1] в соответствии с планом В<sub>3</sub> [3]. Переменные факторы: влажность исходной коры, пределы изменения которой составили 10...40 %; крупность частиц коры, изменяющаяся от фракции с размером частиц 0...0,5 мм до фракции 2,5...3,00 мм; соотношение нефть — кора в пределах от 1 до 4 г нефти на 1 г коры. Верхний уровень факторов составлял максимальное значение выбранных интервалов, нижний — минимальное.

Основной параметр оптимизации — нефтеемкость коры (г нефти/г коры). В качестве второстепенных приняты влажность и теплотворная способность насыщенной нефтью коры. Это обусловлено необходимостью утилизации полученной смеси нефть — кора. Нефть и кора — высокоэнергетические компоненты, поэтому их смесь можно рассматривать как бытовое топливо, содержащее определенную долю влаги.

Влажность образцов коры, пропитанных нефтью, определяли по методу Дина — Старка [4], а теплотворную способность — по формуле [5]:

$$Q_{\text{н}}^{\text{р}} = Q_{\text{в}}^{\text{р}} - 6 [9 (H_{\text{к}} + H_{\text{н}}) + W_{\text{р}}] 4,19,$$

где  $Q_{\text{н}}^{\text{р}}$  — реальное количество тепла, выделившегося при сгорании 1 кг топлива, кДж/кг;

$Q_{\text{в}}^{\text{р}}$  — максимальное количество тепла, выделившегося при сгорании 1 кг абс. сухого топлива, кДж/кг.

Член уравнения, заключенный в квадратные скобки, выражает потери тепла, обусловленные энергетическими затратами на испарение влаги, содержащейся в топливе  $W_{\text{р}}$  и образовавшейся при сгорании водорода, входящего в состав коры  $H_{\text{к}}$  и нефти  $H_{\text{н}}$ .

$$Q_{\text{в}}^{\text{р}} = m_{\text{к}} Q_{\text{к}} + m_{\text{н}} Q_{\text{н}}$$

Здесь  $m_{\text{к}}$ ,  $m_{\text{н}}$  — массовые доли коры и нефти в топливе, кг;  
 $Q_{\text{к}}$ ,  $Q_{\text{н}}$  — теплотворная способность коры и нефти, кДж/кг.

Теплотворную способность коры рассчитывали по формуле Д. И. Менделеева, исходя из элементного состава, который устанавливали с помощью СНН-анализатора (табл. 1).

$$Q_{\text{к}} = [300\text{H} + 81\text{C} - 26(\text{O} - \text{S})] 4,19,$$

где H, C, O, S — процентное содержание соответствующих элементов в коре.

Теплотворная способность нефти, определенная по калориметрической бомбе, составляет 41 869 кДж/кг.

Таблица 1

Кора	Элементный состав, %				Теплотворная способность, кДж/кг
	Н	С	О	N	
Сосны	51,20	6,00	42,20	0,6	20 305
Пихты	51,08	6,03	42,29	0,6	20 293

Таблица 2

Матрица планирования и результаты реализации эксперимента

Номер опыта	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>11</sub>	Y <sub>12</sub>	Y <sub>21</sub>	Y <sub>22</sub>	Y <sub>31</sub>	Y <sub>32</sub>
1	1	1	1	0,87	0,85	31,59	34,91	18 356,5	17 559,0
2	-1	1	1	1,22	1,05	13,60	15,02	25 561,4	24 601,3
3	1	-1	1	2,41	1,74	20,07	22,14	25 961,0	24 289,9
4	-1	-1	1	2,68	2,22	5,95	9,03	31 557,8	29 814,5
5	1	1	-1	0,68	0,74	39,85	38,61	15 042,4	15 989,2
6	-1	1	-1	1,00	1,00	23,55	26,52	21 566,9	20 753,6
7	1	-1	-1	0,95	1,00	45,55	50,58	13 956,4	13 135,7
8	-1	-1	-1	1,00	1,00	44,12	48,51	14 692,3	13 791,0
9	1	0	0	1,28	1,37	21,01	28,96	23 279,8	21 114,7
10	-1	0	0	1,91	1,69	15,74	14,38	26 724,5	26 842,4
11	0	1	0	1,18	0,99	17,76	21,26	24 031,2	22 380,0
12	0	-1	0	2,27	2,03	12,06	12,14	28 706,1	28 359,5
13	0	0	1	1,89	1,56	12,99	18,57	27 632,0	25 091,6
14	0	0	-1	1,00	1,00	30,23	40,23	19 358,8	16 422,6

По результатам реализации эксперимента (табл. 2) рассчитаны три группы уравнений. Первая отражает зависимость нефтеемкости коры от выбранных параметров.

$$Y_{11}^* = 1,705 - 0,161X_1 - 0,436X_2 + 0,444X_3 - 0,113X_1^2 - 0,019X_2^2 - 0,26X_3^2 - 0,044X_1X_2 - 0,341X_2X_3; \quad (1)$$

$$Y_{12} = 1,56 - 0,126X_1 - 0,336X_2 + 0,268X_3 - 0,03X_1^2 - 0,05X_2^2 - 0,28X_3^2 - 0,225X_2X_3 - 0,053X_1X_3. \quad (2)$$

Проверка значимости коэффициентов уравнений по методу В. В. Налимова [2] показала, что в каждом уравнении незначимым оказался один из коэффициентов парных взаимодействий. После исключения этих коэффициентов уравнения принимают вид (1), (2).

Сравнение табличного критерия Фишера с расчетным при 5 %-ном уровне значимости свидетельствует о том, что полученные уравнения неадекватны:

$$F_{ад11} = 9,82; \quad F_{ад12} = 11,77; \quad F_{0,05}(5; 14) = 2,96.$$

Неадекватность уравнений можно объяснить низким значением дисперсии среднего значения параметра оптимизации  $S^2\{Y\}$  ввиду высокой сходимости параллельных опытов.

Оценка статистической значимости коэффициентов эффективности моделей дала положительный результат. Расчетные значения коэффициентов эффективности значительно превышают табличные

$$F_{эф11} = 19,46; \quad F_{эф12} = 8,78; \quad F_{0,05}(13; 5) = 4,64.$$

\* Здесь и далее первая цифра индекса уравнения указывает на тип уравнения; вторая — на вид коры: 1 — сосна; 2 — пихта.

Следовательно, такую неадекватность по методу Фишера можно признать формальной и в дальнейшем использовать эти уравнения для практических расчетов.

Закономерности изменения влажности образцов коры, пропитанной нефтью, отражены в следующих уравнениях:

$$Y_{21} = 13,43 + 5,5X_1 - 9,91X_3 + 4,95X_1^2 + 1,48X_2^2 + 8,18X_3^2 + \\ + 2,34X_1X_2 + 5,68X_2X_3 + 1,8X_1X_3; \quad (3)$$

$$Y_{22} = 18,55 + 6,17X_1 - 10,48X_3 + 3,12X_1^2 - 1,85X_2^2 + 10,85X_3^2 + \\ + 2,1X_1X_2 + 6,59X_2X_3 + 2,36X_1X_3. \quad (4)$$

Здесь незначимыми оказались линейные коэффициенты при  $X_2$ . Основные статистические критерии уравнений соответственно равны:

$$F_{ал21} = 4,66; \quad F_{ал22} = 7,23; \quad F_{0,05}(5; 14) = 2,96;$$

$$F_{эф21} = 12,6; \quad F_{эф22} = 10,46; \quad F_{0,05}(13; 5) = 4,46.$$

Разработанный метод ликвидации нефтяных разливов предусматривает немедленное удаление продуктов взаимодействия коры и нефти из воды. Следовательно, при кратковременном нахождении насыщенной нефтью коры на поверхности воды влажность полученного топлива определяется прежде всего объемом поглощенной нефти и влажностью исходной коры. Подобное явление объясняется тем, что каждая частичка коры, пропитанная нефтью, изолирована от непосредственного контакта с водой, поэтому в данном случае размеры частиц, а значит и удельная поверхность коры не играют существенной роли. Полученные математические зависимости подтверждают эту особенность изучаемого процесса.

В уравнениях, позволяющих оценить теплотворную способность исследуемого топлива, также соблюдаются отмеченные ранее закономерности:

$$Y_{31} = 27014,7 - 2350,7X_1 - 1031,5X_2 + 4445,2X_3 - 2012,5X_1^2 - \\ - 646X_2^2 - 3519X_3^2 - 924,6X_1X_2 - 2695,2X_2X_3 - 692,6X_1X_3; \quad (5)$$

$$Y_{32} = 25054,3 - 2371,4X_1 - 810,8X_2 + 4127,4X_3 - 1075,7X_1^2 - \\ - 315,4X_2^2 - 4302,2X_3^2 - 703,4X_1X_2 - 2720X_2X_3 - 893X_1X_3. \quad (6)$$

При значимости всех коэффициентов уравнений величины расчетных критериев Фишера превышают табличные.

$$F_{ал31} = 12,5; \quad F_{ал32} = 15,0; \quad F_{0,05}(4; 14) = 3,1.$$

Однако эффективность моделей сохраняется высокой

$$F_{эф31} = 15,06; \quad F_{эф32} = 8,71; \quad F_{0,05}(13; 4) = 5,88.$$

Интерпретация полученных уравнений позволяет сделать вывод о том, что наибольшее влияние на величину теплотворной способности суммарного топлива оказывает третий фактор, поскольку он определяет условия сорбции, а следовательно, и объем поглощенной корой нефти.

Значимыми оказались коэффициенты, определяющие влияние крупности коры. Формально теплотворная способность не зависит от крупности коры, однако степень измельчения сырья определяет объем поглощенной корой нефти, а значит, и теплотворную способность, хотя это влияние проявляется в меньшей степени.

Проведенный эксперимент показал, что кора различных хвойных пород мало отличается по нефтеемкости и теплотворной способности. Это доказывает возможность использовать для сбора нефтяных разливов произвольную смесь коры хвойных пород.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1]. Ивкина Т. М., Левин Э. Д. Оптимизация сорбции разливов нефти измельченной корой лиственницы сибирской.— Изв. высш. учеб. завед. Лесн. журн., 1984, № 5, с. 80—83. [2]. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов.— М.: Наука, 1965.— 340 с. [3]. Пен Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства.— Красноярск: Изд. Красноярск. ун-та, 1982.— 190 с. [4]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы/ Под. ред. В. М. Никитина.— М.: Лесн. пром-сть, 1965.— 411 с. [5]. Теплотехнический справочник/ Под. ред. В. Н. Юренина, П. Д. Лебедева.— М.: Энергия, 1975.— 744 с.

Поступила 4 августа 1986 г.

УДК 628.336(088.8)

### ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КАЛЬЦИЯ НА СВОЙСТВА ПИРОЛИЗОВАННОГО АКТИВНОГО ИЛА КАК СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Н. И. БОГДАНОВИЧ, Л. Н. КУЗНЕЦОВА

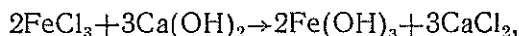
Архангельский лесотехнический институт

Ранее нами было показано, что пиролиз осадков, содержащих активный ил, представляет некоторый интерес при условии сжигания образующихся парогазов и использования пиролизованного остатка в качестве специфичного сорбента для очистки сточных вод [1, 3, 4]. Критически рассматривая результаты предыдущих экспериментальных исследований [4], мы высказали предположение, что получение пиролизованного активного ила (ПАИ) с сорбционными свойствами стало возможным благодаря присутствию в исходном иле хлорного железа, являющегося активирующим агентом. Кроме того, на формирование ПАИ как сорбента, а также и самостоятельное действие при очистке сточных вод должна оказывать известь.

Как хлорное железо, так и известь обязательно вводят в активный ил перед механическим обезвоживанием с целью кондиционирования. Они являются общепринятыми реагентами для этой цели в целлюлозно-бумажной отрасли.

Задача настоящего исследования — экспериментально изучить влияние указанных реагентов на качество ПАИ как сорбента для очистки загрязненных стоков ЦБП.

При обработке ила реагентами протекает реакция



поэтому правильнее говорить о влиянии на свойства ПАИ гидроксидов железа, хлорида кальция и извести (последнюю обычно вводят в двух- и более кратном избытке, чем требуется по стехиометрии).

Ввиду того, что свойства ПАИ зависят от многих факторов, мы отказались от проведения исследования классическим методом и обратились к методам планированного эксперимента. При этом основывались на очевидных преимуществах данного метода, проявляющихся в условиях стохастических процессов и четкого регулирования входных параметров. Так как в качестве независимых переменных были выбраны дозировки реагентов, а также температура, то обеспечить их чет-