

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. Юрнева, 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

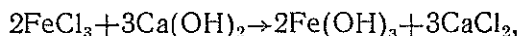
Архангельский лесотехнический институт

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-

кое регулирование при условии неизменности остальных параметров оказалось нетрудно.

В условиях предполагаемой нелинейности исследуемого пространства составлена и реализована матрица центрального композиционного ротatable-плана второго порядка. В качестве независимых переменных были выбраны: дозировки хлорного железа; дозировки извести в расчете на $\text{Ca}(\text{OH})_2$; температура пиролиза. Дозировки реагентов выбирали из необходимости обеспечения нормального технологического режима процесса обезвоживания. Именно из этих соображений основной уровень дозировок хлорного железа равнялся 10 %, а извести — 36 % по отношению к сухим веществам ила (табл. 1).

Таблица 1

Уровни факторов и интервалы их варьирования

Фактор	Кодированное обозначение фактора	Интервал варьирования	Уровень фактора				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Дозировка хлорного железа, %	X_1	2,4	6	7,6	10,0	12,4	14
Дозировка извести, %	X_2	6,0	26	30	36	42	46
Температура пиролиза, °C	X_3	50,0	816	850	900	950	984

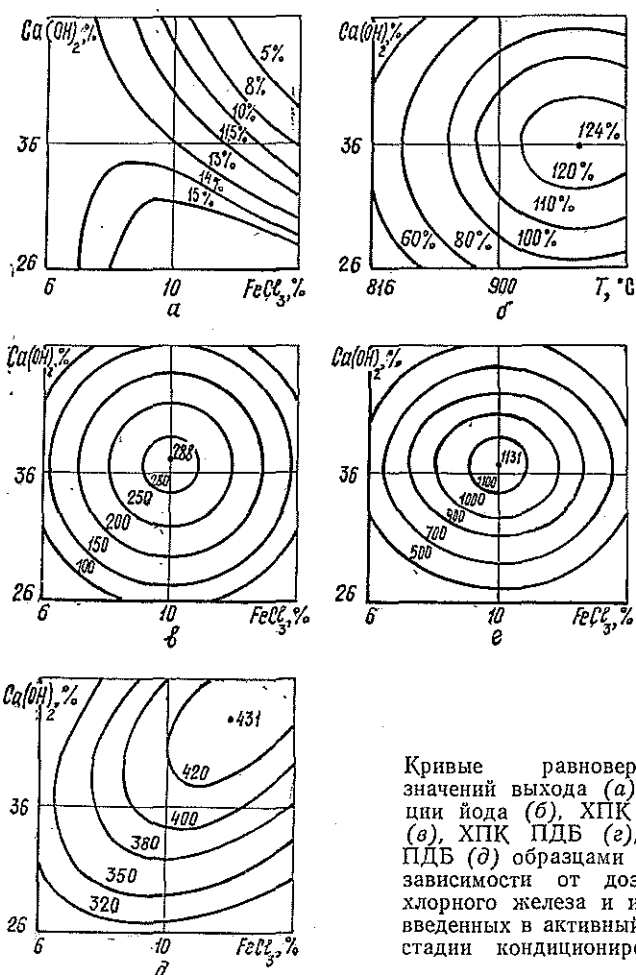
Наработку образцов ила для пиролиза проводили в лабораторных условиях. Для этого моделировали работу барабанных вакуум-фильтров, используя погружную воронку [5]. Концентрация уплотненного ила, использованного для наработки образцов, равнялась 23 г/л. Полученный при обезвоживании и подсушенный до влажности 45 % кека гранулировали на лабораторном шнек-грануляторе до размера частиц 2 мм, высушивали на воздухе до влажности 18...20 % и подвергали пиролизу по методике, изложенной в работе [4]; здесь [4] приведены и методы испытаний полученных образцов ПАИ.

В качестве выходных параметров, характеризующих процесс пиролиза, были выбраны: выход в расчете на органическую массу, % (Y_1); сорбционная активность по йоду, % (Y_2); снижение загрязненности биологически очищенных сточных вод (БОСВ) Архангельского ЦБК по показателю ХПК, мг О/г (Y_3); снижение загрязненности последрождевой бражки (ПДБ) Архангельского ЦБК по показателю ХПК, мг О/г (Y_4) и БПК₅, мг О/г (Y_5).

Таблица 2

№ п/п	Фактор			Выходной параметр				
	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
1	—	—	—	17,9	72,5	94	470	23,2
2	+	—	—	18,4	75,0	133	390	20,7
3	—	+	—	17,9	91,2	117	470	23,2
4	+	+	—	10,0	104,1	97	550	30,5
5	—	—	+	13,0	97,8	185	470	29,3
6	+	—	+	13,0	103,2	148	550	30,5
7	—	+	+	11,0	118,5	219	630	35,4
8	+	+	+	7,2	128,8	235	700	37,8
9 ^a	$-\alpha$	0	0	13,7	121,8	109	630	28,1
10	$+\alpha$	0	0	8,3	103,0	101	550	30,5
11	0	—	0	17,1	105,6	117	390	26,9
12	0	$+\alpha$	0	8,6	63,2	117	550	31,7
13	0	0	$-\alpha$	27,8	50,7	82	470	31,7
14	0	0	$+\alpha$	10,6	128,5	180	860	37,8
15	0	0	0	14,9	116,1	305	1 100	31,7
16	0	0	0	12,0	120,7	274	1 180	34,1
17	0	0	0	12,9	122,0	305	1 020	30,5
18	0	0	0	11,7	102,2	257	1 180	34,1
19	0	0	0	13,3	108,1	266	1 100	30,5
20	0	0	0	13,6	121,3	266	1 180	31,7
						211	780	30,5

Активный уголь ОУ-А



Кривые равновероятных значений выхода (а), сорбции йода (б), ХПК БОСВ (в), ХПК ПДБ (г), БПК ПДБ (д) образцами ПАИ в зависимости от дозировок хлорного железа и извести, введенных в активный ил на стадии кондиционирования.

В табл. 2 представлены матрица планирования, характеризующая условия проведения опытов, и основные результаты экспериментального исследования.

Из данных табл. 2 можно сделать некоторые предварительные выводы относительно свойств образцов ПАИ. Так, их сорбционные характеристики в отношении сорбции йода и органических загрязнений из водных растворов оказались достаточно высокими. Некоторые образцы, особенно полученные в условиях основного уровня, сорбируют загрязнение даже лучше, чем образец сравнения — осветляющий активный уголь марки А. Ввиду низкого выхода по органическим веществам, зольность образцов ПАИ оказалась весьма высокой (70...90%), поэтому их следует отнести к классу органоминеральных сорбентов. Все полученные образцы оказывают подщелачивающее действие на воду. Показатель рН воды после обработки колеблется в пределах 9,5...10,6 при щелочности 1,25...2,70 мг·экв/л. Однако определенной зависимости между сорбционными свойствами образцов и их подщелачивающим действием не выявлено.

На основании опытных данных табл. 2 обычными методами регрессионного и дисперсионного анализа были рассчитаны коэффициенты

уравнений регрессии, связывающих свойства образцов ПАИ с условиями их получения, и оценена их значимость.

Уравнения регрессии со значимыми коэффициентами выглядят следующим образом:

$$Y_1 = 13,1 - 1,7X_1 - 2,5X_2 - 3,4X_3 - 1,9X_1X_2 - 1,0X_1^2 + 1,9X_2^2; \quad (1)$$

$$Y_2 = 115,1 + 17,3X_3 - 10,0X_2^2 - 8,1X_3^2; \quad (2)$$

$$Y_3 = 287 + 15X_2 + 38X_3 + 20X_2X_3 - 57X_1^2 - 53X_2^2 - 50X_3^2; \quad (3)$$

$$Y_4 = 1128 + 54X_2 + 82X_3 - 193X_1^2 - 235X_2^2 - 166X_3^2; \quad (4)$$

$$Y_5 = 409 + 12X_1 + 29X_2 + 43X_3 + 18X_1X_2 - 19X_1^2 - 19X_2^2. \quad (5)$$

Независимые переменные X_1 , X_2 , X_3 в уравнениях (1)–(5) представлены в кодированной форме (табл. 1). Проверка уравнений (1)–(5) на адекватность по критерию Фишера показала их высокие интерполяционные свойства при уровне значимости 0,05. Из уравнений следует, что на выход образцов оказывают влияние все независимые переменные, причем с ростом содержания реагентов выход органической составляющей имеет явную тенденцию к снижению. На сорбционные свойства ПАИ в отношении загрязнений сточных вод реагенты, введенные в ил при кондиционировании, влияют, в основном, положительно. Причем для большинства из них имеет место экстремальная зависимость сорбции от дозирования. Отмеченная особенность иллюстрируется графиками (см. рис.), построенными как сечение поверхности отклика при фиксировании температуры на уровне 900 °С.

Представляет интерес анализ сечений поверхности отклика. Канонические формы уравнений (1)–(5) не приводим, так как исчерпывающую информацию об интересующем нас локальном участке поверхности дают графики, приведенные на рисунке. Как видно, зависимости, связывающие свойства ПАИ сорбировать йод и загрязнения, характеризующиеся ХПК, из водных сред, подчиняются правилу для эллиптического параболоида. Выход органических веществ ПАИ в области экспериментирования соответствует локальному сечению правой верхней ветви гиперболического параболоида. Способность ПАИ снижать БПК₅ соответствует поверхности типа «возрастающее возвышение».

Так как интересующий нас процесс описывается зависимостями и несколькими уравнениями регрессии, при определении экстремального значения одной функции отклика приходится решать компромиссную задачу в условиях ограничений, накладываемых другими функциями и границами области экспериментирования. В качестве основной функции отклика была принята способность ПАИ снижать ХПК стоков. Ограничения, накладываемые на процесс, заключались в обеспечении достаточно высокого выхода органической массы ПАИ, что приводит к снижению их зольности, а также требование сорбировать БПК₅ не хуже, чем образцом сравнения. Решение указанной задачи поиска оптимального оптимума приводили с использованием неопределенных множителей Лагранжа [2] при ограничениях на X_1 и X_2 , накладываемых областью исследования (точнее условиями кондиционирования активного ила).

На основании проведенного исследования системы уравнений (1)–(5) можно заключить, что дозировки реагентов, оптимальные с точки зрения формирования сорбционных свойств ПАИ в отношении загрязнений сточных вод, составляют 10...10,7 % FeCl₃; 38...40 % Ca(OH)₂. Указанные дозировки реагентов близки к оптимальным при использовании их для кондиционирования (10 % — FeCl₃, 35 % — Ca(OH)₂). Оптимальная область температур при пиролизе сконденсированного и

обезвоженного активного ила находится в пределах 900... 925 °С. Хлорное железо, введенное в активный ил при кондиционировании, влияет лишь на формирование структуры ПАИ, а известь, кроме того, участвует в процессе очистки воды самостоятельно.

В результате проведенного исследования можно констатировать существенное влияние реагентов, вносимых в активный ил при кондиционировании, на свойства ПАИ как сорбентов для очистки стоков ЦБП.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. 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.— Оpubл. в Б. И., 1979, № 35. [2]. А х н а з а р о в а С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.— М.: Высш. школа, 1978, с. 200—207. [3]. 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.— 44—50 с. [4]. 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. [5]. Калицун В. И., Ласков Ю. М. Лабораторный практикум по канализации.— М.: Стройиздат, 1978, с. 101—108.

Поступила 10 апреля 1985 г.

УДК 546.224-325

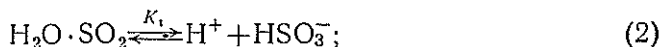
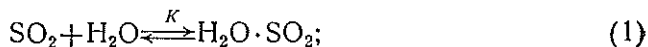
КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ ДИОКСИД СЕРЫ (IV) — ВОДА

К. Г. БОГОЛИЦЫН, С. А. РОМАНЕНКО, Е. В. КОМАРОВ,
В. Г. КРУНЧАК, А. Г. РОДИЧЕВ, Ю. Г. ХАБАРОВ

Архангельский лесотехнический институт

Оксисоединения серы — основные компоненты целого ряда технологических растворов в сульфит-целлюлозном производстве. Как известно, оксид серы (IV) в водных растворах в зависимости от рН, температуры, наличия кислорода и других веществ способен образовывать многочисленные соединения с различной степенью окисления, многие из которых имеют близкие физико-химические характеристики и поэтому с трудом поддаются идентификации.

Большинство исследователей считает, что в водных растворах изучаемой системы имеют место следующие ион-молекулярные равновесия:



Рассматриваемые равновесия предполагают существование сернистой кислоты в форме трех изомеров: двух таутомерных форм SO_2 — HOH и $\text{SO} - (\text{OH})_2$ и в виде гидрат-формы $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]. Из них образуются бисульфит-ион и далее сульфит-ион. Установлено, что при достижении концентрации бисульфита больше чем 0,01 моль/л в растворе аналитически определяется пиросульфит-ион, образующийся в результате процесса димеризации бисульфита по реакции:

