

Проведенный эксперимент по исследованию влияния условий варки показал, что для использования полученного волокна для химической переработки следует увеличивать жидкостный модуль и расход НУК, а для использования в композиции бумаги – наоборот, снижать.

В настоящее время отходы льняного производства в виде соломы и костры в большинстве случаев сжигается, не находя оптимального применения. Поэтому исследования технологии получения и свойств волокнистых материалов из этого сырья помогают найти пути решения проблемы переработки отходов льняного производства. Вместе с тем, исследования в области поиска альтернативного вида сырья позволяют расширить сырьевой потенциал для получения целлюлозного волокна различного назначения.

Список литературы

1. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Роговой М.С., Мельников А.В. Физико-химические свойства целлюлозы из соломы льна-межеумка // Ползуновский вестник, № 3, 2013, С.168–173.
2. Дейкун І.М., Пойда В.В., Барбаш В.А. Одержання целюлози із соломи ріпаку окисно-органосольвентним способом делігніфікації. // Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2010. № 2. С.148.
3. Гисматулина Ю.А. Химический состав перспективного недревесного сырья – мискантуса и соломы льна межеумка // Фундаментальные исследования. 2016. № 4 (часть 2). С. 249–252.
4. Мертин Э.В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органосоль-вентным способом с применением озона. Дисс. ... к.т.н. /05.21.03. Екатеринбург, 2013. 153 с.
5. Глазова Н.В., Сатина О.И. НУК: экологически безопасная альтернатива хлору // Птица и птицепродукты, 2010, №1, С. 58–60.
6. Арсеньева Д.Ю., Казаков Я.В. Бумагообразующие свойства волокна, полученного из соломы льна пероксидно-ацетатным методом / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. IV Междунар. науч.-техн. конф. (Архангельск, 14–16 сентября 2017 г.) // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2017. С.303–307.

УДК 628.161*3(470.11)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА КОАГУЛЯЦИИ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Бойкова Татьяна Евгеньевна,
аспирант, ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова», г. Архангельск; E-mail: t.boykova@narfu.ru

Богданович Николай Иванович,
д-р техн. наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова», г. Архангельск; E-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Мауричева Татьяна Станиславовна,
канд. геол.-мин. наук, заведующая кафедрой,
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова», г. Северодвинск, e-mail: t.mauricheva@narfu.ru

Ключевые слова: коагуляция, полиоксихлорид алюминия, водоподготовка, уравнения регрессии, гуминовые кислоты, обесцвечивание.

Аннотация. Исследован процесс коагуляции высокоцветных природных вод с применением современных реагентов. Определены основные показатели качества воды до и после обработки: цветность, взвешенные вещества, химическая потребность в кислороде (ХПК), водородный показатель pH, остаточные концентрации алюминия и железа. Доказана эффективность коагулянта полиоксихлорида алюминия (ПОХА) в условиях низких температур (1-5 °С), высокой цветности и низкой щелочности исходной природной воды. Получены уравнения регрессии и оптимизированы условия коагуляции с использованием коагулянта ПОХА.

A MATHEMATICAL MODEL OF THE COAGULATION PROCESS AT LOW TEMPERATURES

Boykova Tatyana Evgenevna,
post-graduate student, Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov,
Arkhangelsk, E-mail: t.boykova@narfu.ru

Bogdanovich Nikolai Ivanovich,
holder of an Advanced Doctorate in Engineering Sciences, professor,
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov,
Arkhangelsk, E-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Mauricheva Tatyana Stanislavovna,
Ph.D. of Geologo-Mineralogical Sciences, head of Department,
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov,
Severodvinsk, E-mail: t.mauricheva@narfu.ru

Key words: coagulation, aluminum polyoxochloride, water treatment, regression equations, humic acid, color removal.

Abstract. The paper presents some results of modern chemicals investigation. Water treatment coagulant is evaluated here through a series of jar-tests. Although low water temperature and debris like humic acid, modern inorganic coagulants were effective in several prior laboratory studies. It were measured indicators of measuring water quality such as chemical oxygen demand (COD), turbidity, residual aluminium and ferric, pH before and after jar-tests. The results are introduced in the form of mathematical relations for calculation of the optimum coagulant doses.

Вода в целлюлозно-бумажной промышленности используется на всех стадиях производства. На выработку 1 т бумаги из древесины расходуется от 100 до 1500 м³ воды. Для обеспечения необходимого качества целлюлозы и изделий на ее основе требуется чистая вода, содержание примесей в которой строго лимитировано. Повышенные требования к качеству воды обусловлены тем, что целлюлоза является активным поглотителем различных примесей, растворенных в воде. На поверхности целлюлозы есть функциональные группы, которые вступают в химическое взаимодействие с примесями. Органические вещества в воде придают целлюлозе окраску, снижают белизну бумаги, ухудшая качество получаемой продукции.

В Архангельской области расположены ОАО «Архангельский ЦБК» и Котласский ЦБК «Филиал АО «Группа «Илим» в г. Коряжме» с объемом производства 330 тыс. тонн в год. АО «Группа «Илим» производит в том числе мелованную бумагу, которая создана для производства печатной продукции исключительно высокого качества. Вода для нужд производств отбирается из р. Мечки – рукава Северной Двины и из р. Вычегда соответственно. Источники водоснабжения в северном регионе имеют ряд особенностей: высокая цветность 150...250 в градусах платиново-кобальтовой шкалы (⁰ПКШ) при малой мутности до 30,5 мг/л и низкий щелочной резерв от 0,18 до 0,80 мг-экв/л. [13]. При этом среднегодовые температуры воды низкие. В течение 5...8 месяцев температура не превышает 1...5 °С. Это затрудняет

процессы водоподготовки, т.к. реакции идут с низкой скоростью и не до конца. Коллоидно-дисперсные примеси воды обуславливаются присутствующими в воде органическими соединениями, придают цветность и устранение данных примесей проводится методом коагуляции [6].

Очистка воды на данных предприятиях проводится по стандартной технологии: процеживание, подщелачивание, коагуляция, отстаивание, фильтрование, обеззараживание, после чего вода отправляется на доочистку на ионообменные фильтры. Очистные сооружения спроектированы в 60-ые годы двадцатого века, морально и физически устарели, и вода на выходе из сооружений часто не соответствует современным требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01. Содержание остаточного алюминия в обработанной воде иногда свыше 0,5 мг/л (при ПДК 0,2 мг/л [12]) и цветность выше 20 °ПКШ. Причина этого – неполное протекание процесса коагуляции вследствие недостаточной эффективности коагулянта (сернокислого алюминия) и низкой температуры. Полная реконструкция очистных сооружений экономически не целесообразна, поэтому требуется найти альтернативное решение.

Основной тенденцией повышения эффективности обесцвечивания для мирового уровня является использование сложных высокомолекулярных реагентов (коагулянтов и флокулянтов) с точными характеристиками и селективными свойствами. Их дозировка зависит от множества факторов. Для каждой конкретной природной воды со своими особенностями надо подбирать технологию и диапазон рабочих концентраций.

Авторами были реализованы эксперименты на воде р. Северная Двина, Вычегда. Пробы отбирались в период паводка (сентябрь-октябрь 2017 года). Коагуляцию проводили по известной методике пробной коагуляции. В пробу объемом 200 мл при постоянном перемешивании вносили дозу коагулянта от 5 мг/л до 80 мг/л. Пробу перемешивали 3 мин с максимальной интенсивностью 200 об/мин, вносили раствор флокулянта, перемешивали с интенсивностью 50 об/мин в течение 10 мин, затем смесь отстаивали 30 мин. Определяли динамику содержания взвешенных веществ, а также рН, ХПК, цветность, остаточные алюминий и железо после фильтрования пробы.

Как показали предварительные эксперименты, среди всех современных коагулянтов (оксихлориды и полиоксихлориды разных марок и производителей, сульфат железа, сернокислый алюминий в жидкой форме с концентрацией 7,2% по активному веществу) самым эффективным оказался полиоксихлорид алюминия с концентрацией по Al_2O_3 – 30 % фирмы «АкваАУРАТ». Поэтому серии в планированном эксперименте были поставлены с применением данного коагулянта.

Для увеличения эффективности коагулянт испытывали совместно с флокулянтами как природного происхождения (альгинат натрия), так и синтетическими – катионные, анионные и неионогенные в концентрации 0,05 % и дозировке 0,25...0,5 мг/л. Тестировали российские и флокулянты зарубежных марок, всего 22 образца: Флопам компании «SNF FLOERGER», Франция; Магнафлок швейцарской фирмы Ciba Specialty Chemicals; Superfloc компании Kemiga с относительным молекулярным весом от низкого до очень высокого и различными плотностями заряда. Все флокулянты соответствуют СанПиН 2.1.4.1074-01. Наилучшие результаты были при применении коагулянта ПОХА с флокулянтами: *анионными* - Флопам AN 905 SH; Superfloc A-120, Superfloc A-100, *неионными* - Флопам AN 912 SH, Superfloc N-300, Магнафлок LT 20, *катионными* - Флопам FO4115 SH, Флопам FO 4190 SH, Flopam FO 4240 SH.

Для реализации планированного эксперимента выбран анионный флокулянт AN 905 SH – полиакриламидный полимер с низкой плотностью заряда и высокой молекулярной массой. Поставлены две серии параллельных опытов по плану полного факторного эксперимента 2^k при $k = 3$ с целью определения значимых факторов и оптимизации условий коагуляции. Процесс зависит от многих факторов: марки, дозы и концентрации реагентов, скорости и времени перемешивания, рН и щелочного резерва обрабатываемой воды, температуры реакции, от характера и содержания примесей. В качестве варьируемых факторов взяты доза коа-

гулянта ПОХА, доза флокулянта AN 905 SH в области от порога коагуляции до максимальной эффективности, температура воды (табл. 1). Функция отклика y – цветность профильтрованной пробы в единицах оптической плотности.

Таблица 1

Кодированные и числовые значения факторов

Фактор	Значение фактора и интервал варьирования			
	-1	0	+1	Интервал варьирования
X_1 – доза коагулянта, мг/л	20	30	40	10
X_2 – доза флокулянта, мг/л	0,2	0,3	0,4	0,1
X_3 – температура, °C	5	10	15	5

Исходные показатели качества воды: рН = 7,03; ХПК 58 мг O_2 /л, цветность 152 °ПКШ, содержание взвешенных веществ 46,2 мг/л. Экспериментальная точка 9 – опыт в центре плана, $U_{ср}$ – среднее значение функции отклика по результатам двух параллельных серий опытов. Результаты реализации плана полного факторного эксперимента приведены в табл.2.

Проверка на воспроизводимость опытов по критерию Кохрена показала: расчётный критерий Кохрена $G_p=0,424$ не превысил критический $G_{кр} = 0,679$, следовательно опыты воспроизводимы. Для оценки значимости каждого фактора использовался t-критерий Стьюдента для уровня значимости $\alpha = 0,05$. Рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии с учетом всех влияющих факторов:

$$y = 0,057 - 0,0398x_1 - 0,0046x_2 + 0,0005x_3 + 0,001x_1x_2 + 0,001x_2x_3 + 0,021x_1x_3$$

Табличное значение критерия Стьюдента $t_{кр} = 2,31$ при уровне значимости $\alpha=0,05$ и $f_2=8$ степеней свободы. Коэффициент b значим, если $|b_i, b_{ij}| > t_{кр} \sqrt{S^2} = 0,031$, S^2 – дисперсия воспроизводимости выходного параметра. Уравнение после исключения незначимых коэффициентов: $y = 0,057 - 0,0398x_1$.

Таблица 2

План полного факторного эксперимента и результаты его реализации

Экспериментальные точки	Кодированные и натуральные значения переменных факторов						$U_{ср}$	$U_{ср, 0}^{\circ}$ ПКШ
	X_1		X_2		X_3			
	код	мг/л	код	мг/л	код	°C		
1	-	20	-	0,2	-	5	0,12	20,0
2	+	40	-	0,2	-	5	0,02	3,6
3	-	20	+	0,4	-	5	0,09	16,3
4	+	40	+	0,4	-	5	0,02	3,6
5	-	20	-	0,2	+	15	0,10	18,1
6	+	40	-	0,2	+	15	0,03	5,5
7	-	20	+	0,4	+	15	0,10	18,1
8	+	40	+	0,4	+	15	0,02	3,6
9	0	30	0	0,3	0	10	0,02	3,6

Уравнение адекватно, расчетный критерий Фишера $F_p=0,098$ для уровня значимости $\alpha = 0,05$, не превышает критическое $F_{кр}= 4,46$. Значимым оказался только фактор x_1 – доза коагулянта ПОХА, причем с увеличением дозы от 20 до 40 мг/л цветность обработанной воды уменьшается. Предварительные эксперименты показывали, что увеличение дозы коагулянта

от 15 до 100 мг/л вначале приводило к снижению цветности пробы, но до определенного уровня. При дальнейшем увеличении дозы наступал обратный рост цветности и коагуляция протекала все хуже. Предполагаем, что полученное уравнение регрессии имеет экстремум - минимум функции. Для проверки на значимость квадратичных эффектов в уравнении были поставлены специальные опыты в центре плана (точка 9). Проверка показала необходимость включения квадратичных членов. Для расчета коэффициентов при квадратичных членах выполнен ротатабельный центральный композиционный план второго порядка. За ядро плана взят проведенный полный факторный эксперимент.

Для проверки воспроизводимости выполнены параллельные наблюдения в центре плана (6 опытов). Геометрической интерпретацией полного факторного эксперимента является куб, «звездные точки» ротатабельного композиционного плана лежат за пределами куба, т.к. они расположены на расстоянии большем, чем ± 1 от центра плана, и лежат на поверхности сферы диаметром 2α . Величину звездного плеча $\alpha = 1,682$ выберем по таблице [4].

Уровень $-\alpha$ в матрице планирования эксперимента будет равен: $-\alpha = 10 - (1,682 \cdot 5) = 1,59$; округлим значение до $1,6$ °С. Уровень $+\alpha$ определим как $+\alpha = 10 + (1,682 \cdot 5) = 18,41$. Для остальных факторов проведен аналогичный расчет, результаты округляем.

Таблица 3

Кодированные и числовые значения факторов ротатабельного эксперимента

Фактор	Уровни фактора и интервалы варьирования					
	Δx	$-\alpha$	-	0	+	$+\alpha$
Доза коагулянта, мг/л, x_1	10	13,18	20	30	40	46,82
Доза флокулянта, мг/л, x_2	0,1	0,13	0,2	0,3	0,4	0,47
Температура, °С, x_3	5	1,6	5	10	15	18,0

После расчета групп коэффициентов и исключения эффектов с незначимыми коэффициентами, окончательное уравнение: $y = 0,053163 - 0,0523x_1 + 0,0279x_1^2$

Критерий Фишера $F_p = 3,9$, критическое значение критерия Фишера для уровня значимости $\alpha=0,05$ и числа степеней свободы $f_1 = 11$, $f_2 = 5$, равно 4,70. Таким образом полученное уравнение адекватно. Построим поверхность отклика в MS Excel. Несмотря на то, что фактор x_3 статистически незначим, для наглядности показана зависимость функции отклика y от двух факторов: доза коагулянта и температура (рис.1).

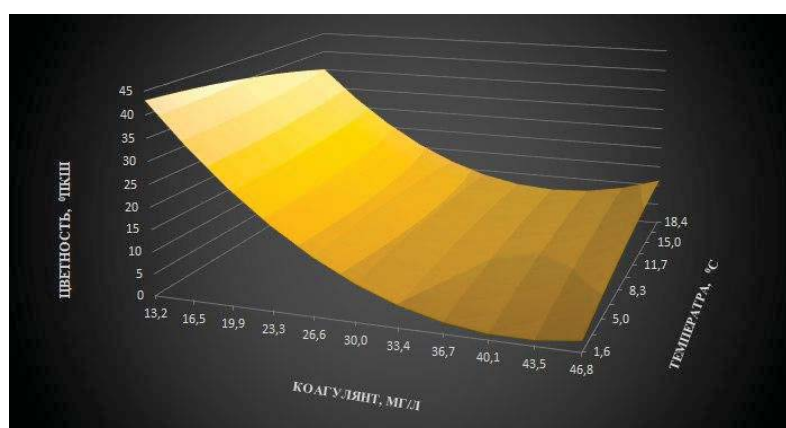


Рис.1. Влияние дозы коагулянта и температуры на цветность фильтрата

Выводы: установлено, что значимым является только фактор x_1 – доза коагулянта, зависимость обратная, при увеличении дозы коагулянта до оптимума цветность обрабатываемой воды снижается; доказано, что при применении коагулянта ПОХА влияние температуры

на эффективность обесцвечивания незначима (фактор x_3 исключен из уравнения); доказана эффективность коагулянта для обесцвечивания маломутной высокоцветной воды без добавления флокулянта; функция не линейная, при достижении оптимальной дозы (42,3 мг) следует спад эффективности.

В натуральном выражении оптимальные условия коагуляции следующие: доза коагулянта ПОХА 42,3 мг/л; доза флокулянта в диапазоне от 0,13 до 0,47 мг/л; температура от 1,6 до 18 °С; исходная цветность воды до 200 °ПКШ. Для подтверждения расчетных значений был поставлен ряд опытов в оптимальном режиме. Расчетные значения совпали с экспериментальными. Для проверки влияния значимого фактора на содержание остаточного алюминия проведены дополнительные измерения. Концентрация алюминия при дозе ПОХА 20, 30 и 40 мг/л составила 0,0; 0,05 и 0,08 мг/л соответственно, что не превышает ПДК = 0,2 мг/л. Цветность снижалась на 97 ...99 %, окисляемость на 75 %, что свидетельствует о наличии в данной природной воде большого количества неокрашенных органических веществ, неустраняемых коагуляцией.

Список литературы

1. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.
2. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. – 356 с.
3. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Третьяков С.И., Жабин В.И. Расчеты в планировании эксперимента: учебное пособие – 2008. – 123с.
4. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. – М.:Стройиздат, 1975.
5. Гетманцев С.В., Гетманцев В.С. Комбинированная технология производства высокоэффективных коагулянтов // Водоснабжение и санитарная техника. 2001. №3.
6. Драгунский В.Л., Алексеева А.П., Гетманцев С.В.. Коагуляция в технологии очистки природных вод. Науч. изд. – М., 2005. – 576 с.
7. Жулин А. Г., Елизарова О. Д., Глущенко Е. С.К выбору емкости для пробного коагулирования. // Вода и экология: проблемы и решения. 2016. №4, с. 3-12.
8. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. – Л.: Химия 1987.
9. Линевиц С.Н., Гетманцев С.В. Коагуляционный метод водообработки. Теоретические основы и практическое использование. М.: Наука, 2007. – 167 с.
10. Лукашевич О.Д. Экологические и технологические аспекты оценки качества природных вод для производственного и хозяйственно-бытового использования // Вода и экология, 2007. - Т. 1, вып. 1. - С. 3-16.
11. Рузинов Л.П. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. М.: Химия, 1980. 280 с.
12. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».
13. Сычев А.В., Хасанов Ш. А., Канивец Л.П., Солтан Н.М., Батуев Л.Д. Использование полиоксихлорида алюминия при подготовке питьевой воды на Крайнем Севере // Водоснабжение и санитарная техника.
14. Феофанов Ю.А., Хиршиева И.В. Повышение эффективности процесса коагуляции маломутных цветных вод путем введения добавок-утяжелителей.// Вода и экология: проблемы и решения. 2015 . №2, с. 24-30.
15. Шутько А.П., Сороченко В.Ф., Козликовский Я.Б. Очистка воды основными хлоридами алюминия. – Киев: Техника, 1984.