

KOKAPSTRĀDES UZŅĒMUMA NOTEKŪDEŅU RACIONĀLAS APSAIMNIEKOŠANAS TEHNOLOĢISKIE RISINĀJUMI

Autors: **Jānis Lupiķis**, e-pasts janislupikis6@inbox.lv,
Zinātniskā darba vadītājs: **Gotfrīds Noviks, Dr.habil.geol. prof.**,
Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmija, Inženieru fakultāte, Atbrīvošanas aleja 115, Rēzekne

Abstract. *The paper explores the possibilities to treat wastewater with electroflotation method. Wastewater from wood processing industry were treated on constructed laboratory electroflotator at different temperatures and time intervāls. Obtained optimal treatment regimes.*

Keywords: *wastewater treatment, electroflotation, lignin, cellulose.*

Ievads

Viens no galvenajiem koksnes pārstrādes veidiem Latvijā ir finiera ražošana. Latvija ir lielākais saplākšņa ražotājs Austrumeiropā. Katru gadu tiek saražoti ap 140000 m³ saplākšņa. Tiek uzskatīts, ka tas ir viens no efektīvākajiem un ekonomiskākajiem bērza koksnes pārstrādes veidiem. Vienlaikus straujš produkcijas apjoma pieaugums uzņēmumā var atstāt ievērojamu ietekmi uz apkārtējo vidi. Finiera ražošanas atkritumi galvenokārt ir bērzu skaidas un miza līdz 145 t/gadā, kā arī lielā daudzumā notekūdeņi. Hidrotermiskā baseina koksnes notekūdeņu sastāvā ir celuloze, lignīns, ekstraktvielas. Hidrotermiskā apstrādes baseinā koksnes notekūdeņiem ir specifisks piesārņojums no koksnes suspendētām un izšķīdinātām vielām ar pH 5.2, kuru nespēj attīrīt pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtās. Koksnes hidrotermiskās apstrādes rezultātā šķīdumā pāriet zem molekulārie lignīna, celulozes, ekstraktvielu savienojumi koloidālu daļiņu veidā, kas praktiski nesedimentē un nav atdalāmi filtrējot. Nozīmīgu kaitējumu ūdens krātuvēm var radīt izšķīdinātais skābais lignīns, ko nevar atdalīt no ūdens ar bioloģisko attīrīšanas metodi, izmantojot aktīvās dūņas. Salīdzinot ar vidējo pilsētas notekūdeņu sastāvu koksnes notekūdeņu specifiskā koncentrācija pārsniedz 3 reizes. Nonākot pilsētas notekūdeņu bioloģiskās attīrīšanas iekārtās tie negatīvi ietekmē mikroorganismu dzīvotspēju aerotankos. Tāpēc uzņēmumā notekūdeņi pēc lokālajām attīrīšanas iekārtām tiek atšķaidīti.[8,9], kā rezultātā palielinās kopējais notekūdeņu daudzums, tiek nelietderīgi izmantoti ūdens resursi. Labākais variants ir veikt notekūdeņu iepriekšējo attīrīšanu bez ķīmisko reaģentu izmantošanas. Analīze rāda, ka viena no perspektīvākajām metodēm koksnes notekūdeņu attīrīšanā varētu būt elektroflotācija [1,2].

Elektroflotācijas kamerā notiek šādi pamatprocesi:

Elektronu plūsma – ūdenī veidojošās elektronu plūsma izraisa ūdenī esošo daļiņu polarizāciju, kā rezultātā koloidālās daļiņas nogulsņējas, veidojas arī osmotiskais spiediens, kurš noārda baktērijas, cistas, vīrusus.[4]

Oksidēšanās – reducēšanās reakcijas. Neitrālā un skābā vidē uz anoda notiek ūdens molekulu polarizācija un izlāde ar skābekļa izdalīšanos un hidroksīda jonu veidošanās. Uz katoda noris elektroķīmiskā reakcija, kur notiek jonu reducēšanās ar gāzveida ūdeņraža izdalīšanos un ūdens molekulu veidošanos [5].

Elektrolīze – ūdens elektrolīta sadalīšanās procesā notiek gāzveida ūdeņraža un skābekļa veidošanās uz anoda un katoda.

Atkarībā no ūdens pH, uz elektrodiem notiek dažādas oksidēšanās - reducēšanās reakcijas[4].

Balināšana – process, kurā reakciju kamerā radušies skābekļa joni oksidē krāsvielas, cianīdus, baktērijas.[5]

Pārslōšanās – notiek elektrolītisko gāzes burbulīšu veidošanās (10 - 100 mlm). Gāzes burbulīšiem ir virsmas lādiņš, kurš sakrīt ar elektroda lādiņa zīmi, uz kura notiek attiecīgais elektroķīmiskais process. Tas veido labvēlīgus apstākļus disperso daļiņu savstarpējai

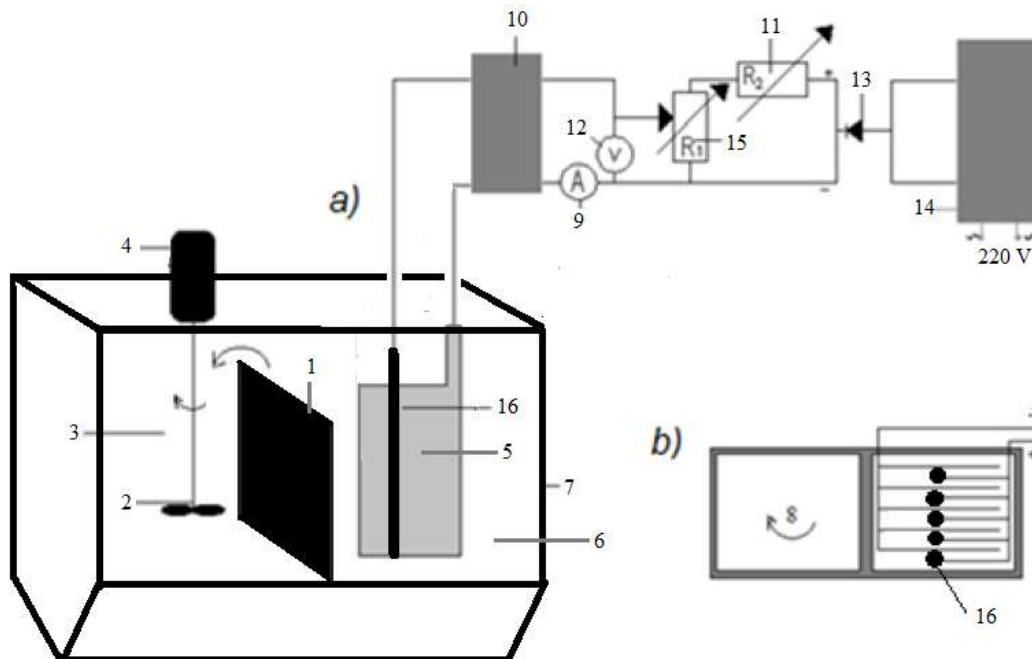
savienošanai, kā rezultātā rodas noturīgi flotokompleksi (pārslas), un tiek nodrošināti attīrīšanas procesi [6]

Materiāli un metodes

Pētījumu objekti – finiera ražotnes hidrotermiskā baseina koksnes notekūdeņi.

Notekūdeņi tika pakļauti elektorflotācijai uz izstrādātās laboratorijas elektroflotācijas iekārtas dažādos režīmos – pie dažādām temperatūrām un dažādiem flotācijas laikiem ar mērķi noteikt optimālos notekūdeņu apstrādes režīmus

Elektroflotācijas iekārtas izveidošana un darba parametru noteikšana



1. attēls Elektroflotācijas eksperimentālās iekārtas uzbūve

a) principiālā shēma, b) elektroflotācijas kameras skats no augšas. 1 – starpsienu; 2 – maisītāja rotors; 3- nosēdzone; 4- maisītāja elektromotors; 5- elektrodu pakete; 6- kamera; 7- korpuss; 8- maisītāj kamera; 9- ampērmetrs; 10- reversa slēdzis; 11, 15 – reostats; 12- voltmeters; 13- taisngrieža tilts; 14- transformators; 16 - grafiņa stieņi

Elektrodu kamerā (att.1) ir ievietota elektrodu pakete (5), kura sastāv no plakanām alumīnija plātnēm un starp plātnēm grafiņa stieņi, kuras sastiprinātas ar 5 garām skrūvēm. Lai nesaskartos, alumīnija plātnes atdalītas ar plastmasas cilindriskiem izolatoriem. Vidējais attālums starp alumīnija plātnēm 10,8 mm. Pāra un nepāra plātnes savienotas ar vadiem divās grupās, kuras pieslēdzamas pie taisngrieža, attiecīgi pie pozitīvā un negatīvā pola [3].

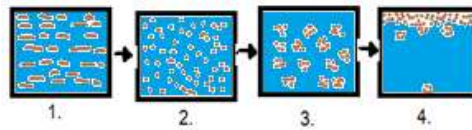
Nosēdvertnē ievietots maisītāja rotors ar lāpstiņām (2). Flotatora tvertnes apakša ir izveidota trijstūra prizmas formā, kurā sakrājas nogulsnes. Papildus aprīkojumā ietilpst: maiņstrāvas transformators(14), taisngrieža tilts(13), ampērmetrs (9), voltmeters (12) un reversa slēdzis (10) [5].

Elektroflotatora kamera tiek piepildīta ar notekūdeņu paraugu, uz alumīnija plātnēm tiek padota līdzstrāva un ieslēgts maisītājs.

Līdz ar to sākas flotācijas process, kurš sastāv no sekojošiem etapiem (2. att.):

1. Trīsvērtīgā alumīnija jonu Al^{3+} izdalīšanās.
2. Al^{3+} tiek izkliedēts pa abām kamerām un sāk veidoties micellas Al_2O_3 .
3. Micellas centriem piesaistot piesārņojumu veidojas pārslas, kā arī notiek flotācijas process, kad piesārņojumam pielīp klāt skābekļa un ūdeņraža burbuļi.

4. Pēc elektriflotācijas procesa pārsļas nostājas ūdens virspusē [3]



2. attēls Elektroflotācijas procesa etapi. [3]

Eksperimenta uzdevums: izpētīt elektroflotācijas procesa efektivitāti atkarībā no koksnes notekūdeņu temperatūras c un elektroflotācijas laika t . Tika izstrādāts divu faktoru nepilnais faktoriālais eksperimenta plāns. Attīrīšanas procesa rezultāti tika vērtēti izmērot sākotnējo un apstrādāto notekūdeņu ζ SP, elektrovadītspēju, pH un nogulsneto vielu masu.

Pētījuma aparātūra:

Eksperimentu veikšanai tika izmantotas sekojošas iekārtas un laboratorijas piederumi: pašizgatavota elektroflotācijas iekārta- laboratorijas mēroga rūpnieciskās iekārtas prototips, elektrotesteris, reostats, vārglāze, svāri, stikla nūjiņa, mērcilindri, piltuves, filtrpapīri[3].

Eksperimentam tika ņemti reālie notekūdeņi no hidrotehniskā baseina. No tvertnes vidū esošā krāna eksperimentam ikreiz tika paņemti tieši 200 ml sagatavotā šķīduma. Analizējamam koksnes šķīduma paraugam tika nodrošinātas temperatūras: $C_1 = 10^{\circ}\text{C}$, $C_2 = 20^{\circ}\text{C}$, $C_3 = 30^{\circ}\text{C}$, $C_4 = 40^{\circ}\text{C}$, $C_5 = 50^{\circ}\text{C}$ [3].

Elektroflotācijas procesa darba gaita

Eksperimenta sākumā tiek saslēgta elektriskā shēma. Visā eksperimenta gaitā ar voltmetra un ampērmetra palīdzību nepārtraukti tiek kontrolēts strāvas stiprums un spriegums, kā arī šķīduma pH vērtība elektroflotācijas kamerā[3].

Pēc tam elektrisko ķēdi ar alumīnija elektrodu paketi pieslēdz pie strāvas avota un sākas elektroflotācijas process. [3]

Maisītājs pirmajā eksperimentā tiek darbināts 10 minūtes, otrajā eksperimentā 20 minūtes, trešajā eksperimentā 30 minūtes, ceturtajā eksperimentā 40 minūtes, piektajā eksperimentā 50 minūtes. Tāds laika intervāls tiek ieturēts eksperimentos ar visiem šķīdumiem. Vēlāk visu iekārtu izslēdz un nogaida 10 minūtes, lai dotā šķīduma pārsļas nostātos ūdens virspusē[3].

Analīžu veikšana

Organiskā stikla tilpnē vidus daļā atrodas krāns un no tā paņem 200ml ūdens, jo tilpnes vidus daļā ir dzidrāks šķīdums. Pēc tam samaisa šķīdumu un ar vārglāzes palīdzību paņem no organiskā stikla tilpnes šķīduma paraugu priekš pārsļu masas noteikšanas. Abi paņemtie paraugi tiek ielieti koniskajās kolbās. Un uz kolbas uzraksta kārtas numuru un novieto pie pārējām kolbām. Mēra pēc kritērijiem elektrovadītspējas un ķīmiskā skābekļa patēriņa izmaiņām[3].

Eksperimenta mainīgie un nemainīgie faktori

Eksperimenta plāns, mainīgie parametri:

- C - temperatūra : $C_1 = 10^{\circ}\text{C}$, $C_2 = 20^{\circ}\text{C}$, $C_3 = 30^{\circ}\text{C}$, $C_4 = 40^{\circ}\text{C}$, $C_5 = 50^{\circ}\text{C}$,
- laiks t : $t_1 = 10$, $t_2 = 20$, $t_3 = 30$, $t_4 = 40$, $t_5 = 50$ min.

Nemainīgie:

- strāvas stiprums $I = 2$ A
 - strāvas blīvums ir 52 A/m²
 - spriegums $V = 21 - 23$ V
- elektrodu materiāls - alumīnijs un grafiits

Pētījumu rezultātu apstrāde

Kopējo notekūdeņu skābumu nosaka pēc formulas:

$$C_{anal}^{sk} = \frac{C_{KCl} * V_{KCl} * V}{V_{izv} * m_{augšnes}} * 100 \text{ [ml/100ml]},$$

kur

C_{KCl} - KCl koncentrācija [g/ml],

V_{KCl} - KCl daudzums, izmantotais titrēšanai [ml],

V_{izv} - izvilkuma daudzums, kurš tika ņemts analīzei [ml].

Masas koncentrāciju (c) [ml/l], zinot daudzuma koncentrāciju (C_N) [mols/l], aprēķina pēc formulas: $C = C_N * M$, kur M ir vielas molmasa.

$$M_{C_{10}H_{18}N_2Na_2O_2} = 244 \text{ g/mol} = \frac{224 \text{ g/mol} * 0,05 \text{ N}}{1000 \text{ ml}} = 0,0122 \text{ ml/ml}$$

Kalcija satura **noteikšana** notekūdeņos:

1) Koksnes notekūdeņi no SIA "Verems"

$$C_{anal}^{sk} = \frac{C_{KCl} * V_{KCl} * V}{V_{izv} * m_{augšnes}} * 100 = \frac{0,0122 \text{ ml/ml} * 2,2 \text{ ml/ml}}{50 \text{ ml/ml}} * 100 = 0,532 \text{ ml/100ml} = 0,53$$

ml/l

2) Koksnes notekūdeņi pēc attīrīšanas

$$C_{anal}^{sk}(C_1 t_1) = 0,53 \text{ ml/l}; \quad C_{anal}^{sk}(C_2 t_2) = 0,47 \text{ ml/l}; \quad C_{anal}^{sk}(C_3 t_3) = 0,52 \text{ ml/l};$$

$$C_{anal}^{sk}(C_4 t_4) = 0,53 \text{ ml/l}; \quad C_{anal}^{sk}(C_5 t_5) = 0,52 \text{ ml/l}; \quad C_{anal}^{sk}(C_5 t_1) = 0,53 \text{ ml/l};$$

$$C_{anal}^{sk}(C_4 t_2) = 0,53 \text{ ml/l}; \quad C_{anal}^{sk}(C_2 t_4) = 0,51 \text{ ml/l}; \quad C_{anal}^{sk}(C_5 t_1) = 0,52 \text{ ml/l};$$

Kalcija un magnija kopējā satura noteikšana notekūdeņos:

1) Koksnes notekūdeņi no SIA "Verems"

$$C_{anal}^{sk} = \frac{C_{KCl} * V_{KCl} * V}{V_{izv} * m_{augšnes}} * 100 = 0,94 \text{ g/kg}$$

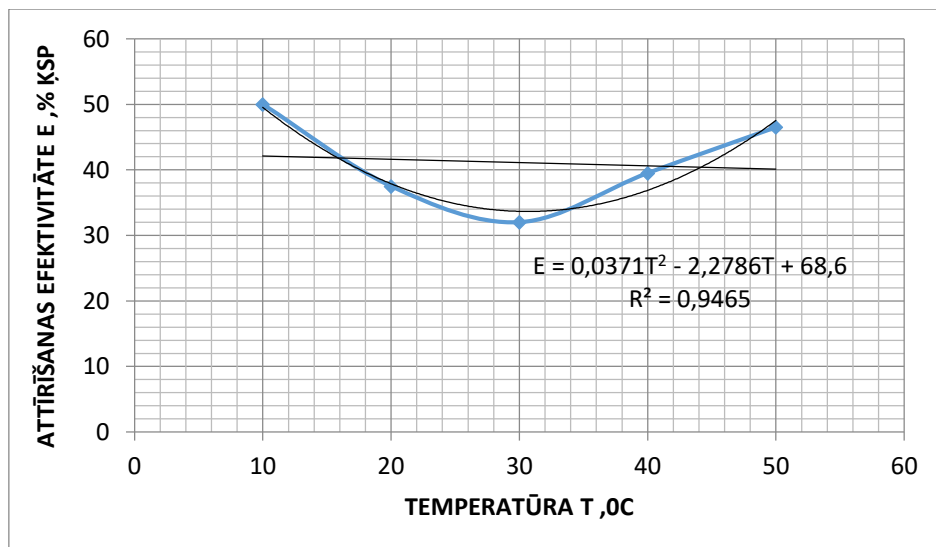
Pārslu masas aprēķins:

$$m_1 - m_2 = m_3$$

m_2 - filtrpapīra masa

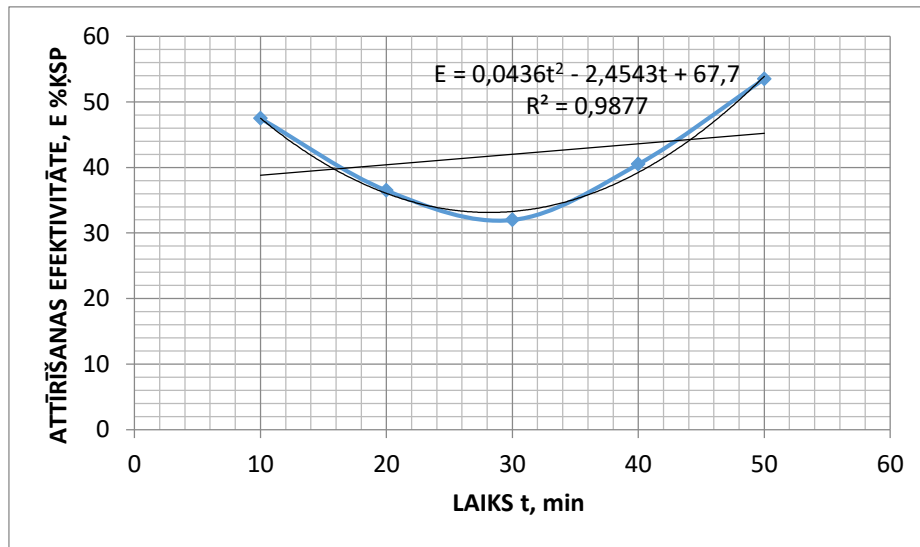
m_1 - filtrpapīra un sausās vielas masa (200ml)

m_3 - sausās vielas masa, $C_{1t_5} - 1,05 - 0,75 = 0,31 \text{ g}$, $1l - 1,5g$



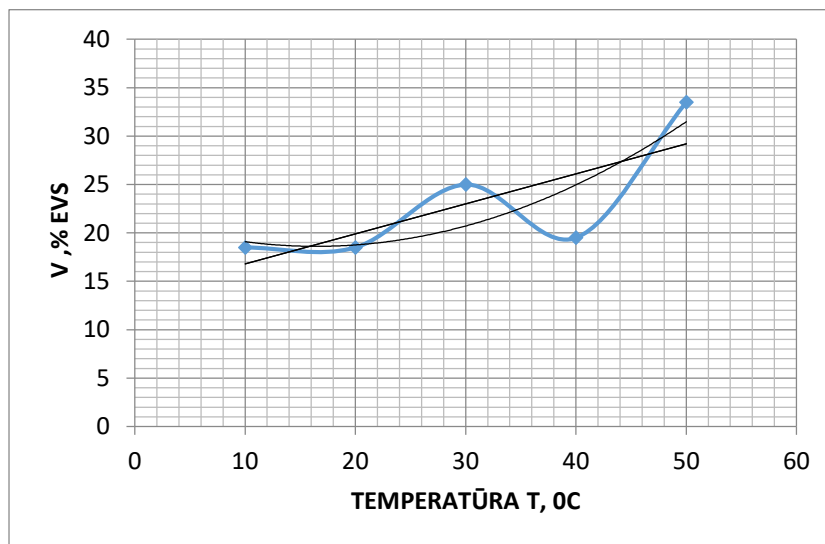
3.attēls Ķīmiska skābekļa patēriņa izmaiņas atkarībā no temperatūras T

Ķīmiskais skābekļa patēriņš tieši raksturo attīrīšanas efektivitāti. Vislielākais attīrīšanas efekts ir pie 10 °C kā arī otrais lielākais attīrīšanas efekts ir pie 50 °C, bet grafikā redzams, kas vismazākais attīrīšanas efekts ir pie 30 °C (att. 3.). Regresijas koeficients - 0,946 –korelācijas vienādojums precīzi apraksta sakarību starp ĶSP un temperatūru .



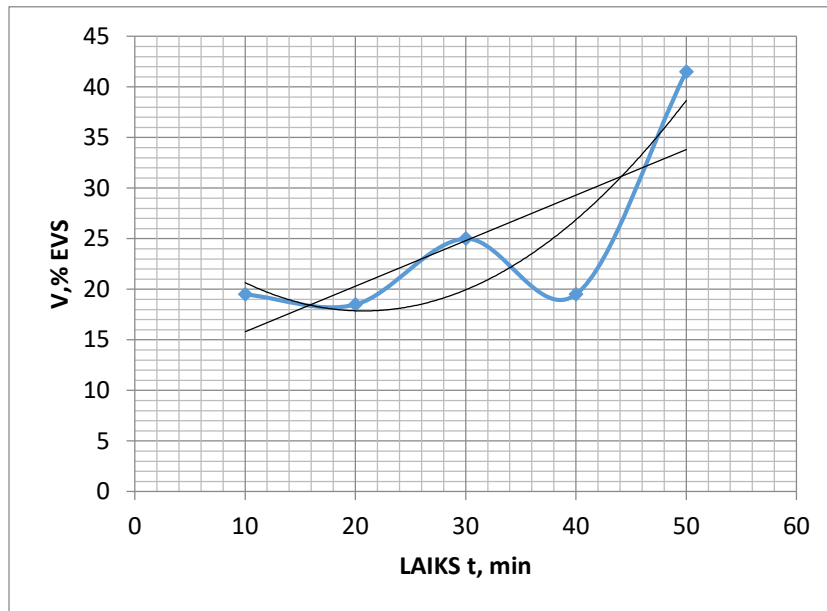
4.attēls Ķīmiska skābekļa patēriņa izmaiņas no elektroflotācijas laika t

Sakarība starp ĶSP izmaiņām un elektroflotācijas laiku rāda minimālo attīrīšanas efektu pie 30 min (att. 4.). Vislielākais attīrīšanas efekts ir pie 50 min, kā arī otrais lielākais attīrīšanas efekts ir pie 10 min. Izveidotā matemātiskā sakarība starp šiem lielumiem arī ir ar visai augstu regresijas koeficientu $R^2=0,9877$



5. attēls Elektrovadītspējas izmaiņas atkarība no temperatūras T

Elektrovadītspējas izmaiņas atkarība no temperatūras raksturo pieaugoša polinomu līkne ar minimumiem un maksimumiem (att. 5.). Minimuma punktos elektrovadītspēja ir liela, savukārt maksimuma punktos elektrovadītspēja ir maza. Elektrovadītspējas minimumi novērojami pie 10°C, 20°C, 40 °C, savukārt maksimumi pie 30°C un 50°C temperatūras. Koksnes notekūdeņi satur celulozi, lignīnu un ekstraktvielas. Maksimumi un minimumi saistīti ar attiecīgo daļiņu ķīmiskās mijiedarbības procesiem pie attiecīgiem laikiem un attiecīgās temperatūras.



6. attēls Elektrovadītspējas izmaiņas atkarība no elektroflotācijas laika t

Elektro vadītspējas izmaiņas atkarība no laika raksturo pieaugoša polinomu līkne ar minimumiem un maksimumiem. Elektro vadītspējas minimumi novērojami pie 10, 20, 40 min., savukārt maksimumi pie 30 un 50 min (att. 6.)

Pētījuma rezultāti

1. tabula

Eksperimenta rezultāti ar hidrotermiskā baseina koksnes notekūdeņiem

Faktoru līmeņi (C-temperatūra, t- laiks)	laiks	PH att., šķ.	EVS att. mS	ĶSP att., g/l	Nogulšņu masa(1L), g	Kalcija saturs notekūdeņos ml/l
C1t1	10	5,01	216	3,20	1,3	0,53
C2t2	20	5	215	3,52	1,5	0,47
C3t3	30	5,1	200	3,77	7	0,53
C4t4	40	5,08	211	3,20	7,25	0,53
C5t5	50	5,07	140	2,8	8	0,52
C5t1	10	5	217	2,68	1,4	0,53
C4t2	20	5,01	218	3,46	1,65	0,53
C2t4	40	5	219	3,38	6	0,51
C1t5	50	5	212	2,34	1,5	0,52

Neattīrīto notekūdeņu parametri : $\text{ĶSP}=5,51 \text{ g/l}$, $\text{EVS}=266 \text{ mS}$, $\text{pH}=5,17$, $C_{\text{anal.,kalcija saturs}}=0,53 \text{ ml/l}$.

Eksperimentālas iekārtās darbināšanas laiks (t) un temperatūra(C) ir mainīgie faktori, kurus mainot (savstarpēji kombinējot) tiek iegūti dažādi attīrīšanas efektivitātes rezultātus raksturojoši rādītāji. No tabulas 2.3. redzams, ka pie 30°C un pie 30 minūtēm ĶSP ir vislielākais ($3,77 \text{ g/l}$), savukārt vismazākais ($2,34 \text{ g/l}$) pie 10°C un 50 minūtēm. Vismazākā

elektrovadītspēja (140 mS) ir pie 50 °C un 50 minūtēm, tas ir loģiski, jo ir viss lielākā (219 mS) temperatūra un laiks, rodas vislielākā pārslu masa, bet pie vislielākā elektrovadītspēja ir pie 20 °C un 40 minūtēm. Vislielākā pārslu masa (8 g) ir pie 50 °C un 50 minūtēm, bet vismazākā (1,3 g) ir pie 10 °C un 10 minūtēm - mazākā laika un mazākās temperatūras. Neattīrītiem un attīrītiem koksnes notekūdeņiem pH (5-5,17) un kalcija (0,47 - 0,53 ml/l) saturs ir praktiski nemainīgs visos eksperimentos visā divfaktoriālā eksperimenta plāna gaitā (skat. 1. tabulu).

Secinājumi

Ķīmiskais skābekļa patēriņš (KSP) tieši raksturo attīrīšanas efektivitāti. Veicot eksperimentu ar kokapstrādes uzņēmuma notekūdeņiem izmantojot elektroflotācijas metodi tika noskaidrots, ka vislielākais attīrīšanas efekts atkarībā no temperatūras ir pie 10 °C un pie 50 °C, savukārt attīrīšanas efekts atkarībā no laika ir pie 10 un 50 min.

Izmantojot elektroflotācijas metodi koksnes notekūdeņu attīrīšanā vislielākais efekts tiktu panākts pie 10 grādiem un iekārtu darbinot 50 minūtes.

Elektrovadītspējas izmaiņas atkarība no temperatūras raksturo pieaugoša polinomu līkne ar minimumiem un maksimumiem. Elektrovadītspēja raksturo koksnes notekūdeņu ķīmisko daļiņu mijiedarbību elektroflotācijas laikā, taču daļēji var raksturot attīrīšanas efektivitāti.

Kopējā virzība: elektrovadītspēja cikliski samazinās, palielinoties gan laikam, gan temperatūrai.

Literatūra

1. Brovkina J., Promocijas darba kopsavilkums. Finiera ražošanas hidrotermiskā baseina notekūdeņu attīrīšanas metodes pilnveidošana, iegūto koagulātu raksturojums un izmantošanas iespējas, (Sk. Internetā 11.11.2016.) <https://ortus.rtu.lv/science/lv/publications/15130>
2. Brovkina J., Sanita Skudra, Galija Šuļga, Publikācija, Finiera ražošanā izmantojamās bērzu koksnes hidrotermiskās apstrādes modeļa izstrāde. (Sk. Internetā 12.09.2016.) <https://ortus.rtu.lv/science/lv/publications/8424/fulltext.pdf>
3. Lupiķis J. Diplomprojekts, Veļas mazgātavas notekūdeņu attīrīšanas ar elektrokoagulācijas metodi projekts, Rēzeknes Augstskola, Inženieru fakultāte. Zin.vad. Gotfrīds Noviks. Rēzekne, 71 lpp.
4. Wang C. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation, Sk. Internetā(10.26.2016.), <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408011710>
5. Xueming C., Guohua C., Novel Electrode System for Electroflotation of Wastewater, Sk. Internetā(10.05.2016.), <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es011003u>
6. Матов, Б.М. *Электрофлотационная очистка сточных вод*. Кишинев: Картя Маолдаванеска, 1982.