

Технічні науки

УДК 676: 628.1

Плосконос Віктор Григорович

*кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"*

Плосконос Виктор Григорьевич

*кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
доцент кафедры экологии и технологии растительных полимеров
Национальный технический университет Украины
"Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского"*

Ploskonos Viktor

*Candidate of Technical Sciences, Senior Scientist, Assistant Professor of
the Department of Ecology and Plant Polymers Technology
National Technical University of Ukraine
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"*

ПРОЦЕС НАКОПИЧЕННЯ ВОДОРОЗЧИННИХ МІНЕРАЛЬНИХ І

ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В СИСТЕМАХ ОБОРОТНОГО

ВОДОКОРИСТУВАННЯ - ЯК ОБ'ЄКТ МОДЕЛЮВАННЯ

ПРОЦЕСС НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ

МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СИСТЕМАХ

ОБОРОТНОГО ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ - КАК ОБЪЕКТ

МОДЕЛИРОВАНИЯ

PROCESS OF ACCUMULATION OF WATER-SOLUBLE MINERAL

AND ORGANIC SUBSTANCES IN THE SYSTEMS OF CIRCULATING

WATER USE - AS A SIMULATION OBJECT

Анотація. Досліджено та проаналізовано негативні явища, що виникають у водотоках виробництва паперу та картону з мінімальним споживанням свіжої води. Встановлено, що основним джерелом забруднення водотоків є вихідна сировина та допоміжні хімічні речовини; визначено рівні забруднення мінеральними та органічними водорозчинними речовинами.

Ключові слова: система водокористування, виробництво паперу та картону, мінеральні та органічні водорозчинні речовини.

Аннотация. Исследованы и проанализированы негативные явления, возникающие в водотоках производства бумаги и картона с минимальным потреблением свежей воды. Установлено, что основным источником загрязнения водотоков являются исходное сырье и вспомогательные химические вещества; определены уровни загрязнения минеральными и органическими водорастворимыми веществами.

Ключевые слова: система водопользования, производство бумаги и картона, минеральные и органические водорастворимые вещества.

Summary. The negative phenomena which arise in water flows of paper and cardboard production with minimal fresh water consumption are researched and analyzed. It was established that the main source of water streams pollution are the original raw material and auxiliary chemicals; the levels of pollution with mineral and organic water-soluble substances are determined.

Key words: water use system, paper and cardboard production, mineral and organic water-soluble substances.

Впровадження маловідходних технологічних процесів базується на мінімізації питомих норм споживання свіжої води та, відповідно,

підвищенні ступеня замикання системи водокористування виробництва паперу та картону [1]. Але, разом з тим, на ряду з позитивними аспектами у виробничому процесі, як показує аналіз літературних джерел, значно підвищується ймовірність створення умов до появи негативних явищ, а саме:

- концентрування мінеральних електролітів;
- підвищення концентрації водорозчинних органічних речовин;
- накопичення дисперсних часток;
- акумулювання теплової енергії і, як наслідок, підвищення температури водопотоків.

Для аналізу і вирішення таких або інших подібних проблем розроблено методологію системного підходу до дослідження динаміки функціонування складних систем [1], яка використовується на практиці з врахуванням структурних аспектів взаємодії елементів такої системи [2].

Отже, рівень мінералізації електролітів у воді, що циркулює в замкнених системах водокористування, може підвищуватися до 11 г/dm^3 . При цьому, переважно накопичуються сульфати, хлориди та катіони кальцію.

Присутність в зворотних водах сульфатів, карбонатів або оксалатів в сполученні з катіонами кальцію, магнію, марганцю, заліза, алюмінію і барію є джерелом більшості відкладень солей кальцію та магнію на стінках трубопроводів, а також інших утруднень, які можуть виникнути в технологічному процесі виробництва паперу та картону.

Однією із головних проблем, що виникають в результаті багатократного використання зворотних вод, є також корозія, яка руйнує технологічне обладнання в результаті того, що відбуваються електрохімічні, хімічні та біохімічні процеси. На швидкість протікання процесу корозії впливають такі фактори, як рН середовища, кількість розчиненого кисню, концентрація сульфатів, хлоридів, загальна кількість

розчинених мінеральних речовин, жорсткість води, лужність або кислотність середовища, температура, концентрація вуглекислого газу та інші фактори. Зокрема, за наявності сульфат-іонів, які є одним із основних компонентів, що накопичуються в системах зворотного водокористування, інтенсивно розвиваються сульфат відновлювальні бактерії, що також відмічається в літературі на дану тему. Результатом діяльності цих бактерій є сірководень, який ініціює процес корозії трубопроводів і обладнання. Також ці бактерії можуть використовувати катодний водень, присутність якого є бажаною, тому що він сприяє сповільненню або навіть припиненню процесу корозії.

Водорозчинні органічні речовини також мають тенденцію до накопичення у зворотних водах виробничого процесу і це виявляє негативний вплив на властивості паперу (картону). Як відомо, органічні речовини сумарно характеризуються показниками біологічного споживання кисню мікроорганізмами протягом 5 діб (БСК₅) або хімічного споживання кисню (ХСК), який показує потребу в ньому для повного окислення органічних речовин, що містяться у воді. Як результат негативного впливу органічних речовин, деякі автори досліджень відмічають, що після навіть 48 годин роботи на промисловій папероробній машині в замкнутому циклі водокористування спостерігалось різке зниження міцності паперу та ступеня його проклеювання.

Особливі ускладнення в технологічному процесі виробництва паперу або картону може викликати наявність в зворотних водах дисперсних часток. Їх накопичення призводить до засмічування сіток паперо-картонробних машин, зростанню чисельності мікроорганізмів, що, в кінцевому варіанті, визиває інтенсивне утворення слизу на обладнанні, а також інші технологічні ускладнення.

Як витікає з літературних джерел, спроби фізичного моделювання, а також досліді на дослідно-промислових установках дозволяють виявити

лише окремі аспекти явищ, що виникають в замкнених системах водокористування, але не дають однозначної відповіді на питання, яким чином зміниться стан зворотних і стічних вод (ступінь їх забруднення) в залежності від варіювання одного або декількох факторів технологічного процесу. Серед цих факторів можливо виділити такі: споживання і якість свіжої води, вид і якість вихідних волокнистих напівфабрикатів, параметри технологічного процесу, клас хімічних допоміжних речовин, що використовуються, компоновка технологічного обладнання та інші.

Разом з тим, аналіз результатів показує, що отримані дані не завжди узгоджуються між собою. Це можливо пояснити тим, що дослідження проводилися не в ідентичних умовах і за різного співвідношення обладнання в схемах технологічного процесу, систем водокористування і очистки стічних вод, а також інших факторів. В цьому випадку зберігаються лише загальні тенденції та закономірності, а якісні показники забрудненості зворотних і стічних вод багато в чому залежать від конкретних виробничих умов.

Таким чином, напрошується висновок, що необхідно застосовувати системний підхід до аналізу таких проблем [1] та використовувати сучасні засоби комп'ютерної техніки і методи математичного моделювання.

Специфіка складних технологічних систем, до яких відносяться виробництво паперу та картону з мінімальним споживанням свіжої води, вимагає розглядати зовнішнє середовище в якості основного джерела забруднення мінеральними і органічними речовинами. З цією метою належить виявити та вивчити всі джерела надходження хімічних речовин, виходячи з режимів виготовлення паперу і картону, враховуючи при цьому найближчі перспективи використання нових видів сировини і допоміжних хімічних речовин.

В першу чергу – це волокниста сировина, яка є одним із джерел забруднення водопотоків картонно-паперового виробництва

водорозчинними мінеральними і органічними речовинами. Однак відомості про кількісний і якісний склад цих речовин у літературі практично відсутні.

Таким чином, з метою визначення питомої кількості водорозчинних забруднень у волокнистій сировині досліджували целюлозу різних видів, деревну масу і макулатуру. В процесі визначення цього показника в макулатурі утруднення полягали в тому, що за основу сортування вторинної сировини за марками прийнято принцип композиційного складу маси за волокном, ступенем забруднення і кольором. Враховуючи, що з метою вдосконалення способу розподілу вторинної сировини на певні групи, викликаного вимогами виробництва, постійно відбуваються зміни в марках макулатури, зручно подати мінімальні і максимальні значення питомих забруднень, що вимиваються із вторинної сировини.

Так, в 1 т макулатури вміст сульфатів може коливатися від 0,2 до 0,5 кг, хлоридів - від 0,2 до 1,5 кг. Вміст катіонів магнію може досягати в середньому 0,1 кг, натрію - від 0,1 до 1,5, кальцію - 0,3 - 0,9 кг.

Визначення аналогічних показників в інших видах волокнистих напівфабрикатів (целюлоза, деревна маса) показало, що вміст їх менше піддається коливанням. Так, вміст катіонів кальцію і магнію в основному стабільний і тримається, відповідно, на рівні 0,3 і 0,1 кг. Вміст сульфатів коливається від 0,1 до 0,5 кг, хлоридів - від 0,3 до 0,5, а натрію - від 0,1 до 0,2 кг.

Разом з тим, водорозчинні органічні речовини, які вимиваються з волокнистої сировини, вирізняються за своїм складом для різних видів сировини. Причина в тому, що однакової кількості розчинених органічних речовин можуть відповідати різні показники БСК₅ і ХСК. Тому, з метою перерахування розчинених органічних речовин у показники БСК₅ і ХСК потрібно додатково враховувати співвідношення показників ХСК/БСК₅ і БСК₅/розчинені органічні речовини.

Наступний крок - детальне ознайомлення з технологічними регламентами виробництва паперу і картону та проведення серії експериментів. Це дало можливість простежити закономірності впливу окремих факторів, які відносяться до групи технологічних, на процес розчинення мінеральних і органічних речовин, що втримуються у волокнистій сировині. Природно, що при цьому розглядалися технологічні процеси виробництва паперу і картону, що включають етапи розмелювання волокнистих напівфабрикатів, сортування і очищення волокнистої суспензії і наступного відливання паперового (картонного) полотна.

Як впливає із технологічних регламентів, концентрація маси на стадії її підготовки перебуває в межах $2,5 \div 3,0$ %, а під час відливання на КРМ (ПРМ) - $0,25 \div 0,5$ %. Ці межі характерні для технології виробництва картонно-паперової продукції, у композиції якої використовується макулатура.

Як показує досвід роботи підприємств галузі, ступінь млива маси знаходиться в межах від 25 до 45° ШР, тоді як потоки маси, що містять целюлозне волокно, можуть мати і більш низьку ступінь млива маси – $18 \div 25^{\circ}$ ШР. Підвищення показника ступеня млива до 50° ШР можливе в результаті того, що концентрація мінеральних і органічних зважених у зворотних водах, що використовується для розбавлення маси, коливається в межах від 50 до $2000 \text{ мг} \backslash \text{dm}^3$.

Разом з тим, середня температура водопотоків, в залежності від періоду року, коливається в інтервалі від 18 до 38°C . Оскільки в процесі проектування картонно-паперових підприємств, що переробляють макулатуру, можливе додавання процесу термічної обробки макулатурної маси, інтервал коливань температури необхідно розширити до 90°C . Також з метою вивчення впливу тривалості контакту маси з водою на кількість десорбованих мінеральних і органічних речовин, тривалість

контакту під час проведення експериментальних досліджень установлюється в межах 15-120 хвилин. При цьому час 2 години взято із розрахунку, що в умовах виробництва для нормальної роботи підприємства зазвичай створюється двохгодинний запас маси.

В ході проведення попередніх експериментальних досліджень встановлено, що водорозчинні мінеральні речовини в процесі контакту з першими дозами виробничої води практично повністю переходять в розчин, тому подальша зміна технологічних факторів в зазначених вище інтервалах не виявляє помітного впливу на процес десорбції іонів із волокнистої сировини. Разом з тим, підвищення температури макулатурної маси вище 40 °С дещо підвищує кількість іонів, що вимиваються. Але це підвищення проявляється, в основному, за росту температури вище 80 °С. Враховуючи ті обставини, що з волокнистою сировиною надходить значно менше водорозчинних мінеральних речовин, ніж з мінеральними добавками, знехтування цим фактом не вносить значної похибки в подальші розрахунки.

Наведені вище передумови дозволяють зробити висновки, що процес екстракції мінеральних речовин, які знаходяться в волокнистих напівфабрикатах, можливо описати залежностями [2], з яких слідує, що концентрація на виході відділу (підсистеми) підготовки маси дорівнює сумі мінеральних речовин, що надходять (з врахуванням розчинного і нерозчинного станів), поділеної на сумарний обсяг вхідних водопотоків.

Разом з тим, концентрація водорозчинних органічних речовин, а також показники БСК₅ і ХСК в зворотних водах, які використовуються в технологічному процесі взамін свіжої води, залежать від багатьох факторів, що потребує подальшого вивчення цього явища.

Так, в процесі коливання концентрації маси відбувається також зміна концентрації водорозчинних мінеральних і органічних речовин. Разом з тим, прямої пропорційності не спостерігається, особливо за

низьких температур. З іншого боку, з підвищенням ступеня млива маси інтенсифікуються процеси екстракції водорозчинних органічних речовин. Але, для всіх видів волокнистої сировини приріст ступеня млива вище 50⁰ШР практично не інтенсифікує процес десорбції водорозчинних органічних речовин, а в деяких випадках відбувається навіть зниження концентрації органічних речовин за рахунок збільшення питомої поверхні волокнистого матеріалу та сорбції на його поверхні водорозчинних органічних речовин.

Підвищення температури в процесі гарячої обробки маси (в лабораторних умовах проба витримувалася на протязі 1 години на гарячій бані за температури 90⁰С) сприяє додатковому вимиванню водорозчинних речовин органічного походження. Це ще один із факторів, що відноситься до групи технологічних.

Значний вплив на сорбцію водорозчинних органічних речовин із волокнистої сировини в процесі виробництва має якість вихідної води. Відомо, що в технологічних системах, які наближені до замкнутих, лише в початковий момент роботи системи використовується свіжа вода. В подальшому основним транспортним засобом маси служить зворотна вода, яка не однократно вступала в контакт з масою та хімікатами. Підвищення концентрації водорозчинних органічних речовин у такій воді певним чином сповільнює швидкість екстракції в результаті зменшення градієнта концентрацій органічних речовин в порах волокна.

Таким чином, процес екстракції водорозчинних органічних речовин із волокнистих напівфабрикатів потребує врахування комплексного впливу всіх перерахованих вище факторів.

Разом з тим, в процесі виробництва паперу та картону широко використовуються допоміжні хімічні речовини (ДХР), які можна віднести до досить сильних джерел забруднення водопотоків виробництва паперу та картону водорозчинними органічними речовинами. До них відносяться,

в основному, проклеювальні речовини, а також ДХР, що використовуються для підвищення ступеня утримання дрібного волокна, наповнювача, проклеювальних речовин, а також під час очищення стічних вод. В деяких випадках використовуються і інші добавки. Наприклад, з метою облагородження поверхні паперового (картонного) полотна, нанесення покриттів, придання паперу (картону) властивостей вологоміцності, для погашення піни та ін.

В результаті аналізу технологічних регламентів виробництва паперу та картону визначається перелік ДХР, що використовуються в цих виробництвах, а також враховується її питома витрата.

Під час визначення кількості неорганічних речовин, що переходять в розчин, необхідно, в першу чергу, виходити із вмісту активного продукту (у відповідності із ДСТУ, ГОСТ або ТУ на даний продукт).

Разом з тим, для багатьох ДХР (за виключенням каустичної соди, сірчаної кислоти, хлористого калію, які мають високу розчинність, а також наповнювачів, які у воді практично не розчиняються) недостатньо знати тільки долю активної речовини в товарному продукті. За такого підходу деякі елементи, що переходять у воду в процесі виробництва паперу та картону, можуть бути не враховані.

Отже, для визначення кількості мінеральних допоміжних речовин, що перейшли в розчинний стан, необхідно враховувати ще і технологічні фактори, що проявляються на стадії, на якій дані ДХР вносяться. Так, наприклад, сірчаноокислий алюміній, що використовується в процесі проклейки паперу та картону, вступає в реакцію з резинатом натрію, в результаті якої відбувається заміщення натрію еквівалентною кількістю алюмінію, а сульфат-іони практично повністю переходять у воду.

Для вивчення утримання картонним (паперовим) полотном сульфат-іонів, які є наслідком використання сірчаноокислого алюмінію, проведено розрахунки балансу сульфатів на двох діючих виробництвах. В результаті

проведених замірів і розрахунків встановлено, що середній коефіцієнт утримання сульфат-іонів картонним полотном дорівнює 8,3 % (приблизно та кількість, що виноситься водою, яка міститься у полотні, що надходить на сушіння). Відповідно, 91,7 % сульфат-іонів переходять в розчин і поступово накопичуються у водопотоках картонно-паперового виробництва.

В процесі використання сірчанокислового алюмінію в якості коагулянту для очищення стічних вод, катіон алюмінію за рН, що дорівнює 5,5-7,0, практично кількісно переходить в осад, а кількість сульфат-іонів, які переходять у воду, коливається в межах від 88,9 до 98,4 %. Отримані результати узгоджуються з теорією коагуляції.

В ході експериментальних досліджень також встановлено, що в процесі облагородження макулатури хімічні сполуки натрію, сприяючи набряканню целюлозних волокон та диспергуванню друкарських фарб, не утворюють стійких хімічних сполук. Частково сорбуючись волокнистими матеріалами в лужному середовищі, натрій після нейтралізації маси повністю переходить у воду у вигляді розчинних сполук.

Висновки. Таким чином, в ході попередніх досліджень складної технологічної системи виробництва паперу та картону практично досліджено всі процеси накопичення водорозчинних мінеральних і органічних речовин та визначено їх вплив на стан зворотних та стічних вод.

Невивченим залишається процес екстракції водорозчинних органічних речовин із волокнистої сировини, що використовується під час виробництва паперу та картону. Тому для подальшого вирішення цього питання необхідно, в першу чергу, визначитися із переліком впливових факторів, розробити матрицю експериментальних досліджень, провести відповідні експерименти, які послужать базою для створення математичних моделей досліджуваних процесів.

Література

1. Плосконос В. Г. Аналіз стану систем картонно-паперового виробництва з мінімальним споживанням свіжої води // Міжнародний науковий журнал "Інтернаука". - 2017.- №15(37). – т.1. – с .52-55. DOI: 10.25313/2520-2057-2017-15-3055.
2. Плосконос В. Г. Використання топологічного методу для відображення структурних аспектів складних технологічних систем // Міжнародний науковий журнал "Інтернаука".- 2017 - № 17(39). – т. 1. – с. 66-69, DOI:10.25313/2520-2057-2017-17-3161.