

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts

Jūlija BROVKINA

Doktora studiju programmas „Ķīmijas Tehnoloģija” doktorante

**FINIERA RAŽOŠANAS HIDROTERMISKĀ BASEINA
NOTEKŪDEŅU ATTĪRĪŠANAS METODES
PILNVEIDOŠANA, IEGŪTO KOAGULĀTU
RAKSTUROJUMS UN IZMANTOŠANAS IESPĒJAS**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji
Dr.habil.chem., vadošā pētniece
Galija ŠUĻGA
Dr.sc.ing. profesors
Jurijs OZOLIŅŠ

Rīga 2012

UDK 628.31 (043.2)

Br 766f

Brovkina J. Finiera ražošanas hidrotermiskā baseina notekūdeņu attīrīšanas metodes pilnveidošana, iegūto koagulātu raksturojums un izmantošanas iespējas. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2012.-27 lpp.

Iespiests saskaņā ar VĶT institūta 2012.gada 14. jūnija lēmumu, protokols Nr. 23-11/12



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».

Promocijas darbs izstrādāts:



Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas institūtā,
Rīgas Tehniskās universitātes Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūtā.

ISBN 978-9934-507-05-2

PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU ĶĪMIJAS TEHNOLOĢIJAS
DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ
UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2013. gada 4. janvārī plkst. 13.00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Vadošais pētnieks, Dr.sc.ing. Jānis Zicāns
Rīgas Tehniskā universitāte

Vadošais pētnieks, Dr.sc.ing. Sergejs Gaidukovs
Rīgas Tehniskā universitāte

Profesors, Dr. chem. Andris Morozovs
Latvijas Lauksaimniecības universitāte

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Jūlija Brovkina

Datums: 29.11.2012.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu (6 nodaļas), eksperimentālo daļu (7 nodaļas), rezultātus un to izvērtējumu (7 nodaļas), secinājumus, literatūras sarakstu, 51 attēlu, 27 tabulas, 27 formulas, 1 pielikumu, kopā 159 lappuses. Literatūras sarakstā ir 323 nosaukumi.

PATEICĪBA

Izsaku visdziļāko pateicību promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem Dr. habil. chem. Galijai Šuļgai un Dr.sc.ing. Jurijam Ozoliņam par motivāciju, savlaicīgu palīdzību, pacietību un morālu atbalstu darba izstrādes laikā.

Vēlos pateikties visiem LV Koksnes Ķīmijas institūta un Vispārīgas ķīmijas tehnoloģijas institūta kolēģiem, kas praktiski mani atbalstīja disertācijas izstrādāšanas laikā, veicot nepieciešamās analīzes, par vērtīgiem padomiem visos šo studiju gados un objektīvu darba kritiku.

Izsaku pateicību SIA Vides Audits, SIA Hidrostandarts par sadarbību darba veikšanā.

Vissirsnīgākais paldies maniem vecākiem, vīram un dēlam, draugiem par iedvesmu, ticību, nenovērtējamo pacietību un atbalstu.

Jūlija B.

SATURS

PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE	6
LITERATŪRAS APSKATS	11
EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	12
DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	13
SECINĀJUMI.....	25
LITERATŪRAS SARAKSTS.....	27

SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

BSP ₅	Bioķīmiskā skābekļa patēriņš 5 dienu laikā
¹³ C-KMR	Kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopija
DTA	Diferenciāļtermiskā analīze
ESI-MS	Jonizācijas masspektrometrija
FT-IR	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
FE-SEM	Lauka emisijas skenējošā elektronu mikroskopija
HLES	Koksnes izcelsmes piesārņotāji
KSPAC	Kompozītkoagulants uz polialumīnija hlorīda un alumīnija sulfāta bāzes
KHPAC	Jauns kompozītkoagulants uz polialumīnija hlorīda bāzes
ĶSP	Ķīmiskā skābekļa patēriņš
LSV	Lignīnsaturošās un aromātiskās dabas vielas
LTM	Latvijas triasu māls
LTM 011	Modificētais Latvijas māls ar 0,11% koagulāta saturu
LTM 011-800	Modificētais Latvijas māls ar 0,11% koagulāta saturu un termiski apstrādāts 800°C temperatūrā
MŠ	Modeļšķīdums
NŪ	Hidrotermiskā baseina notekūdeņi
PAC	Polialumīnija hlorīds
PI	Permanganāta indekss
TOC	Kopējais organiskais ogleklis
SVI	Nogulšņu indekss

PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE

Viena no visvairāk attīstītām koksnes pārstrādes nozarēm Latvijā ir finiera ražošana [1]. Jāatzīmē, ka mežsaimniecības kompleksa uzņēmumi ieņem līderpozīcijas starp ražošanas nozarēm pēc negatīvās ietekmes uz apkārtējo vidi. Koksnes pārstrādes rezultātā veidojas liels notekūdeņu daudzums, kas raksturojas ar specifisku nokrāsu un augstu ķīmiskā skābekļa patēriņu (KSP).

Tēmas aktualitāti nosaka tas, ka Eiropas Savienība izvirza prasības stingri kontrolēt notekūdeņu kvalitātes rādītājus - KSP, BSP₅, krāsainību un suspendēto vielu daudzumu, izlaižot tos pilsētas kanalizācijas tīklā [2, 3]. Vairumā gadījumu mežsaimniecības kompleksa ražotnēs nav centralizētu notekūdeņu attīrīšanas iekārtu [4]. Līdz ar to rodas problēma, kas saistīta ar notekūdeņu attīrīšanas tehnoloģijas ieviešanu uzņēmumos, nolūkā pilnīgāk izdalīt koksnes izcelsmes piesārņotājus (HLES) no tehnoloģiskās plūsmas un attīrīto ūdeni atkārtoti izmantot ražošanas vajadzībām.

Promocijas darba mērķi

1) pētīt koksnes izcelsmes piesārņojuma koagulācijas procesus notekūdeņos pēc koksnes maigās hidrolīzes, izmantojot alumīniju saturošus koagulantus un kompozītkoagulantus;

2) pētīt hidrotermisko baseinu notekūdeņu attīrīšanas iespēju, izmantojot komplekso koagulācijas un ozonēšanas metodi;

3) novērtēt iegūto koagulātu izmantošanas iespējas sorbcijas spējas paaugstināšanai uz mālu bāzes radītajos sorbentos.

Promocijas darba uzdevumi

1) analizēt literatūras avotus par mūsdienīgu pieeju jautājumā par ražošanas notekūdeņu attīrīšanu no HLES piemaisījumiem. Apkopot teorētisko un praktisko informāciju par koagulācijas un ozonēšanas metodēm. Izanalizēt informāciju par alumīniju saturošiem kompozītkoagulantiem;

2) laboratorijas apstākļos iegūt modeļšķīdumu, kas pēc ķīmiskā raksturojuma imitē finiera rūpniecības hidrotermisko baseinu notekūdeņus;

3) pētīt HLES komponentu sedimentatīvo stabilitāti un to koagulācijas likumsakarības no modeļšķīduma plašā vides pH un alumīnija sāļu (alumīnija sulfāts,

alumīnija hlorīds, polialumīnija hlorīds, kompozītkoagulants uz polialumīnija hlorīda bāzes) dozu diapazonā;

4) izstrādāt jaunu efektīvu kompozītkoagulantu uz polialumīnija hlorīda bāzes hemiceluložu un lignīnsaturošo vielu izdalīšanai;

5) pētīt ozonēšanas procesa efektivitāti atlikušā HLES noārdīšanai filtrātos, kas iegūti apstrādājot modeļšķīdumu ar alumīniju saturošiem koagulantiem;

6) raksturot HLES koagulāta sastāvu, kas iegūts koagulācijas procesa rezultātā, izmantojot jaunu kompozītkoagulantu;

7) modificēt Latvijas mālus ar koagulātu, kas iegūts apstrādājot modeļšķīdumu ar jaunu kompozītkoagulantu, un novērtēt iegūtā sorbenta ūdens uzsūkšanas spēju, kā arī pielietojamas iespējas eļļas produktu un smago metālu jonu saistīšanai;

8) uz modeļšķīduma pamata, kas imitē finiera ražošanas hidrotermisko baseinu notekūdeņus, izstrādāt notekūdeņu attīrīšanas procesa tehnoloģisko shēmu un veikt izvirzītās tehnoloģijas ekonomisko novērtējumu.

Zinātniskā novitāte un darba praktiskā nozīme

Darba gaitā atrasti optimālie tehnoloģiskie parametri koksnes izcelsmes piesārņojuma izdalīšanai no modeļšķīduma koagulācijas ceļā, izmantojot alumīniju saturošos koagulantus. Veiktie laboratorijas pētījumi ļauj pamatot alumīnija sāļu ietekmi uz HLES komponentu sedimentācijas stabilitāti ūdens šķīdumos.

Darba zinātniskā novitāte saistīta ar specifiskā HLES piesārņojuma koagulācijas procesu pētījumiem, pielietojot jaunu kompozītkoagulantu uz polialumīnija hlorīda bāzes. Parādītas izstrādātā kompozītkoagulanta priekšrocības, salīdzinot ar tradicionāliem alumīnija sāļiem un zināmo kompozītkoagulantu.

Piedāvātā notekūdeņu attīrīšanas tehnoloģija, kas apvieno koagulācijas un ozonēšanas procesu, nodrošina augstu koksnes izcelsmes piesārņotāju izdalīšanas efektivitāti. Izstrādātais kompleksais paņēmieni var būt ieviests finiera ražošanas tehnoloģiskajā ciklā ar mērķi atkārtotai ūdens izmantošanai ražošanas vajadzībām. Blakusproduktiem – koagulātiem, kas rodas koagulācijas ceļā, piedāvāts pārstrādes veids, kopā ar māliem izgatavojot sorbentus. Dotā fundamentālā pētījuma rezultāti var tikt izmantoti kā pamats otrreizējo produktu pārstrādē, iegūstot jaunus un efektīvus materiālus.

Aizstāvamās tēzes

1) Kā efektīvu metodi koksnes pārstrādes uzņēmuma notekūdeņu attīrīšanai no koksnes izcelsmes piesārņojumiem var izmantot kombinēto koagulācijas un ozonēšanas paņēmieni, kas dod iespēju ūdens atkārtotai izmantošanai tehnoloģiskajā ciklā;

2) Var radīt kompozītokoagulantu uz polialumīnija hlorīda bāzes, kam piemīt spēja efektīvi izdalīt koksnes izcelsmes piesārņojumus no notekūdeņiem pēc koksnes hidrotermiskās apstrādes;

3) Koagulācijas procesā iegūto koagulātu, kas satur hemicelulozes un lignīna vielas, var izmantot, kā aktivējošu piedevu sorbentu izgatavošanai uz mālu bāzes.

Darba aprobācija

Promocijas darba galvenie zinātniskie sasniegumi un rezultāti ir prezentēti 16 starptautiskās zinātniskās konferencēs.

Par promocijas darba tematu ir publicēti 8 pilna teksta drukāti darbi un 11 zinātniskās konferenču tēzes, kā arī pieteikts viens Latvijas Republikas patents.

Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti pilna teksta rakstos:

1. Shulga G., Skudra S., Shakels V., **Brovkina J.**, Belkova L., Cazacu G., Vasile C., Nita L. Self-organization of birch lignin and its aqueous solution properties// Proceedings of the EWLP 2010 - 11th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. - Hamburg, Germany. – 2010. - August 16-19. – 144.-148. p.

2. **Brovkina J.**, Skudra S., Šakels V., Šuļga G., Ozoliņš J. Choice of parameters for the model process simulating hydrothermal treatment of birch wood in veneer producing// Scientific Journal of Riga Technical University “Material Science and applied Chemistry”. – 2010. – Vol. 22. – 140.-143. p. (*EBSCO, CSA/ProQuest, VINITI, Chemical Abstracts*)

3. **Brovkina J.**, Shulga G., J. Ozolins. Recovery of lignin and extractive substances from the hydrolysate of model birch wood hydrolysis with aluminium salt// Chemical Technology. – 2010. – Vol. 3-4(56). – 30.-34. p. (*Chemical Abstracts (CAplus)*)

4. **Brovkina J.**, Shulga G., Ozolins J. Coagulation of wood pollutants from model wastewater by aluminium salts// Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference Environment. Technology. Resources. - Rezekne, Latvia. – 2011. - June 20-22. – 63.-67. p. (*AGRIS*)

5. **Brovkina J.**, Shulga G., Ozolins J. The colloidal stability of wood originated pollutants in the presence of aluminium salts// Scientific Journal of Riga Technical University “Material Science and applied Chemistry. – 2011. – Vol. 23. - 98.-102. p. (*EBSCO, CSA/ProQuest, VINITI, Chemical Abstracts*)

6. **Brovkina J.**, Shulga G., Ozolins J., Neilands R., Skulte R. Treatment of the model wastewater containing wood pollutants by polialuminium chloride and ozonation// CD-Proceedings of International Scientific-Practical Conference - A country, that is good to live in. - Utena, Lithuania. – 2011. – November 10. – 1.-4. p.

7. **Brovkina J.**, Shulga G., Vitolina S., Neiberte B., Ozolins J., Turks M., Rjabovs V., Neilands R. Usage of coagulation with ozonation for treatment of model wastewater of wood processing with aluminium salts// CD-Proceedings of the 21st Century Watershed Technology Conference and Workshop Improving Water Quality and the Environment (ASABE Publication Number 701P0212cd). - Bari, Italy. – 2012. - May 27-June 1. – Paper Number: 12-13639. – 1.-9. p. (*ASABE e-library*)

8. Shulga G., Vitolina S., **Brovkina J.**, Neiberte B., Puķe M., Vedernikovs N., Turks M., Rjabovs V. Characterization of biomass from the wood hydrolyzate and its isolation with organic and inorganic polycation// Proceedings of the 12th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, EWLP-2012. – Espoo, Finland. – 2012. - August 27-30. – 512.-515. p.

Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti sekojošās konferenču tēzēs:

1. Shulga G., **Brovkina J.**, Shakels V., Skudra S., Ozolins J. Composition and properties of lignin obtained by hydrothermal autohydrolysis of birch wood residue// Book of Abstracts of Baltic Polymer Symposium. - Ventspils, Latvia. – 2009. - September 22-25. – 90. p.

2. Shulga G., Shakels V., **Brovkina J.**, Skudra S., Neiberte B., Ozolins J. Viscosometrics and surface-active properties of lignin obtained by hydrothermal autohydrolysis of birch wood// Book of Abstracts of the 1st Symposium on Biotechnology Applied to Lignocelluloses. - Reims, France. – 2010. - March 28-April 1. – 127. p.

3. **Brovkina J.**, Skudra S., Shulga G., Ozolins J. Recovery of lignin compounds from the hydrolysate of model birch wood hydrolysis with aluminum salt// Book of Abstracts of Baltic Polymer Symposium. - Palanga, Lithuania. – 2010. - September 8-11. – 140. p.

4. **Brovkina J.**, Shulga G., Ozolins J. Influence of temperature on birch lignin coagulation with aluminum salts// Proceedings of the 6th meeting of the Nordic Baltic network in wood material science & engineering (WSE). - Tallinn, Estonia. – 2010. - October 21-22. – 103. p.

5. Shulga G., Skudra S., **Brovkina J.** Comparative study of biomass extraction from the hydrolyzate of wood hydrothermal treatment, using polyethyleneimine and aluminium salts// Proceedings of the third Nordic Wood Biorefinery Conference NWBC. - Stockholm, Sweden. – 2011. - March 22-24. – 295.-296. p.

6. **Brovkina J.**, Shulga G., Ozolins J. Usage of poly($AlCl_3$) for treatment of the model solution imitated the wastewater of plywood plant// USB-Proceedings of IWA specialist Conference Water & Industry. - Valladolid, Spain. – 2011. - May 1-4. – 1.-3. p. (*IWA WaterWiki*)

7. Shulga G., Skudra S., **Brovkina J.** Biomass removal from the model wastewater by polyethyleneimine and aluminium salts// Proceedings of the International Conference „Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine”. - Saint-Petersburg, Russia. – 2011. - June 21-24. – 196.-197. p.

8. Shulga G., **Brovkina J.**, Skudra S., Neilands R. Wood processing wastewater treatment by coagulation and ozonation// Book of Abstracts of the Baltic Polymer Symposium. - Parnu, Estonia. – 2011. - September 21-24. – 39. p.

9. Shulga G., **Brovkina J.**, Vitolina S., Ostrovska S., Ozolins J., Neilands R. Comparative effect of polyaluminium chloride and its composition with sulphate aluminium on wood processing wastewater coagulation// Book of Abstracts of the XVII International Conference on Mechanics of Composite Materials. - Riga, Latvia. - 2012. - May 28-June 1. – 195. p.

10. **Brovkina J.**, Shulga G., Ozolins J., Neilands R., Tihomirova K., Podjava A. Effect of ozonation of the pre-coagulated model wastewater on removal of wood pollutants// Book of Abstracts of the 53st International Scientific Conference of Riga Technical University. – Riga, Latvia. – 2012. - Oktober 11-12. – 89. p.

11. Lakevičs V., **Brovkina J.**, Stepanova V., Dušenkova I., Ozoliņš J., Šulga G., Bērziņa-Cimdiņa L. Using sorbents, developed on Latvian clay basis, in solving environmental problems// Book of Abstracts of the 17th International conference “EcoBalt 2012”. – Riga, Latvia. – 2012. - October 18-19. – 45. p.

Patents

1. Šulga G., **Brovkina J.**, Neiberte B., Ozoliņš J., Neilands R. Koksnes pārstrādes uzņēmumu notekūdeņu attīrīšanas paņēmieni no lignīna un hemicelulozes vielām// LV Patenta pieteikums P-12-115 (04.07.2012.). Pieteikuma publicēšana notiks saskaņā ar Patenta likuma 35. panta 1. daļu 20.01.2014.

LITERATŪRAS APSKATA ĪSS SATURS

Pirmā nodaļā „Koksnes sastāvs” ir apraksturotas koksnes sastāvdaļas – celuloze, lignīns, hemicelulozes, ekstraktvielas, lignīna-karbohidrātu kompleksi, to struktūra, funkcionālais sastāvs, struktūras īpatnības [5, 6].

Otrajā nodaļā „Finiera ražošana” aprakstīts saplākšņa ražošanas process, un pievērsta uzmanība koksnes hidrotermiskai apstrādei. Pēc finierkļu apstrādes ūdens satur koksnes izcelsmes komponentus. Koksnes izcelsmes piesārņotāji (HLES) - hemicelulozes, lignīnsaturošas vielas un koksnes ekstraktvielas - ir atbildīgie par notekūdeņu augsto ķīmiskā skābekļa patēriņu un krāsainības pakāpi. Līdz ar to šajā nodaļā tika definētas problēmas un mērķi turpmākam darbam.

Trešajā nodaļā „Koksnes pārstrādes uzņēmumu notekūdeņu attīrīšanas tehnoloģijas” ir aprakstītas notekūdeņu attīrīšanas metodes, kas tiek plaši pielietotas koksnes pārstrādes uzņēmumos [7].

Ceturtnā nodaļā „Koagulācijas metodes izmantošana notekūdeņu attīrīšanā” skaidro koagulācijas metodes būtību. Šajā nodaļā apkopota plaša informācija par alumīniju saturošo un uz tā bāzes kompozītkoagulantu izmantošanas iespējām [8].

Piektajā nodaļā „Ozonēšanas metodes izmantošana notekūdeņu attīrīšanā” apskatīta informācija par ozona mijiedarbību ar organiskām vielām un ozonēšanas metodes pielietošanu notekūdeņu attīrīšanā. Noteikts, ka ozonēšana nodrošina augstu attīrītā ūdens kvalitāti [9]. No šīs sadaļas formulēts darba otrais mērķis.

Sestajā nodaļā „Notekūdeņu nogulsnes” apkopotā informācija ļāva izvirzīt darba trešo mērķi. Blakusproduktus, kas izveidojas notekūdeņu attīrīšanas procesā ir racionāli uzskatīt nevis kā atkritumus, bet kā otrreizēju izejvielu.

Uz literatūras apskata analīzes pamata secināts, ka jāizstrādā notekūdeņu attīrīšanas paņēmieni, ar kuru tiek sasniegta augstākā hemiceluložu un lignīnu saturošo vielu izdalīšanas efektivitāte, kas ļauj atgriezt ūdeni tehnoloģiskajā ciklā, bet blakusproduktu izmantot kā otrreizēju izejvielu tautsaimniecībā.

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Modeļšķīdums ar viennozīmīgu un stabilu raksturojumu izmantots ar nolūku pētīt koksnes izcelsmes piesārņojuma koagulācijas mehānismu un faktoru ietekmi uz attīrīšanas efektivitāti pēc vienotām metodikām. Modeļšķīduma raksturošanai izmantotas vairākas standarta LVS ISO metodes (ĶSP, BSP₅, TOC, krāsainības noteikšana utt.). Modeļšķīdumā esošo HLES komponentu raksturošanai izmantotas koksnes ķīmijas analītiskās metodes (funkcionālo grupu noteikšana utt.) un instrumentālās metodes struktūras identificēšanai (FT-IR, ¹³C-KMR).

Alumīnija sāļi (alumīnija sulfāts - Al₂(SO₄)₃, alumīnija hlorīds - AlCl₃, polialumīnija hlorīds - PAC) pielietoti kā neorganiskie koagulanti koksnes izcelsmes piesārņojuma izdalīšanai. Darba gaitā izmantots kompozītkoagulants uz Al₂(SO₄)₃ un PAC bāzes (KSPAC) un izstrādāts jauns kompozītkoagulants uz PAC bāzes ar dažādu izejas komponentu attiecību (KHPAC). Alumīniju saturošo koagulantu raksturošanai izmantotas divas metodes (Ferrona metode un ESI-MS), kas ļāva pētīt koagulantu hidrolīzes produktu saturu un veidu.

Modeļšķīduma koagulācija veikta, samaisot modeļšķīdumu un koagulanta šķīdumu vienādās tilpumos. Pēc 120 minūtēm kopš šķīduma apstrādes tas tika filtrēts caur stikla šķiedru filtru, bet filtrāts analizēts, lai noteiktu: kopējo HLES saturu (spektrofotometriskā metode pie viļņa garuma 490 nm), LSV saturu (spektrofotometriskā metode pie viļņa garuma 280 nm), PI, krāsainību, ĶSP, TOC, BSP₅, atlikušā alumīnija koncentrāciju, hlorīdu un sulfātu saturu (LVS EN ISO metodes) utt. Koagulācijas efektivitāti noteica, salīdzinot apstrādājamā modeļšķīduma sākuma rādītājus ar iegūtā filtrāta rādītājiem pēc koagulācijas.

Ozonēšanas procesam izmantots ozona ģenerators (KH-AW-5A-2) ar ozona-gaisa maisījuma padevi 20 l/min un ozona koncentrāciju maisījumā 0.6 mg/l. Iegūtais attīrītais ūdens kvalitatīvi analizēts, izmantojot iepriekš minētās metodikas, kā arī analizēts, lai noteiktu organisko skābju un karbonilsavienojumu saturu tajā.

Koagulātam, kas iegūts ar jaunu izstrādāto kompozītkoagulantu, noteikts granulometriskais un elementārais sastāvs. Koagulāts izmantots kā aktivējošā piedeva Latvijas triasa māliem no Vadakstes atradnes (LTM). Māla modifikācija veikta, koagulātu ar 1,8-1,9% koncentrāciju ievadot izsmidzināšanas ceļā mālos ar granulām izmēriem 0,25-3,0 mm. Modificētie paraugi tika termiski apstrādāti 300-800°C temperatūras intervālā. Iegūtā sorbenta tekstūras pētīšanā izmantota lauka emisijas skenējošā elektronu mikroskopija (FE-SEM). Temperatūras ietekmi uz iegūto paraugu termisko stabilitāti pētīja ar diferenciātermisko metodi (DTA). Iegūtajiem mālu sorbentiem noteikta ūdens celtspēja, eļļas un smago metālu saistīšanas spēja.

REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Modeļšķīduma raksturojums

Modeļšķīduma (MŠ) komponentu sastāva izpēte parādīja, ka no tajā esošiem koksnes izcelsmes piesārņotājiem 75-80% sastādīja hemicelulozes. Klasona lignīna saturs nogulsnēs nepārsniedza 10-12%. Lignīna-karbohidrātu kompleksi, zemmolekulārās aromātiskās vielas, kā arī hemiceluložu monomēri sastādīja 10-15%. Vielas, kas raksturojas ar aromātisko dabu, ir apzīmētas kā LSV.

Iegūtā šķīduma kvalitatīvais raksturojums ir parādīts tabulā 1.

1. tabula

Modeļšķīduma kvalitatīvais raksturojums

Parametri	Vērtības
HLES, mg/l	1400
LSV, mg/l	280
Krāsainība, mg/lPt	746
ĶSP, mgO/l	1285
PI, mgO/l	320
BSP ₅ , mgO/l	88
TOC, mg/l	732
Fenolu indekss, mg/l	0,24

Iegūtais modeļšķīdums (MŠ) pēc sava ķīmiskā raksturojuma imitēja finiera rūpniecības hidrotermiskā baseina notekūdeņus (NŪ), par ko liecināja iegūtie FT-IR spektri un elementārā sastāva analīze.

Alumīnija sāļu raksturojums

Lai noteiktu alumīnija monomēru un polimēru formu daudzumu visos koagulantu tipos, pielietota Ferrona metode. Metode pamatojas uz savstarpējo monomēro, polimēro un lielmolekulāro alumīnija formu reakcijas kinētiku ar Ferrona reaģentu [10]. Iegūtie rezultāti atspoguļoti tabulā 2.

2. tabula

Al₂(SO₄)₃, AlCl₃ un PAC hidrolyzes produktu formu saturs

Koagulants	Al _a , %	Al _b , %	Al _c , %
Al ₂ (SO ₄) ₃	90,3	9,7	0,0
AlCl ₃	67,5	32,5	0,0
PAC	16,6	66,6	16,8

Al_a - alumīnija monomēru formas Al_b - alumīnija polimēru formas; Al_c - alumīnija lielmolekulārās formas un amorfā fāze

Alumīnija sāļu savstarpējās iedarbības rezultātā ar reaģentu, parādās iekrāsoti kompleksi, kuru optiskais blīvums pie 370 nm tiek mērīts laikā. Monomērās alumīnija formas (Al_1) ar Ferrona reaģentu reaģē 1 minūtes laikā, polimērās alumīnija formas (Al_2 - Al_{10}) ar Ferrona reaģentu reaģē 120 minūšu laikā, bet lielmolekulārās formas un amorfā alumīnija fāze (Al_{11} - Al_{21} , $Al(OH)_3$) reaģē lēni vai nereaģē vispār.

No tabulas 2. redzams, ka $Al_2(SO_4)_3$ un $AlCl_3$ šķīdumos pārsvarā atrodas alumīnija monomēru formas, savukārt PAC šķīdumos lielā daudzumā atrodas polimērās alumīnija formas, kas savā struktūrā satur ne mazāk kā 11 alumīnija atomus.

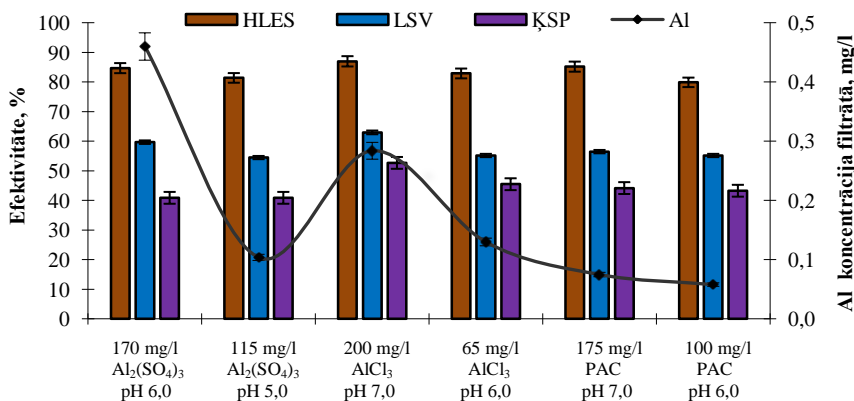
Koksnes izcelsmes piesārņojumu koagulācija ar alumīnija sāļiem

Eksperimenti veikti pH 3,0-10,0 vērtību diapazonā ar koagulantu dozām 25-850 mg/l, 13-40 (± 1)°C temperatūrā.

Novērtējot iegūtos rezultātus, ir noteikts, ka optimālie pH vērtību apgabali HLES koagulātu formēšanai, kuriem piemīt augsta filtrēšanas īpašības ir pH 5,0-6,0 - $Al_2(SO_4)_3$, 6,0-7,0 - $AlCl_3$ un PAC. Jāatzīmē, ka pH 5,0-7,0 vērtības atbilst minimālai atlikušā alumīnija koncentrācijai sistēmā pēc koagulācijas un filtrācijas.

Koagulanta optimālās dozas izvēle pie konkrētas pH vērtības novērtēta pēc vairākiem kritērijiem: augsta HLES izdalīšanas efektivitāte ($\geq 80\%$), zema atlikušā alumīnija koncentrācija un reaģenta ekonomija. Skatoties no tehnoloģiskā viedokļa, par optimālo koagulanta darba dozu uzskata devu, pēc kuras papildus koagulanta ievadīšana nedod modeļšķiduma attīrīšanas efektivitātes palielināšanos par 5%.

Ņemot vērā optimālās pH vērtības un attiecīgās optimālās dozas, noteikta modeļšķiduma attīrīšanas efektivitāte, izmantojot $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$ un PAC (1. att.).



1. att. Modeļšķiduma attīrīšanas efektivitāte pie optimāliem apstākļiem

Izejot no rezultātiem, var izdarīt secinājumu, ka modeļšķīduma attīrīšanas efektivitāte no HLES komponentiem izvēlētajos apstākļos ir samērojama. HLES izdalīšanas sastāda 80-86%, LSV – 53-60%, ŪSP – 40-50%. Savukārt, analizējot atlikušā alumīnija koncentrāciju filtrātā pēc apstrādes, konstatēts, ka PAC izmantošanas gadījumā dozas pieaugums no 100 līdz 175 mg/l praktiski neietekmē atlikušā alumīniju koncentrāciju un raksturojas ar zemākām vērtībām (0,07-0,09 mg/l) salīdzinājumā ar tradicionālajiem alumīnija sāļiem. Koagulāti, kas veidojās PAC klātbūtnē, izgulsnējās un sablīvējās daudz ātrāk nekā ar $Al_2(SO_4)_3$ un $AlCl_3$.

Pētot temperatūras ietekmi uz HLES izdalīšanas efektivitāti, secināts, ka izmantojot $Al_2(SO_4)_3$ un $AlCl_3$, HLES, LSV, ŪSP satura samazināšanās notiek intensīvāk pie paaugstinātām temperatūrām. Temperatūras pazemināšana no 20°C līdz 13°C izsauc koksnes izcelsmes piesārņojuma izdalīšanas efektivitātes pasliktināšanos vidēji par 24%. Atlikušā alumīnija koncentrācija paaugstinās no 2-3 reizēm. Salīdzinot ar $Al_2(SO_4)_3$ un $AlCl_3$, PAC izmantošana parāda viennozīmīgu priekšrocību pie pazeminātām temperatūrām. Modeļšķīduma attīrīšanas efektivitāte PAC klātbūtnē 13°C un 20°C temperatūrās ir salīdzināma, pie tam atlikušā alumīnija koncentrācija praktiski nemainās un sastāda vidēji 0,07 mg/l.

Koksnes izcelsmes piesārņojuma koagulācija ar kompozītkoagulantiem

Balstoties uz iegūtajiem rezultātiem, tika izvirzīts uzdevums – paaugstināt attīrīšanas efektivitāti un maksimāli paplašināt notekūdeņu, kas satur koksnes izcelsmes piesārņojumu, koagulācijas apstrādes iespējas.

No eksperimentāliem datiem secināts, ka vislielākā aktivitāte piemīt PAC, jo tas raksturojas ar:

- salīdzinoši nelielu optimālo dozu (100 mg/l);
- zemu atlikušā alumīnija koncentrāciju attīrītajā ūdenī;
- nejutību pret temperatūras izmaiņām;
- labāku nogulsnešanas kinētiku.

Vadoties no datiem par alumīniju saturošo koagulantu izmaksām, dotos sāļus atbilstoši cenām var sarindot sekojoši: $Al_2(SO_4)_3 < AlCl_3 < PAC$. Izejot no tā, par vienu no dotā darba mērķiem kļuva kompozītkoagulanta izstrāde uz PAC bāzes. Kompozītkoagulantam jāatbilst sekojošiem kritērijiem: samazināt PAC patēriņu; palielināt koagulācijas efektivitāti; saglabāt PAC vērtīgās tehnoloģiskās īpašības.

Darba gaitā izstrādāts jauns kompozītkoagulants uz PAC bāzes (KHPAC). Izgudrojums tiek patentēts [11]. Kā prototips izvirzītajam izgudrojumam, izvēlēts kompozītkoagulants uz PAC un $Al_2(SO_4)_3$ bāzes (KSPAC) [8]. Kompozītkoagulantos variēts PAC procentuālais saturs, uz ko norāda indekss.

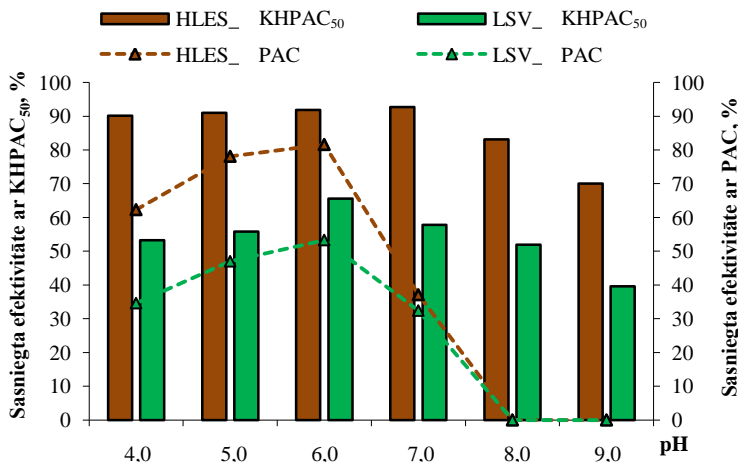
Tabulā 3. parādīti dati par HLES izdalīšanas efektivitāti atkarībā no kompozītkoagulanta KHPAC sastāva un temperatūras. Kompozītkoagulantam ir izvēlēti divi optimālie sastāvi - KHPAC₅₀ un KHPAC₄₀, kas nodrošina vislielāko HLES izdalīšanas efektivitāti (>86%), nejutību pret temperatūras izmaiņām un pietiekoši lielu PAC aizstāšanu (50-60%).

3. tabula

HLES izdalīšanas efektivitāte atkarībā no KHPAC sastāva un temperatūras. Doza - 100 mg/l, apstrādes pH – 6,0

Sastāvs	Temperatūra		
	13°C	20°C	40°C
	HLES izdalīšanas efektivitāte, %		
KHPAC ₉₀	91	92	88
KHPAC ₅₀	92	95	88
KHPAC ₄₀	86	92	88
KHPAC ₃₀	78	76	78
KHPAC ₂₀	77	75	74
KHPAC ₁₀	77	85	85

Attēlā 2. ir parādīta koksnes izcelsmes piesārņojuma izdalīšanas efektivitātes atkarība no sistēmas pH vērtības, izmantojot KHPAC₅₀ un PAC ar 100 mg/l dozu.

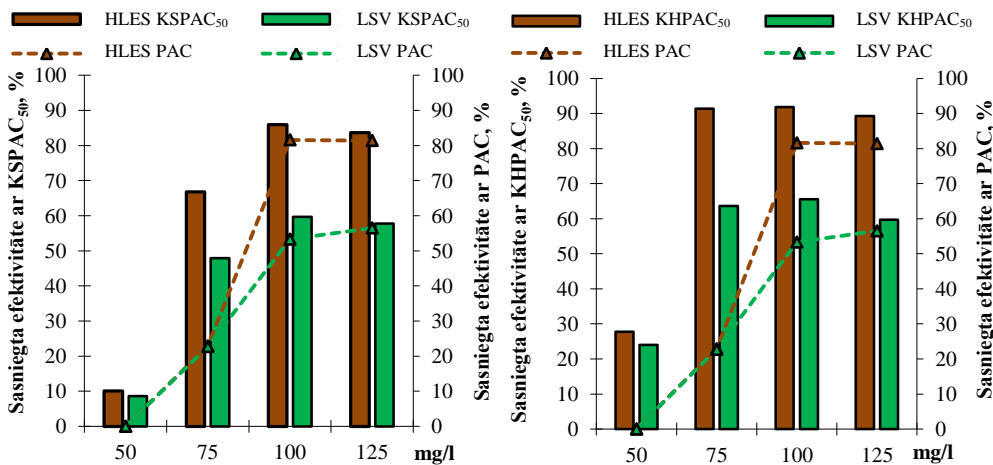


2. att. pH ietekme uz modeļšķiduma attīrīšanas efektivitāti, izmantojot KHPAC₅₀ un PAC ar 100 mg/l dozu, temperatūra - 13 °C

KHPAC₅₀ kompozītkoagulanta izmantošana paplašina pH intervālu, kurā iegūta efektīva HLES izdalīšana no modeļšķiduma. Pārliecinoša KHPAC₅₀ priekšrocība

novērota pie pH 4,0 un apgabalā 7,0-9,0. Maksimālai HLES izdalīšanai no modeļšķīduma pH diapazons sastāda 5,0-7,0. Ņemot vērā atlikušā alumīnija koncentrāciju sistēmā, kas vienāda ar 0,759, 0,074 un 0,127 mg/l, attiecīgi, rekomendēts par optimālo pH vērtību pieņemt 6,0-7,0. Pie pH 6,0 un 7,0 HLES izdalīšanas efektivitāte pieaug attiecīgi par 12% un 50%, LSV par 14% un 25%, salīdzinot ar PAC.

PAC optimālā doza pie pH 6,0 ir 100 mg/l. Interesi radīja dozas ietekmes izpēte uz modeļšķīduma attīrīšanas efektivitāti pie pH 6,0 KHPAC₅₀ klātbūtnē (3. att.). Paraleli veikti eksperimenti ar Al₂(SO₄)₃/PAC kompozītkoagulantu. PAC saturs kompozītkoagulantā sastādīja 50% (KSPAC₅₀).



3. att. Dozas ietekme uz modeļšķīduma attīrīšanas efektivitāti KSPAC₅₀, KHPAC₅₀ un PAC klātbūtnē pie pH 6,0 un 13°C temperatūras

Nepieciešams atzīmēt neapstrīdamo KSPAC₅₀ un KHPAC₅₀ kompozītkoagulantu priekšrocību attiecībā uz PAC visā izpētītajā dozu diapazonā (3.att.). No dotajiem rezultātiem redzams, ka KSPAC₅₀ optimālā doza ir 100 mg/l, efektivitāte HLES izdalīšanā sastāda 86% un LSV izdalīšanā 60%. Krāsainības samazinājums sastāda 84%, bet atlikušā alumīnija koncentrācija vienāda ar 0,168 mg/l. Savukārt KHPAC₅₀ optimālā doza ir 75 mg/l. HLES izdalīšanas efektivitāte sastāda 91%, LSV izdalīšana 64%. Krāsainības samazinājums vienāds ar 89%, bet atlikušā alumīnija koncentrācija ir vienāda ar 0,092 mg/l. KHPAC₅₀ ar dozu 75 mg/l paaugstina HLES un LSV izdalīšanu par 68% un 41%, salīdzinot ar PAC, un par 26% un 15%, salīdzinot ar KSPAC₅₀.

Koagulācijas spējas palielināšanās jaunajam kompozītkoagulantam attiecībā uz PAC un koagulantu pēc prototipa ir tādēļ, ka KHPAC hidrolīzes rezultātā pārsvarā izveidojas daudzkodolu Al-kompleksi, kuriem piemīt polimēra un lielmolekulāra struktūra. To pierāda kompozītkoagulantu salīdzinošie pētījuma rezultāti, izmantojot Ferrona metodi un jonu masspektroskopiju [12]. Kompozītkoagulantam KSPAC₅₀ ir raksturīgi monomēru $[Al(OH)_2(H_2O)_{1-2}]^+$, dimēru $[Al_2O_2(OH)(H_2O)_{0-4}]^+$, trimēru $[Al_3O_4(H_2O)_5]^+$, tetramēru $[Al_4O_5(OH)(H_2O)_{1-5}]^+$ un pentomēru alumīnija formu $[Al_5O_7]^+$ signāli, kā arī lielmolekulāro alumīnija formu $[Al_{13}O_{18}(OH)(H_2O)_{0-4}]^{2+}$ klātbūtne. Savukārt kompozītkoagulantā KHPAC₅₀ bez norādītajām alumīnija monomēru un polimēru formām ir izteikta alumīnija lielmolekulāro formu $[Al_{12}O_{17}]^{2+}$ un $[Al_{14}O_{20}(H_2O)_{0-1}]^{2+}$ klātbūtne, ko nenovēro PAC un kompozītkoagulantā KSPAC₅₀. Vienīgi KHPAC₅₀ gadījumā tika novēroti signāli ESI-MS spektrā, kas raksturīgi augstpolimērām alumīnija formām ar 16 alumīnija atomiem struktūrā.

Ozonēšanas metode kā otrā attīrīšanas stadija no koksnes izcelsmes piesārņojumiem

Koagulācijas metodes izmantošana, pat pielietojot pietiekoši efektīvus un mūsdienīgus koagulantus, nevar pilnībā nodrošināt augstu ūdens attīrīšanu no hemiceluložu un lignīna komponentiem. Ņemot vērā mērķi par otrreizēju ūdens izmantošanu, bija nepieciešams izvēlēties otru attīrīšanas stadiju, kas būtu efektīva, ātra un neprasītu ķīmisku reaģentu izmantošanu. Šim uzdevumam izvēlēta ozonēšanas metode.

Ozonēšana izmantota filtrātiem, kas iegūti modeļšķiduma apstrādes rezultātā ar 100 mg/l alumīniju saturošiem koagulantiem pie pH 6,0. Izmantojot ozona ģeneratoru ar ozona-gaisa padevi 20 l/min un ozona koncentrāciju maisījumā 0,6 mg/l, secināts, ka uz 1mg TOC patērēti 3,8 mg O₃. Izmantojot KHPAC₅₀ koagulantu pirmā stadijā un ozonēšanu otrā stadijā, sasniegti sekojošie rādītāji: HLES izdalīšana – 99 %, LSV – 94%, TOC – 92%, BSP₅ – 95%, krāsainība – 97%.

Tabulā 4. parādīts pilns modeļšķiduma raksturojums pirms un pēc kombinētās attīrīšanas metodes izmantošanas. Rezultāti norāda uz modeļšķiduma, kas satur koksnes izcelsmes piesārņojumus, augstu attīrīšanas pakāpi. Plūsmas attīrīšanas kvalitātes rādītāji iekļaujas robežlielumu intervālā, kas noteikts dabas ūdeņiem priekš dažādiem mērķiem. Jāatzīmē, ka izejošai plūsmai pēc ozonēšanas ir diezgan augsts ĶSP rādītājs (144 mgO/l). Tas ir saistīts ar organisko skābju un karbonilsavienojumu veidošanos. No identificētā aldehīdu un ketonu spektra vislielākā koncentrācija ir formaldehīdam (0,47 mg/l), kas savukārt nepārsniedz maksimālo pieļaujamo līmeni virszemes ūdeņos (1,0 mg/l). Pārējie savienojumi, tādi kā acetaldehīds, acetons,

butanāls un citi, variē 0,01-0,04 mg/l diapazonā. Konstatēts, ka gaistošo organisko skābju saturs sastāda 46,5 mg/l.

4. tabula

Parametrs	Eksperimentāli dati				LR Ūdens kvalitātes normatīvi	
	Ienākoša plūsma	Kontrol-plūsma ^[1]	Plūsma pēc koagulācijas	Plūsma pēc ozonēšanas	Mērķlielums	Robezlielums
HLES, mg/l	1400	700	33	9	nereglamentēts	
LSV, mg/l	280	140	53	6	nereglamentēts	
ĶSP, mgO/l	1285	660	367	144	30 ^[2]	300 ^[3]
Krāsainība, mg/lPt	746	501	60	16	50 ^[2]	200 ^[2]
TOC, mg/l	732	360	123	28,6	nereglamentēts	
BSP ₅ , mg/l	88	58	18	3,2	<7 ^[2]	nereglamentēts
Al, mg/l	---	---	0,061	0,203	nereglamentēts	0,5 ^[2]
SO ₄ ²⁻ , mg/l	---	---	6,93	2,10	150 ^[2]	250 ^[2]
Cl ⁻ , mg/l	---	---	37,2	35,1	200 ^[2]	nereglamentēts
NO ₃ ⁻ , mg/l	---	---	---	22,3	nereglamentēts	50 ^[2]
NO ₂ ⁻ , mg/l	---	---	---	<0,01	nereglamentēts	0,5 ^[2]
Fenolu indekss, mg/l	0,24	---	0,08	<0,02	0,01 ^[2]	0,1 ^[2]
Gaistošās organiskās skābes, mg/l	---	---	---	46,5	nereglamentēts	
Formaldehīds, mg/l	---	---	---	0,47	nereglamentēts	1,0 ^[4]
pH vienības	9,02	8,1	5,9	3,9	5,5-9,0 ^[2]	
Elektrovadītspēja, (μS/cm)	787	440	498	514	1000 ^[2]	nereglamentēts

^[1] Koagulācija veikta, sajaucot ienākošo plūsmu ar koagulanta šķīdumu attiecībā 1/1. Efektivitāte rēķināta attiecībā uz kontrolplūsmu, lai izvairītos no atšķaidīšanas ietekmes

^[2] 6.pielikums Ministru kabineta 2002.gada 12.marta noteikumiem Nr.118 - Ūdens kvalitātes normatīvi dzeramā ūdens ieguvei izmantojamiem virszemes ūdeņiem atbilstoši to ideālījumam kategorijās

^[3] 10.pielikums Ministru kabineta 2002.gada 12.marta noteikumiem Nr.118 - Ūdens kvalitātes normatīvi pazemes ūdeņu stāvokļa novērtēšanai un prasības pazemes ūdeņu attīrīšanai piesārņotajās vietās

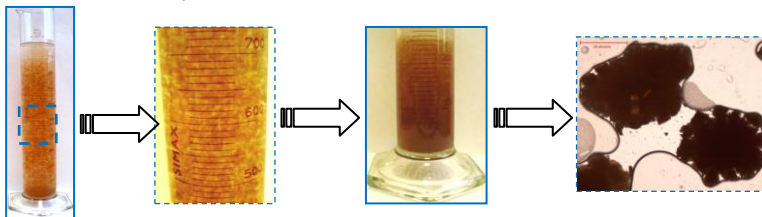
^[4] 1.pielikums Ministru kabineta 2002.gada 12.marta noteikumiem Nr.118 - Prioritāro un bīstamo vielu vides kvalitātes normatīvi virszemes ūdeņos, kā arī prioritāro vielu vides kvalitātes normatīvi virszemes ūdeņu biotas organismos



4. att. Izejas modeļšķīdums (a), filtrāts pēc koagulācijas (b), ozonēts paraugs (c)

Iegūto koagulātu raksturojums un izmantošana

Koagulācijas procesā veidojas nogulsnes – koagulāts. Koagulāts, kas iegūts apstrādājot modeļšķīdumu ar kompozītkoagulantu KHPAC₅₀ pie vides pH 6,0 un dozas 100 mg/l, raksturojas ar augstu mitruma saturu – 98,2%. Pētot koagulāta daļiņu granulometrisko sastāvu, konstatēts, ka daļiņu izmēri variē no 2 līdz 246 μm. Vidējais izmērs ir vienāds ar 45,8 μm.



5. att. HLES- Al koagulātu veidošanās process

Izzāvējot koagulāta paraugu, noteikts, ka tas pārsvarā satur oglekli (27,9%), skābekli (49,4%) un alumīniju (10,9%). Iegūtajam koagulātam noteikts kvalitatīvais sastāvs, izmantojot ¹³C-KMR spektroskopiju. Secināts, ka esošo hemiceluložu struktūra raksturojas ar O-acetil-4-O-metil-D-glikuron-β-D-ksilānu un β-(1-4)-glikomannānu.

Iegūto HLES-Al koagulātu var uzskatīt par materiālu, kas izraisa zinātnisku un praktisku interesi. Ņemot vērā, ka dotais koagulāts var būt daudztonnāžu atkritums, jautājums par tā likvidēšanu vai reciklēšanu ir ļoti aktuāls. Izejot no šī, darba ietvaros novērtēta iegūtā koagulāta praktiskās izmantošanas iespēja. Vadoties no literatūras datiem, viens no perspektīviem izmantošanas virzieniem ir mālu sorbentu iegūšana uz to bāzes.

Kā izpētes objektus izmantoja Latvijas triasu mālu no Vadakstes atradnes (LTM) un modeļšķīduma koagulātu ar koncentrāciju 1,8-1,9%. Apstrādājot mālu ar koagulātu, noteikts, ka, pirmkārt, izmainās māla frakcionālais sastāvs. Mālā ar koagulāta saturu 0,05%, rupjo frakciju (> 3,0 mm) daudzums palielinās divas reizes attiecībā uz māla paraugu, kas apstrādāts ar ūdeni.

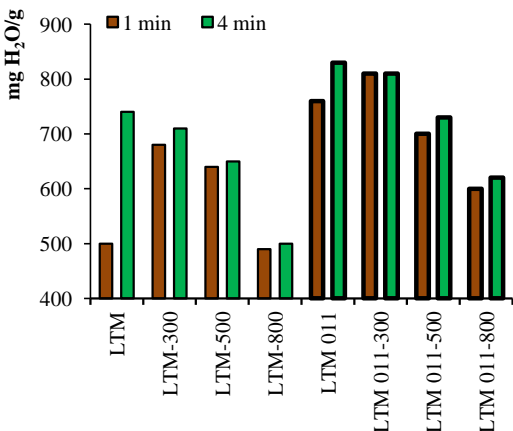
Analīzes otrais etaps bija saistīts ar ūdens celtspējas, ūdens un eļļas saistīšanas spējas pētīšanu izejas un modificētam mālam. Pirmais pētījuma paņēmieni balstās uz nemodificētā un modificētā māla spēju uzsūkt ūdeni, ņemot vērā ierobežotu ūdens – māls kontaktu. Otrais paņēmieni raksturojas ar pilnu ūdens (eļļa) – māls kontaktu.

Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem, optimālā ūdens celtspēja piemīt LTM 011 paraugam (koagulāta saturs mālos 0,11%) un vienāda ar 740 mg H₂O/g, kas ir par 35% vairāk nekā izejas LTM paraugam. Savukārt, ūdens saistīšanas spēja atkarīga no laika.

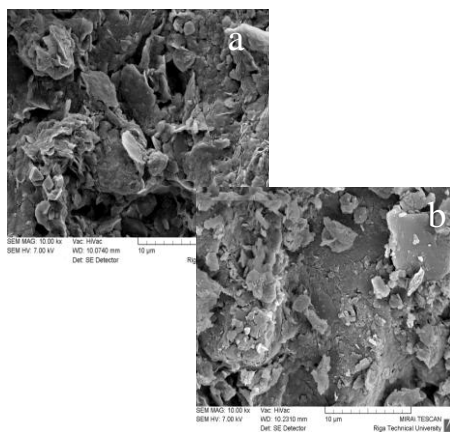
LTM un LTM 011 paraugu piesātināšana notiek pirmajās 4 minūtēs. Ūdens saistīšanas spēja LTM 011 paraugam ir augstāka par 35% un 11% salīdzinājumā ar LTM paraugu 1 un 4 minūšu kontakta laikā, attiecīgi.

Eļļu saistīšanas pētījumiem izmantota rapšu eļļa un silikona eļļa. Paraugu piesātināšanās notiek 10 minūšu laikā. Rapšu un silikona eļļas sorbcija uz LTM 011 parauga augstāka attiecīgi par 31% un 21% salīdzinājumā ar LTM paraugu, un sastāda 520 un 428 mg/g.

Noteikts, ka izejas un modificētā māla apstrādes temperatūras palielināšana līdz 800°C noved pie nozīmīgas LTM un LTM 011 paraugu aktivitātes samazināšanās attiecībā uz ūdeni (6. att.). Māla paraugu sorbcijas spējas samazināšanās saistīta ar to, ka termiskā apstrāde paaugstina māla hidrofobitāti un sekmē mazāk attīstītas tekstūras veidošanos (7. att.).



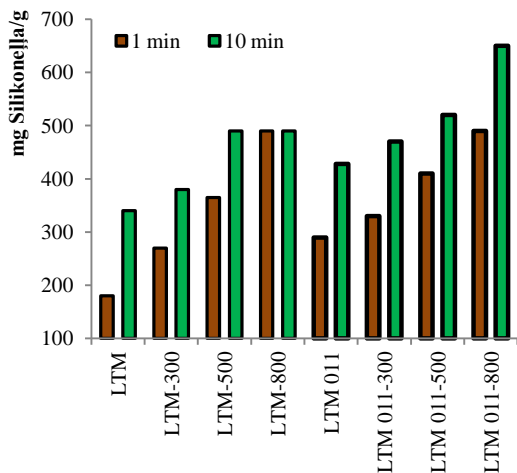
6. att. Termiskās apstrādes ietekme uz LTM un LTM 011 paraugu ūdens saistīšanas spēju



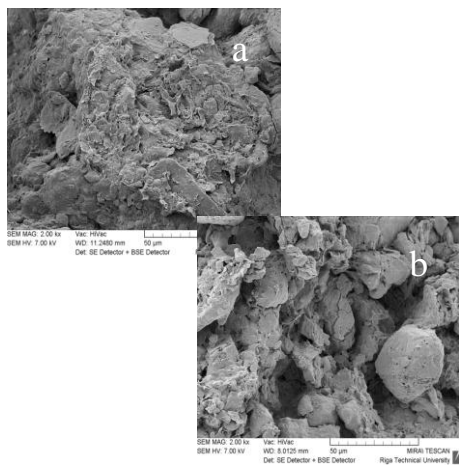
7. att. LTM 011 (a) un LTM 011-800 (b) paraugu SEM mikrofotogrāfijas

Savukārt jāatzīmē, ka LTM 011 paraugam, neatkarīgi no termiskās apstrādes temperatūras, ūdens saistīšana 4 minūtēs par 11-19% augstāka salīdzinājumā ar LTM paraugu.

Pētot eļļas saistīšanas spēju LTM un LTM 011 paraugiem, konstatēts, ka eļļas sorbcija palielinās, palielinoties māla paraugu termiskās apstrādes temperatūrai (8. att.). Modificētam mālam, kas izturēts 800°C temperatūrā, silikona un rapšu eļļas saistīšanas spēja par 22% un 30% lielāka, salīdzinot ar LTM-800 paraugu.



8. att. Termiskās apstrādes ietekme uz LTM un LTM 011 paraugu eļļas saistīšanas spēju



9. att. LTM-800 (a) un LTM 011-800 (b) paraugu šķērsriezumu SEM mikrofotogrāfijas

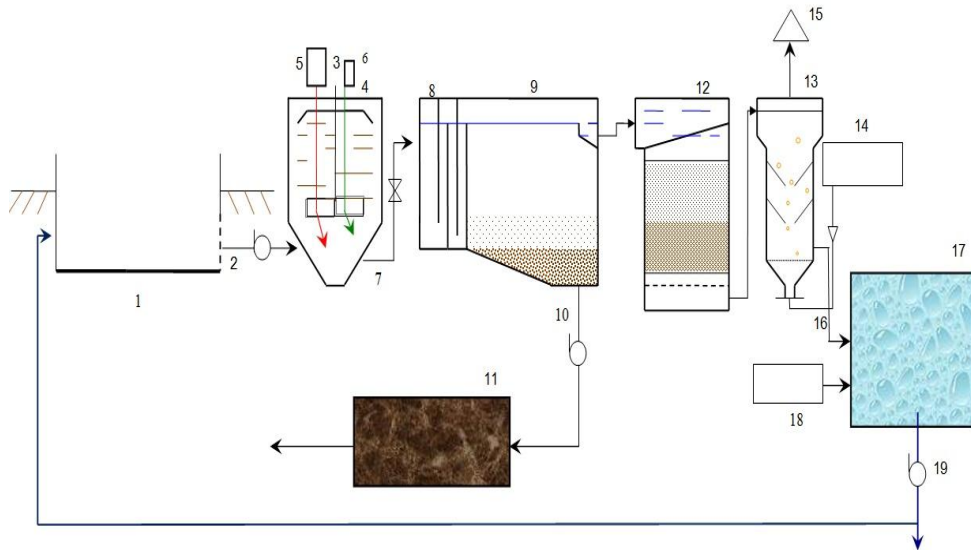
Apstrādājot mālu ar koagulātu, izveidojas organiski-minerāla struktūra, kas pie termiskās apstrādes zaudē organisko daļu sadegšanas rezultātā, bet saglabā attīstītu iekšējo struktūru, par ko liecina LTM-800 un LTM 011-800 SEM mikrofotogrāfijas (9. att.). LTM 011-800 parauga porainākā māla tekstūra sekmē augstāku ūdens un eļļu saistīšanas spēju, salīdzinājumā ar izejas LTM.

Pētīta izejas un modificēto māla paraugu spēja adsorbēt vara un cinka jonus no ūdens šķīdumiem. Izmantoti paraugi, kas izturēti 800°C temperatūrā, lai paaugstinātu paraugu hidrofobitāti. Metālu jonu koncentrācijas noteikšana ūdens šķīdumos pirms un pēc apstrādes ar sorbentu veikta ar atomu-adsorbcijas metodi. Noteikts, ka LTM-800 paraugs samazina cinka jonu koncentrāciju šķīdumā par 60%. Savukārt, LTM 011-800 paraugs par 72%. Vara jonu izdalīšana sasniedza 65% un 75%, attiecīgi, LTM-800 un LTM 011-800 paraugiem. LTM 011-800 paraugs uzrāda augstāku sorbcijas aktivitāti attiecībā uz smagajiem metāliem vidēji par 12%, salīdzinot ar LTM-800 paraugu.

Pētījumu rezultāti ļauj secināt, ka daudztonnāžas atkritumus, kas veidosies finiera rūpniecības notekūdeņu ķīmiskās attīrīšanas rezultātā, izmantojot Latvijas mālu, var pārstrādāt vērtīgā produktā, ko var izmantot kā ūdens, eļļas un smago metālu sorbentus, kā arī uzsūcošo pildvielu ražošanā.

Koksnes pārstrādes uzņēmumu notekūdeņu attīrīšanas tehnoloģiskā shēma

Šajā darbā piedāvātā tehnoloģija ir optimālais modelis un risinājums, kas var tikt realizēts ražošanas apjomos. Tehnoloģija tiek realizēta četros režīmos (10. att.).



10. att. Hidrotermisko baseinu notekūdeņu attīrīšanas tehnoloģiskā shēma:

1 – hidrotermiskais baseins, 2 – rupjās un smalkās restes, 3 – mehāniskais maisītājs, 4 – samaisīšanas tvertne, 5 – koagulanta dozators, 6 – sārma (skābes) dozators, 7 – cauruļvads, 8 – pārslu veidošanās kamera, 9 – nostādinātājs, 10 – nogulšņu aizvadīšanas vads, 11 – nogulšņu rezervuārs, 12 – filtrācijas tvertne, 13 – ozonēšanas iekārta, 14 – ozona ģenerators, 15 – ozona destruktors, 16 – attīrītā ūdens cauruļvads, 17 – attīrītā ūdens rezervuārs, 18 – sārma tvertne un dozators, 19 – attīrītā ūdens sūkņi

Pirmais režīms balstās uz hidrotermiskā baseina (1) notekūdeņu cirkulāciju caur režģiem (2), lai aizturētu lielus peldošus piesārņojumus. Otrajā režīmā tiek veikta notekūdeņu attīrīšana ar koagulācijas metodi. Pirmkārt, samaisīšanas iekārtā (3) notiek notekūdeņu un reaģenta samaisīšana ar propellera vai lāpstiņveida mehānisko maisītāju (4). Koagulantu ūdenī dozē ar dozatora palīdzību (5). Izmantojot kompozītkoagulantu, nepieciešams pielietot frakcionālo koagulāciju, kas paredz koagulanta pievienošanu ūdenim divās sekojošās porcijās. Reaģenti pH korekcijai tiek pievienoti caur dozatoru (6). Pēc notekūdeņu samaisīšanas ar koagulantiem, sākas pārslu veidošanās process. Cauruļvadi (7) novada ūdeni no maisītāja uz pārslu veidošanās kamerām (8). Pēc iziešanas caur pārslu veidošanās kameru, notekūdeņi uzreiz nonāk nostādinātājā (9). Eksploatējot nostādinātājus, ir nepieciešams sekot līdz nogulšņu līmenim. Nogulsnes rekomendē atdalīt hidrauliskā veidā (10) un regulāri

aizvākt tās uz speciāli paredzētu rezervuāru (11). Ūdenim nostādinātājā jāatrodas 40-60 minūtes.

Pēc sedimentācijas, attīrītā plūsma tiek padota uz trešo režīmu – filtrāciju (12). Dotajā tehnoloģiskajā shēmā, filtrācijas režīms ieviests kā stadija, kas novērš nenogulsnētu koagulātu nokļūšanu reaktorā, kurā norisinās ozonēšana. Filtrāts tiek padots uz kontakta kameru ozonēšanai (13). Ozona-gaisa maisījumu (14) izsmidzina caur porainas keramikas caurulēm. Ozona-gaisa maisījums izejot no kontakta reaktora dodas uz ozona destruktoru (15). Ozonētu ūdeņu izlaišana tiek realizēta pa līniju (16) uz pieņemšanas rezervuāru (17), kur stingri kontrolēta attīrītā ūdens pH vērtība, un pēc nepieciešamības pievienots sārms pH 6,0-7,0 sasniegšanai (18). Lai kontrolētu ūdens plūsmas kvalitāti, no rezervuāra periodiski ņem paraugus analīzei. Attīrīto ūdeni padod uz hidrotermiskiem baseiniem.

Piedāvātai tehnoloģijai veikti aprēķini, kas ļauj novērtēt izmaksas tehnoloģijas uzturēšanai gadā. Tika pieņemts, ka koagulācijas procesā izmanto jaunu izstrādātu kompozītakoagulantu – KHPAC₅₀. Plūsmas apstrāde realizēta pie pH 6. Notekūdeņu padeve uz attīrīšanas iekārtām – 30 m³/st (720 m³/dnn). Aprēķinos ņemtas vērā izmaksas par reaģentu iegādi un transportēšanu, muitas un pievienotās vērtības nodoklis, ūdens patēriņš, elektroenerģijas patēriņš koagulantu šķīdumu pagatavošanai, samaisīšanai ar notekūdeņiem, pārsūkņēšanai, filtrēšanai, ozona ģenerēšanai utt. Paveikti aprēķini par izmaksām notekūdeņu ielaišanai pilsētas kanalizācijā un izmaksām, kas saistītas ar hidrotermiskos baseinos nolaistā ūdens kompensāciju. Noteikts, ka uzņēmuma finansiālais ieguvums, izmantojot izstrādāto tehnoloģisko paņēmieni, sastādīs aptuveni 34% no summas, kas varētu būt iztērēta notekūdeņu ielaišanai pilsētas kanalizācijas tīklā.

SECINĀJUMI

Darbs ir veltīts koksnes izcelsmes piesārņojuma izdalīšanai no notekūdeņiem, kas veidojas koksnes maigās hidrolīzes procesā, izmantojot kombinēto koagulācijas un ozonēšanas procesu paņēmieni. Darba gaitā izdarīti sekojoši pamatsecinājumi:

1. Izvēlēti optimālie apstākļi modeļšķīduma iegūšanai, kas imitē finiera ražošanas hidrotermisko baseinu notekūdeņus, un noteiktas tā fizikāli-ķīmiskās īpašības.

2. Pētot koksnes izcelsmes piesārņojuma izdalīšanas efektivitāti, izmantojot koagulācijas paņēmieni ar alumīniju sāļiem, noteikts, ka optimālais vides pH diapazons sastāda 5,0-6,0. pH vērtības regulēšanu var uzskatīt kā papildpasākumu koagulācijas efektivitātes palielināšanai.

3. Pēc koksnes izcelsmes piesārņojuma izdalīšanas efektivitātes, alumīnija sāļus var sakārtot sekojošā secībā: $Al_2(SO_4)_3 < AlCl_3 < PAC$. Polialumīnija hlorīda priekšrocība attiecībā pret alumīnija sulfātu un hlorīdu ir – augsta efektivitāte pie pazeminātas temperatūras un zema atlikušā alumīnija koncentrācija ūdenī pēc apstrādes.

4. Izmantojot kompozītkoagulantu $Al_2(SO_4)_3/PAC$ ar 50% PAC saturu - $KSPAC_{50}$, koksnes izcelsmes piesārņojuma izdalīšanas efektivitāte palielinās vidēji par 18% attiecībā uz $Al_2(SO_4)_3$ un par 12% attiecībā uz PAC.

5. Izstrādāts jauns kompozītkoagulants uz polialumīnija hlorīda bāzes. Kompozītkoagulanta sastāvs nodrošina 50-60% polialumīnija hlorīda aizvietošanu ar lētāku reaģentu. $KHPAC_{50}$ optimālā doza par 25% mazāka nekā PAC un $Al_2(SO_4)_3/PAC$ doza. Pie optimālās izstrādātā kompozītkoagulanta dozas, HLES un LSV izdalīšanas efektivitāte paaugstinās par 68% un 41%, salīdzinot ar PAC, un par 26% un 15%, salīdzinot ar $KSPAC_{50}$. Izstrādātā kompozītkoagulanta augstākā efektivitāte ir saistīta ar alumīnija hidrolīzes produktu dažādību un alumīnija augstpolimēro formu klātbūtni, kas nav raksturīgas alumīnija sāļiem un kompozītkoagulantam $Al_2(SO_4)_3/PAC$. Jaunā kompozītkoagulanta izmantošana palielina darba pH diapazonu, raksturojas ar zemu atlikušā alumīnija koncentrāciju un nejutīgumu pret temperatūras izmaiņām.

6. Veikto pētījumu rezultāti parādīja ozonēšanas procesa augsto efektivitāti atlikušo hemiceluložu un lignīnu saturošo vielu izdalīšanā pēc koagulācijas procesa. Kopējā attīrīšanas efektivitāte pārsniedz 92%. Noteikts, ka uz 1 mg TOC patērēts 3,8 mg O_3 . Izejošās plūsmas kvalitatīvais sastāvs ir atbilstošs ūdens atkārtotai izmantošanai tehnoloģiskajā ciklā.

7. Ar izstrādāto kompozītkoagulantu iegūtais koagulāts pārsvarā satur oglekli (27,9%), skābekli (49,4%) un alumīniju (10,9%). Koagulātā esošo hemiceluložu

struktūra raksturojas ar O-acetil-4-O-metil-D-glikuron- β -D-ksilānu un β -(1-4)-glikomannānu.

8. Iegūtais koagulāts paaugstina Latvijas mālu sorbcijas aktivitāti. Optimālais sausa koagulāta saturs mālos sastāda 0,11%. Modificēto mālu sorbcijas spēja attiecībā uz ūdeni paaugstinās par 35%, attiecībā uz rapšu un silikonu eļļām attiecīgi par 31% un 21%. Smago metālu saistīšana palielinās par 12%.

9. Izstrādāta un izveidota koksnes pārstrādes uzņēmumu notekūdeņu lokālā attīrīšanas shēma. Piedāvātais paņēmieni raksturojas ar ekonomisku priekšrocību salīdzinājumā ar ekvivalenta ūdens daudzuma izlaišanu pilsētas centralizētā kanalizācijas tīklā.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Latvian Wood Industry portal. Electronic resource. - www.latvianwood.lv
2. Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control. Electronic resource. - www.eur-lex.europa.eu
3. Directive 2006/11/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 concerning on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community. Electronic resource. - www.eur-lex.europa.eu
4. Lielrīgas Reģionālā Vides Pārvalde atļauja B kategorijas piesārņojošai darbībai Nr. RI 09 IB 0066. A/S „Latvijas Finieris” rūpnīca „Lignums”. Izsniegšanas datums - 18.08.2009., (derīga līdz 17.08.2014.g.). - 84. lpp. Elektroniskais resurss. - www.vpvb.gov.lv/lv/piesarnojums/a-b-atlaujas
5. Galvan M.V., Mocchiutti P., Cornaglia L.M., Zanuttini M.A. Dual-polyelectrolyte adsorption of poly(allylamine hydrochloride) and xylan into recycled unbleached kraft pulps// *BioResources*. – 2012. – Vol. 7(2). – 2075.-2089. p.
6. Guo X., Zhang S., Shan X. Adsorption of metal ions on lignin// *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 151. – 134.-142. p.
7. Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review// *Biores. Tech.* – 2001. - Vol. 77. – 276.-286. p.
8. Шишкин А.Я. Способ очистки сточных вод от взвешанных веществ// Патент RU 2234464C1. - 20.08.2004.
9. Roy-Arcand L., Archibald F.S. Ozonation as a treatment for mechanical and chemical pulp mill effluents// *Ozone Sci. Eng.* – 1996. – Vol. 18. – 363.-384. p.
10. Parker D.R., Bertsch P.M. Identification and quantification of the Al₁₃ tridecameric polycation using ferron// *Environ. Sci. Technol.* – 1992. – Vol. 26(5). – 908.-914. p.
11. G. Šulga, J. Brovkina, B. Neiberte, J. Ozoliņš, R. Neilands. Koksnes pārstrādes uzņēmumu notekūdeņu attīrīšanas paņēmieni no lignīna un hemicelulozes vielām - LV Patenta pieteikums P-12-115 (04.07.2012.g.).
12. Zhao H., Liu H., Qu J. Effect of pH of the aluminum salts hydrolysis during coagulation process: Formation and decomposition of polymeric aluminum species// *J. Colloid Interf. Sci.* – 2009. – Vol. 330. – 105.-112. p.