



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 628.314

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.4.159

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ ЛИГНИНСОДЕРЖАЩЕЙ СТОЧНОЙ ВОДЫ ПО ДАННЫМ ПЛАНИРОВАННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА\****Е.Л. Седова, аспирант; ORCID: 0000-0003-0903-7304**К.Б. Воронцов, канд. техн. наук, доц.; ResearcherID: P-2313-2019,**ORCID: 0000-0001-6369-7245**С.А. Буркова, магистрант; ORCID: 0000-0003-1710-8280*

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002;

e-mail: lelenasedova@mail.ru, k.vorontsov@narfu.ru, burkovasv@bk.ru

Эффективным способом удаления лигнинных веществ из стоков предприятий ЦБП является обработка коагулянтами. Согласно схеме локальной очистки лигнинсодержащая сточная вода обрабатывается отдельно, то есть до смешения с общим стоком предприятия. Для изучения эффективности процесса коагуляции лигнина алюмо- и железосодержащими реагентами предложено использовать метод планированного эксперимента – ротатбельный центральный композиционный план второго порядка для трех факторов. Объектом исследований служила модельная вода с концентрацией сульфатного лигнина 400 мг/л. Изучено влияние дозировки коагулянта, рН и продолжительности обработки сточной воды на степень ее очистки по лигнину и цветности. Все полученные модели оказались адекватными. Были построены поверхности отклика, демонстрирующие влияние режимных параметров на выходные характеристики. Установлено, что существенное влияние на эффективность удаления лигнина оказывают рН и дозировка коагулянта. Определены оптимальные интервалы рН и дозировок для исследуемых реагентов: сульфата и оксихлорида алюминия, алюмокалиевых квасцов и сульфата железа (III). Продолжительность обработки коагулянтom в интервале от 1 до 4 мин влияния на степень очистки практически не оказывает. Наилучшие результаты были получены при использовании оксихлорида алюминия: эффективность очистки по лигнину и цветности превысила 90 %. Определены оптимальные условия: рН 6,7...7,0, дозировка – 50...55 мг  $Al_2O_3$ /л.

**Для цитирования:** Седова Е.Л., Воронцов К.Б., Буркова С.А. Влияние условий коагуляционной обработки на эффективность очистки лигнинсодержащей сточной воды по данным планированного эксперимента // Лесн. журн. 2019. № 4. С. 159–167. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.4.159

**Ключевые слова:** коагуляция, коагулянт, очистка сточных вод, планированный эксперимент, целлюлозно-бумажная промышленность.

\*Статья опубликована в рамках реализации программы развития научных журналов в 2019 г.

*Введение*

Одной из наиболее серьезных и актуальных проблем современного мира следует считать загрязнение окружающей среды выбросами и сбросами промышленных предприятий. В частности, предприятия целлюлозно-бумажной промышленности являются источником постоянного загрязнения природных водоемов; сточные воды предприятий отрасли содержат в своем составе значительные количества высокомолекулярных и биорезистентных соединений, при недостаточной эффективности очистки стоков наносящие непоправимый вред биосфере.

К указанным соединениям относятся лигнинные вещества, которые могут попасть в общий сток предприятия на стадиях промывки, отбелки целлюлозы. Они вносят наиболее значительный вклад в загрязненность общего стока целлюлозно-бумажного предприятия: 35...40 % по показателю ХПК. При этом наиболее высокомолекулярная их фракция проходит через стадию биологической очистки, применяемую на большинстве предприятий отрасли, транзитом [9]. Отмечается, что именно сточные воды выпарных и отбельных цехов оказывают наиболее значительное влияние на окислительную способность активного ила и, соответственно, эффективность процесса биологической очистки [5]. Лигнинные соединения, содержащиеся в указанных стоках, также способны оказывать токсическое действие на водоемы [12, 17].

Учеными САФУ была предложена схема коагуляционной обработки для очистки лигнинсодержащих стоков [2, 3]. Данная схема подразумевает наличие стадии их локальной очистки с использованием коагулянтов и флокулянтов с дальнейшей доочисткой биологическими методами. Сочетание биологических и физико-химических методов очистки может быть экологически и экономически предпочтительным для сведения к минимуму загрязнения окружающей среды [16].

В целом коагуляция как метод очистки воды применяется довольно широко и представлена процессами водоподготовки и очистки производственных сточных вод [6, 8, 15]. Изучению коагуляционной очистки низкоконцентрированных растворов сульфатного лигнина алюмосодержащими реагентами посвящены работы научного коллектива под руководством Ю.М. Чернобережского [7, 10, 14].

Локальная очистка подразумевает наличие более высоких концентраций лигнинных веществ в обрабатываемой воде и, вероятно, иные оптимальные условия очистки. Эффективность применения коагулянтов зависит от множества факторов: рН, вид и дозировка коагулянта, состав и степень загрязненности сточных вод, условия перемешивания, температура.

Наличие большого числа факторов, каждый из которых способен в определенной степени повлиять на эффективность очистки, а также сложность и непостоянство состава сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий делают процесс экспериментальных исследований довольно трудоемким и продолжительным.

Помочь решить данную проблему может использование метода планированного эксперимента, который является достаточно информативным и позволяет повысить достоверность выводов по результатам экспериментальных исследований. В литературе имеются сведения об опыте применения данного метода для оценки эффективности процессов коагуляции [13, 18–20], однако следует отметить, что все эти работы проведены зарубежными исследователями и не касаются очистки сточных вод от лигнина.

Целью данной работы являлась оценка эффективности очистки лигнинсодержащей сточной воды алюминий- и железосодержащими коагулянтами с использованием метода планированного эксперимента.

#### *Объекты и методы исследования*

Объектом исследований была лигнинсодержащая вода, приготовленная из сульфатного лигнина (модельная вода), с заданными параметрами: концентрация лигнина – 400 мг/л, цветность – 1800 °ПКШ. Сульфатный лигнин был выделен из упаренного черного щелока от делигнификации лиственной древесины, отобранного на АО «Архангельский ЦБК» по методике [1]. Модельную воду готовили путем растворения навески лигнина в растворе гидроксида натрия, с последующей нейтрализацией до pH 6,2.

Изучали эффективность применения алюминийсодержащих коагулянтов (сульфата алюминия (СА), оксихлорида алюминия (ОХА), алюмокалиевых квасцов (АКК)) и железосодержащего реагента – сульфата железа (III) (СЖ). Для повышения эффективности осветления обработанной воды после коагуляции в пробы вносили раствор низкокаатионного полиакриламидного флокулянта.

Исследования проводили с использованием метода планированного эксперимента в целях построения математической модели процесса и выявления оптимальных областей эффективности очистки. На основании литературных данных [13, 18–20] было решено применить ротатабельный центральный композиционный план второго порядка для трех факторов, составление и расчет которого описаны в работе [4]. В качестве факторов использовали: pH после введения реагентов, дозировку коагулянта – Д (в расчете на  $Al_2O_3$  или  $Fe_2O_3$ ) и продолжительность обработки коагулянтом –  $\tau$ . Интервалы варьирования факторов были выбраны на основании предварительных экспериментов. Уровни варьирования факторов для исследований с использованием алюмосодержащих коагулянтов представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Уровни и интервалы варьирования факторов**

Факторы	Уровни факторов				
	$-\alpha$	$-1$	$0$	$1$	$A$
pH ( $x_1$ )	4,5	5,0 (4,7)	5,8 (5,0)	6,5 (4,7)	7,0 (5,5)
Д, мг $Al_2O_3$ /л ( $x_2$ )	20,0 (30,0)	30,0 (40,0)	45,0 (55,0)	60,0 (70,0)	70,0 (80,0)
$\tau$ , мин ( $x_3$ )	1,0	1,6	2,5	3,4	4,0

Примечание. В скобках приведены уровни факторов в экспериментах с сульфатом железа, если они отличались от исследований с алюмосодержащими реагентами.

Выходными параметрами являлись: эффективность очистки по лигнину ( $\mathcal{E}_л$ ) и эффективность очистки по цветности ( $\mathcal{E}_{цв}$ ). Эксперимент проводили следующим образом: пробы сточной воды последовательно обрабатывали растворами реагентов – коагулянта и флокулянта, исходя из заданных дозировок, дозировка раствора флокулянта во всех опытах – 0,1 мг/л. Корректировку pH при необходимости осуществляли раствором гидроксида натрия. После обработки воду отстаивали в течение 0,5 ч. Цветность осветленной воды определяли фотометрическим методом по ГОСТ 31868–2012 в градусах платиново-кобальтовой

шкалы, концентрацию лигнина – методом УФ-спектроскопии при длине волны 280 нм, соответствующей максимуму поглощения исследуемого лигнина [11]. По результатам анализов рассчитывали эффективность очистки, которую выражали в процентах.

#### Результаты исследования и их обсуждение

На основании представленных в табл. 2 экспериментальных данных были получены статистические модели, связывающие значения выходных параметров с заданными условиями. Проверка моделей по критерию Фишера показала, что все они адекватны (расчетные значения критерия Фишера меньше табличных во всех случаях).

Таблица 2

#### Результаты экспериментов

№	Уровни факторов в кодированных переменных			Выходные параметры							
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\mathcal{E}_л, \%$				$\mathcal{E}_{цв}, \%$			
				СА	ОХА	АКК	СЖ	СА	ОХА	АКК	СЖ
1	-1	-1	-1	81,3	87,6	88,5	68,3	88,0	88,9	92,4	80,7
2	1	-1	-1	5,8	8,8	12,8	31,2	2,7	5,5	1,8	45,6
3	-1	1	-1	80,5	89,5	89,0	80,8	85,2	90,1	92,4	86,1
4	1	1	-1	57,0	87,0	25,6	48,3	61,0	94,3	13,2	57,0
5	-1	-1	1	87,1	87,7	87,7	70,1	92,1	89,9	92,1	83,1
6	1	-1	1	1,9	17,2	16,1	32,2	0,0	0,0	1,8	47,7
7	-1	1	1	88,7	88,8	89,8	82,9	90,7	91,6	92,1	88,5
8	1	1	1	47,6	87,6	53,6	50,4	50,7	91,8	73,1	59,4
9	$-\alpha$	0	0	88,9	87,4	89,9	74,5	91,8	93,0	91,7	87,8
10	$\alpha$	0	0	9,8	53,0	13,3	24,8	4,8	48,0	1,8	38,2
11	0	$-\alpha$	0	59,2	11,6	17,2	28,6	58,2	0,0	13,2	43,3
12	0	$\alpha$	0	83,2	90,0	87,1	80,2	91,8	95,5	83,5	84,9
13	0	0	$-\alpha$	75,1	88,2	79,4	70,4	78,9	95,2	85,8	83,1
14	0	0	$\alpha$	85,3	89,5	70,7	75,1	92,6	95,2	88,1	89,0
15	0	0	0	53,7	68,3	54,1	70,1	47,3	72,6	75,0	83,1
16	0	0	0	57,4	81,3	76,1	74,8	63,7	87,5	83,5	87,8
17	0	0	0	76,0	69,4	80,9	80,3	82,7	93,3	74,1	84,2
18	0	0	0	74,7	90,2	85,1	82,5	81,1	74,3	91,5	88,1
19	0	0	0	79,4	88,6	75,6	75,1	84,1	93,4	88,1	89,0
20	0	0	0	69,8	79,6	61,2	79,6	77,4	76,3	90,7	83,8

Были получены уравнения регрессии, описывающие данные математические модели, и построены поверхности отклика, наглядно демонстрирующие то, как влияют режимные параметры на выходные характеристики (рис. 1, 2).

Как следует из результатов исследования, рН и дозировка коагулянта оказывают существенное влияние на эффективность очистки. Представленные на рис. 1 и 2 зависимости, полученные с использованием различных коагулянтов, имеют схожий характер. Установлено, что продолжительность обработки коагулянтом в исследуемом интервале (1...4 мин) на степень очистки практически не влияет.

Из рис. 1 видно, что при использовании сульфата алюминия и алюмокалиевых квасцов эффективность очистки по лигнину максимальна при pH 5,0...5,5, в то же время для сульфата железа данный диапазон несколько меньше: 4,9...5,2; оксихлорид алюминия наиболее эффективен при pH 6,5...7,0. Во всех случаях происходит резкое увеличение эффекта очистки. Полученные методом планированного эксперимента данные об оптимальных интервалах pH сульфата и оксихлорида алюминия в целом соответствуют установленным ранее [7, 10, 14].

С ростом дозировки коагулянта наблюдается увеличение степени очистки: для алюмосодержащих реагентов максимальный эффект получен при дозировке 50...55 мг/л, а для сульфата железа – 60...65 мг/л. В областях оптимальных значений дозировок коагулянта и pH среды были достигнуты следующие значения эффективности очистки по лигнину, %: 98 (ОХА), 89 (СА), 85 (АКК), 80 (СЖ).

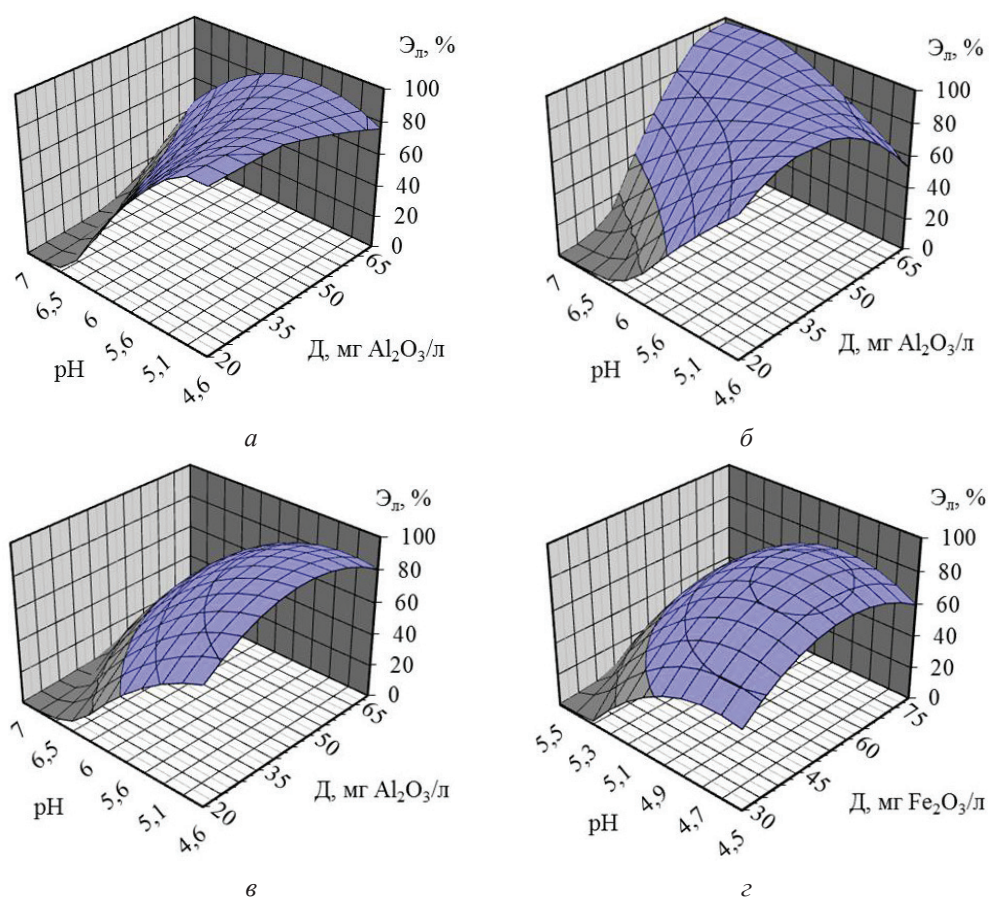


Рис. 1. Влияние дозировки коагулянта и pH на эффективность очистки по лигнину: *а* – СА, *б* – ОХА, *в* – АКК, *г* – СЖ

Fig.1. Impact of the Coagulant and pH Dosing on the Lignin Removal Efficiency *a* – aluminum sulfate, *б* – aluminum chloride oxide, *в* – aluminium potassium sulfate, *г* – ferric sulfate

Аналогичные зависимости были получены и при исследовании эффективности очистки по цветности (рис. 2). Оптимальные интервалы pH и дозировок коагулянтов полностью соответствуют установленным нами интервалам для степени очистки по лигнину. Были достигнуты следующие значения эффективности очистки по цветности, %: 99 (ОХА), 92 (СА), 85 (АКК), 80 (СЖ).

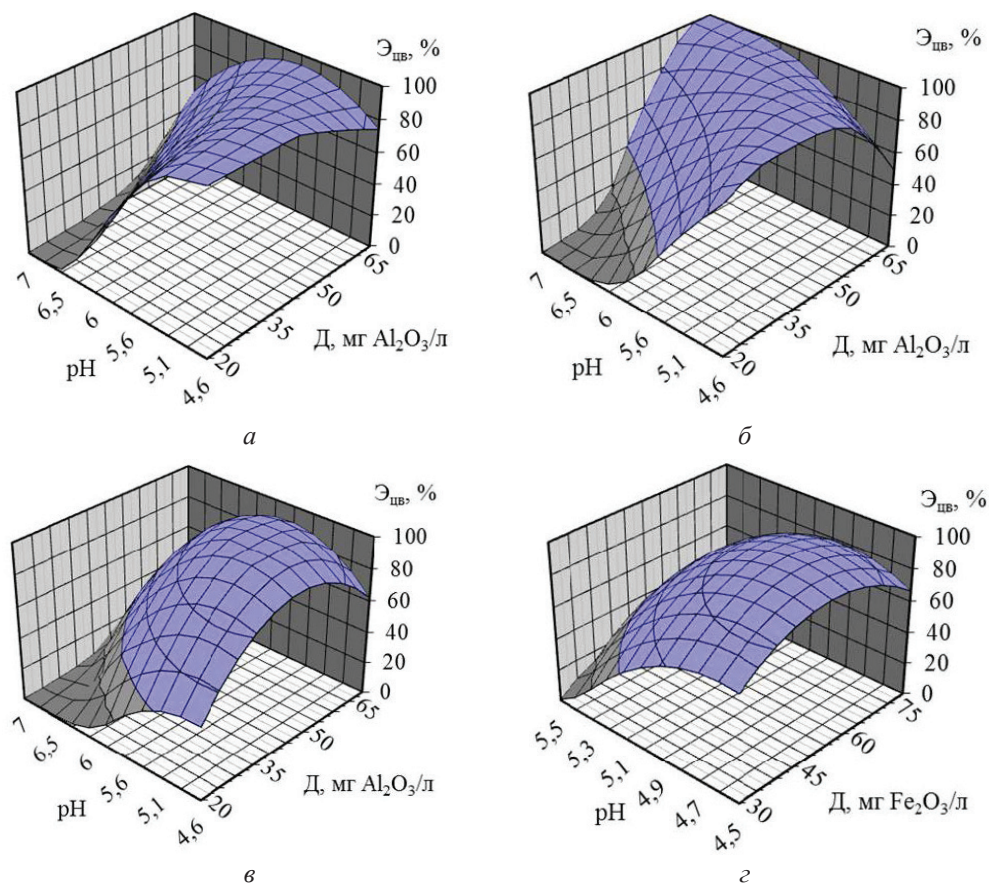


Рис. 2. Влияние дозировки коагулянта и pH на эффективность очистки по цветности:  
*a* – СА, *б* – ОХА, *в* – АКК, *г* – СЖ

Fig. 2. Impact of the Coagulant and pH Dosing on the Colority Efficiency *a* – aluminum sulfate, *б* – aluminum chloride oxide, *в* – aluminium potassium sulfate, *г* – ferric sulfate

Таким образом, максимальные значения эффективности очистки по лигнину и цветности достигнуты при использовании оксихлорида алюминия, минимальные – сульфата железа, но при несколько больших его дозировках.

#### Выводы

1. Метод планированного эксперимента позволяет получить адекватные модели для оценки эффективности коагуляционной очистки.

2. Существенное влияние на показатели очистки лигнинсодержащей воды оказывают pH и дозировка коагулянта. Продолжительность обработки коагулянтом в исследованном интервале (1...4 мин) на степень очистки практически не влияет.

3. Определены оптимальные условия очистки лигнинсодержащей сточной воды различными коагулянтами по содержанию лигнина и цветности. Максимальные значения эффективности очистки как по лигнину, так и по цветности были получены при использовании оксихлорида алюминия – 98 и 99 % соответственно, который можно рекомендовать в качестве реагента для очистки лигнинсодержащей воды. Оптимальные условия очистки: pH после введения

реагентов – 6,7...7,0, дозировка коагулянта – 50...55 мг  $Al_2O_3$ /л, продолжительность перемешивания с коагулянтом – не менее 1 мин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев А.И., Селянина С.Б., Богданович Н.И. Сорбционные свойства лиственных и хвойных сульфатных лигнинов // Химия растительного сырья. 2012. № 2. С. 33–39.
2. Байбородин А.М., Воронцов К.Б., Богданович Н.И. Коагуляционная очистка сильнозагрязненного стока ДПП-3 ОАО «Архангельский ЦБК» // Лесн. журн. 2012. № 4. (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Байбородин А.М., Воронцов К.Б., Богданович Н.И. Разработка системы локальной очистки сильнозагрязненных сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий // Вода: химия и экология. 2011. № 8. С. 16–21.
4. Богданович Н.И. и др. Планирование эксперимента в примерах и расчетах // Архангельск: Изд-во САФУ, 2010. 126 с.
5. Варакин Е.А. и др. Влияние сточных вод производства целлюлозы на окислительную способность микроорганизмов очистных сооружений // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 7. С. 277–280.
6. Гетманцев С.В., Нечаев И.А., Гандурина Л.В. Очистка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2008. 272 с.
7. Дягилева А.Б., Чернобережский Ю.М. Коллоидно-химические аспекты очистки сточных вод от примесей лигнинов. Ч. 2 // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2009. № 8. С. 74–78.
8. Линевиц С.Н., Гетманцев С.В. Коагуляционный метод водообработки. М.: Наука, 2007.
9. Личутина Т.Ф., Боголицын К.Г., Гусакова М.А. Экологическая оценка деятельности предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Перспективные направления утилизации отходов // Рос. хим. журн. 2011. Т. 55, № 1. С. 101–107.
10. Смирнова А.И., Дягилева А.Б. Механизм формирования органоминеральных структур на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов // Лесн. журн. 2011. № 6. С. 112–118. (Изв. высш. учеб. заведений).
11. Хабаров Ю.Г. Методы определения лигнинов // Лесн. журн. 2004. № 3. С. 86–102. (Изв. высш. учеб. заведений).
12. Штамм Е.В. и др. Природа токсического воздействия сточных вод предприятий целлюлозно-бумажного производства на водные экосистемы // Химическая физика. 2015. Т. 34, № 6. С. 22. DOI: 10.7868/S0207401X15060072
13. Birjandi N., Younesi H., Bahramifar N. Treatment of Wastewater Effluents From Paper-recycling Plants by Coagulation Process and Optimization of Treatment Conditions With Response Surface Methodology. *Applied Water Science*, 2016, vol. 6, no.4. pp. 339–348.
14. Chernoberezhskii Y.M. et al. Recovery of Kraft Lignin From Aqueous Solutions with Oxotitanium Sulfate, Aluminum Sulfate, and Their Mixture. *Russian journal of applied chemistry*, 2002, vol. 75, no.10, pp. 1696–1699.
15. Irfan M. et al. The Removal of COD, TSS and Colour of Black Liquor by Coagulation–Flocculation Process at Optimized pH, Settling and Dosing Rate. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, vol. 10, pp. S2307–S2318.
16. Kamali M., Khodaparast Z. Review on Recent Developments on Pulp and Paper Mill Wastewater Treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, vol. 114, pp. 326–342.
17. Lindholm-Lehto P.C. et al. Refractory Organic Pollutants and Toxicity in Pulp and Paper Mill Wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, vol. 22, no. 9, pp. 6473–6499.
18. Tir M., Moulai-Mostefa N. Optimization of Oil Removal From Oily Wastewater by Electrocoagulation Using Response Surface Method. *Journal Of Hazardous Materials*, 2008, vol. 158, no.1, pp. 107–115.

19. *Trinh T.K., Kang L.S.* Application of Response Surface Method as an Experimental Design to Optimize Coagulation Tests. *Environmental Engineering Research*, 2010, vol. 15, no. 2, pp. 63–70.

20. *Trinh T.K., Kang L.S.* Response Surface Methodological Approach to Optimize the Coagulation–Flocculation Process in Drinking Water Treatment. *Chemical Engineering Research And Design*, 2011, vol. 89, no. 7, pp. 1126–1135.

Поступила 19.06.19

UDC 628.314

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.4.159

### **Influence of Coagulation Treatment on the Efficiency of Lignin Containing Wastewater Purification\***

*E.L. Sedova*, Postgraduate Student; ORCID: [0000-0003-0903-7304](https://orcid.org/0000-0003-0903-7304)

*K.B. Vorontsov*, Candidate of Engineering, Assoc. Prof.; ResearcherID: [P-2313-2019](https://orcid.org/P-2313-2019), ORCID: [0000-0001-6369-7245](https://orcid.org/0000-0001-6369-7245)

*S.A. Burkova*, Master; ORCID: [0000-0003-1710-8280](https://orcid.org/0000-0003-1710-8280)

Nothern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail: [lelenasedova@mail.ru](mailto:lelenasedova@mail.ru), [k.vorontsov@narfu.ru](mailto:k.vorontsov@narfu.ru), [burkovasv@bk.ru](mailto:burkovasv@bk.ru)

An effective way to remove lignin substances from the effluents of pulp and paper mills is the coagulants treatment. According to the local treatment scheme, lignin-containing waste water is treated separately, i.e. before mixing with the general flow of the enterprise. To study the efficiency of the process of coagulation of lignin by aluminum- and iron-containing reagents, it is proposed to apply the response surface methodology, namely – the rotatable central composition plan of the second order for three factors. The object of research was model water containing 400 mg/l sulfate lignin. The effect of coagulant dosage, pH and duration of wastewater treatment on the degree of lignin and chromaticity purification was studied. All the derived models were verified to be adequate. Response surfaces were constructed to demonstrate the effect of regime parameters on the output characteristics. It was found that pH and coagulant dosage have a significant effect on the efficiency of lignin removal. The optimal pH and dosage intervals for the studied reagents were determined: aluminum sulfate and oxychloride, aluminum alum and iron sulfate (III). The duration of coagulant treatment in the range from 1 to 4 minutes has no effect on the degree of purification. The best results were obtained using aluminum oxychloride: lignin and chromaticity purification efficiency exceeded 90 % under the following optimal conditions: pH 6,7...7,0, dosage – 50...55 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l.

**For citation:** Sedova E.L., Burkova S.A., Vorontsov K.B. Influence of Coagulation Treatment on the Efficiency of Lignin Containing Wastewater Purification. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2019, no. 4, pp.159–167. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.4.159

**Keywords:** coagulation, coagulant, wastewater treatment, planned experiment, pulp and paper industry.

#### REFERENCES

1. Andreev A.I., Selyanina S.B., Bogdanovich N.I. Sorption Properties of the Short- and Long Fiber Sulfate Lignins. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ya*, 2012, no. 2, pp. 33–39.

\*The article was published in the framework of implementation the development program of scientific journals in 2019.



2. Bayborodin A.M., Vorontsov K.B., Bogdanovich N.I. Coagulation Treatment of Heavily Polluted Flow at DPC-3 “Arkhangel’sk Pulp and Paper Mill, PLC”. *Lesnoy Zhurnal*, 2012, no. 4.
3. Bajborodin A.M., Voroncov K.B., Bogdanovich N.I. Elaboration of the System of the Heavily Polluted Flows Treatment at a Pulp and Paper Mill. *Water: Kimiya i Ekologiya*, 2011, no. 8, pp. 16–21.
4. Bogdanovich N.I. et al. Design of Experiment in the Examples and Calculations. Arkhangelsk, NARFU Publ., 2010.
5. Varakin E.A. et al. Impact of The Waste Water of a Pulp Production on the Oxidizing Ability of the Microorganisms at the Sewage Treatment Plant. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol.18. no. 7.
6. Getmancev S.V., Nechaev I.A., Gandurina L.V. Treatment of the Industrial Waste Water by the Means of Coagulants and Flocculants. Moscow, Association of the Construction Engineering Institutes Publ., 2008.
7. Dyagileva A.B., Chernoberezhskij Yu.M. Colloidal-Chemical Aspects of the Lignin Impurities Clearing of the Waste Water. Part 2. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*. 2009, no.8. pp. 74–78.
8. Linevich S.N., Getmancev S.V. Coagulative Method of Water Treatment. Moscow, Nauka Publ., 2007.
9. Lichutina T.F. Ecological Assessment of the Pulp and Paper Enterprises Activity. Advanced Direction of the Effluents Recovery. *Rossijskiy khimicheskiy zhurnal*, 2011, no. 1, pp. 101–107.
10. Smirnova A.I., Dyagileva A.B. Mechanism of Formig of the Organo-mineral Structures Based on the Sulfate Lignin and Aluminium-containing Components. *Lesnoj Zhurnal*, 2011, no. 6, pp. 112–118.
11. Khabarov Yu.G. Lignins Determination Methods. *Lesnoj Zhurnal*, 2004, no. 3, pp. 86–102.
12. Shtamm E.V. et al. Character of the Toxic Impact of the Pulp and Paper Mills Waste Water on the Hydrologic Systems. *Khimicheskaya Fizika*. 2015, vol. 34, no. 6, p. 22.
13. Birjandi N., Younesi H., Bahramifar N. Treatment of Wastewater Effluents From Paper-recycling Plants by Coagulation Process and Otimization of Treatment Conditions With Response Surface Methodology. *Applied Water Science*, 2016, vol. 6, no.4. pp. 339–348.
14. Chernoberezhskii Y.M. et al. Recovery of Kraft Lignin From Aqueous Solutions with Oxotitanium Sulfate, Aluminum Sulfate, and Their Mixture. *Russian journal of applied chemistry*, 2002, vol. 75, no.10, pp. 1696–1699.
15. Irfan M. et al. The Removal of COD, TSS and Colour of Black Liquor by Coagulation–Flocculation Process at Optimized pH, Settling and Dosing Rate. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, vol. 10, pp. S2307–S2318.
16. Kamali M., Khodaparast Z. Review on Recent Developments on Pulp and Paper Mill Wastewater Treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, vol. 114, pp. 326–342.
17. Lindholm-Lehto P.C. et al. Refractory Organic Pollutants and Toxicity in Pulp and Paper Mill Wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, vol. 22, no. 9, pp. 6473–6499.
18. Tir M., Moulai-Mostefa N. Optimization of Oil Removal From Oily Wastewater by Electrocoagulation Using Response Surface Method. *Journal Of Hazardous Materials*, 2008, vol. 158, no.1, pp. 107–115.
19. Trinh T.K., Kang L.S. Application of Response Surface Method as an Experimental Design to Optimize Coagulation Tests. *Environmental Engineering Research*, 2010, vol. 15, no. 2, pp. 63–70.
20. Trinh T.K., Kang L.S. Response Surface Methodological Approach to Optimize the Coagulation–Flocculation Process in Drinking Water Treatment. *Chemical Engineering Research And Design*, 2011, vol. 89, no. 7, pp. 1126–1135.