

**К.Г. Боголицын, Е.А. Москалюк, Н.М. Костогоров, Е.В. Шульгина,
Н.Л. Иванченко**

ХАРАКТЕРИСТИКА КАЧЕСТВА ЛОКАЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД СУЛЬФАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Введение. Мировая целлюлозно-бумажная промышленность представляет собой сегодня многоотраслевую, многооперационную отрасль, использующую в своем развитии высокие технологии, крупное оборудование.

В производстве бумаги и картона как ни в какой другой промышленности используются различные химические процессы:

неорганической химии – в производстве каустической соды, извести, сернистого газа, сернистой кислоты, кальцинированной соды;

электрохимии – в производстве хлора, хлорпродуктов, двуокиси хлора, каустика;

органической химии – в производстве целлюлозы, продуктов лесохимии, процессах отбеливания целлюлозы;

коллоидной химии – в процессах бумажного и картонного производств.

Современный комбинат состоит из десятков цехов, в каждом из которых реализуется законченный химический или химико-технологический процесс. При этом наиболее значимой для отрасли проблемой в области охраны окружающей среды остается необходимость уменьшения водопотребления, снижение объемов сточных вод и их очистка. Мировой опыт говорит о том, что решить экологические вопросы отрасли возможно только за счет внедрения передовых технологий.

Производство сульфатной целлюлозы является доминирующим процессом производства целлюлозы во всем мире благодаря наилучшим прочностным свойствам целлюлозы и возможности использования для варки всех пород древесины, регенерации химикатов (до 95–97%) с получением тепла и электроэнергии.

Сульфатный черный щелок представляет собой водный раствор сложной смеси органических и неорганических соединений (табл.1). Неорганическая составляющая представлена, главным образом, натриевыми солями.

Содержание органической части составляет 50–70 масс.% от массы сухого остатка, рН отработанного щелока – 10–12,5. Органические вещества представлены продуктами деструкции компонентов древесины. Так, в состав эфирорастворимых веществ щелока входят как экстрактивные вещества древесины и продукты их превращения, так и продукты деструкции лигнина (низкомолекулярные ароматические соединения). При варке древесины лиственных пород образуется большое количество летучих кислот (12–15 масс.% от массы сухих веществ щелока), при варке хвойных пород – 7–13 масс. %.

Водорастворимые соединения представлены гидроксикислотами, образовавшимися при щелочной деструкции полисахаридов. Содержание сахаров в щелоке вследствие их превращения в реакциях сульфатной варки невелико.

Таблица 1

Групповой состав черного щелока¹**Group composition of black liquor¹**

Группа веществ	Содержание		
	ель	сосна	береза
Сухой остаток, масс.%	10,8	11,3	15,1
Летучие кислоты, масс.% в растворе от массы сухого сырья	1,3	1,4	2,2
	8,2	8,1	10,3
Органические (нелетучие) вещества, масс.% в растворе	6,6	7,2	8,5
Лигнин, масс.%: в растворе от массы сухого сырья	3,4	3,5	2,4
	21,5	20,3	11,3
Эфирорастворимые вещества, масс.%: в растворе от массы сухого сырья	1,3	1,4	1,1
	8,2	8,1	5,3
Водорастворимые вещества, масс.% в растворе от массы сухого сырья	1,9	2,3	5,0
	12,0	13,4	23,6

¹ Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. СПб.: Профессионал, 2005. 2007. 1142 с.

В целом, в мировом производстве сульфатной целлюлозы количество органических веществ черных щелоков оценивается примерно в 100 млн т/год, в том числе примерно 500–600 кг лигнина и его продуктов на 1 т целлюлозы.

Тенденция к повышению выхода целлюлозы обусловила новые проблемы в технологии регенерации химикатов, связанные с изменением соотношения между органическими и неорганическими компонентами за счет уменьшения органической части щелока. Это проявляется на предприятиях, вырабатывающих полуцеллюлозу. Небольшое содержание органических веществ в отработанном щелоке полуцеллюлозного производства значительно усложняет процесс регенерации химикатов. Часто завод, вырабатывающий полуцеллюлозу, входит в состав крупных предприятий, выпускающих также и целлюлозу. На таких предприятиях предусмотрена общая схема регенерации отработанных щелоков.

Процесс регенерации щелоков состоит из трех основных операций:

- выпарка черного щелока – повышение концентрации сухих веществ отработанного щелока до уровня, обеспечивающего его дальнейшее использование;
- сжигание упаренного щелока, результатом которого является производство пара и минерального осадка в виде плава;
- каустизация растворенного плава (зеленого щелока).

Вместе с тем регенерация щелоков даже в максимальной степени еще не свидетельствует о полном решении проблемы сточных вод. Примерно до 10% сухих веществ отработанных щелоков сбрасывается предприятиями в виде сточных вод.

Образование сточных вод на сульфатцеллюлозных предприятиях происходит при всех технологических операциях (варке, промывке, отбелке, сушке целлюлозы и регенерации щелоков). Однако определяющими при формировании экологической нагрузки сульфатного производства являются стоки от варочно-промывного и сорорегенерирующего отделов (табл. 2).

С этой целью рассмотрим результаты исследований по анализу состава сточных вод производства картона на предприятиях, осуществляющих выработку сульфатной небеленой целлюлозы и полуцеллюлозы с совместной выпаркой варочных щелоков. В качестве экспериментальной площадки, где реализуются данные технологии, выбран Архангельский ЦБК.

Таблица 2

**Соотношение загрязненности стоков по БПК₅
по стадиям сульфатцеллюлозного производства²**

**The ratio of BOD₅ of wastewaters pollution on the different steps
of sulfate cellulose production [Guidelines]**

Стадия производства	БПК ₅ , % от общего количества	Стадия производства	БПК ₅ , % от общего количества
Варка и промывка	58,2	Отбелка	3,5
Выпарка и регенерация щелока	17,0	Сушка	1,4
Сортировка	5,4	Прочие объекты	14,5

Методика исследования. Анализу подвергали усредненную пробу объемом 1,5 дм³. Исследуемую сточную воду анализировали по следующим показателям: ХПК, БПК₅, содержание летучих фенолов, лигнинных веществ, взвешенных веществ, сухого остатка, общего углерода, неорганического углерода, общего органического углерода.

ХПК [ПНД Ф 14.1.2:4.190-03]. Метод определения основан на нагревании исследуемой пробы в герметических кюветах (виалах) в термореакторе в течение 2 ч испытуемой пробы. Нагревание проводится в кислой среде с известным количеством бихромата калия в присутствии серебряного катализатора, с последующим фотометрическим определением изменения окраски раствора, произошедшей в процессе окисления органических веществ пробы бихроматом калия.

БПК₅ [ПНД Ф 14.1.2:3:4.123–97]. Определение согласно методике основано на измерении концентрации растворенного кислорода в день отбора пробы и после инкубации. Концентрация растворенного кислорода определяется йодометрическим методом, в основе которого лежит метод Винклера.

Взвешенные вещества [ПНД Ф 14.1.2:3.110-97]. Метод определения взвешенных веществ основан на выделении их из пробы фильтрованием воды через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента» и взвешивании осадка на фильтре после высушивания его до постоянной массы при температуре 105 °С.

² Методические указания по санитарной охране водоемов от загрязнения сточными водами целлюлозно-бумажной промышленности. Утв. Минздравом СССР 29.12.1978 г. № 1958-а-78.

Сухой остаток [ПНД Ф 14.1:2:4.114-97]. Гравиметрический метод определения массовой концентрации сухого остатка основан на взвешивании высушенного при температуре 105 °С остатка, полученного при выпаривании аликвотной части отфильтрованной пробы исследуемой воды.

Лигнинные вещества [ПНД Ф 14.1:2.216-06]. Фотометрический метод определения массовой концентрации лигнинных веществ основан на их взаимодействии с азотистой кислотой и образовании нитропроизводных желтого цвета.

Скипидар³. Метод основан на том, что в сильнокислом спиртовом растворе скипидар образует с фосфорномолибденовой кислотой соединение, окрашенное в изумрудно-зеленый цвет.

Летучие фенолы [ПНД Ф 14.1:2:3:4.182-02]. Метод включает операцию отгонки фенолов из пробы воды с помощью перегонного устройства. Далее извлечение фенолов из воды производят бутилацетатом путем экстракции их в водный раствор гидроксида натрия и измерении их содержания по интенсивности флуоресценции фенолов после подкисления экстракта. В процессе измерения возбуждение флуоресценции фенолов, ее регистрация и автоматическое вычисление массовой концентрации фенола – при помощи градуировочной характеристики, заложенной в памяти анализатора.

Общий углерод, неорганический углерод [ГОСТ 31958–2012]. В основу работы анализатора общего органического углерода модели ТОС-LCSN (Shimadzu) положено каталитическое высокотемпературное окисление пробы в атмосфере очищенного от углекислоты воздуха (при температуре 720 °С).

Заключительной стадией определения является регистрация количества углекислого газа, образовавшегося в результате окисления органических веществ. В данной модели прибора для этой цели используется недисперсионный инфракрасный детектор (NDIR). Принцип его действия основан на регистрации поглощения диоксидом углерода излучения с длиной волны 4,26 мкм (2350 см^{-1}), что позволяет напрямую определять концентрацию образовавшегося диоксида углерода. Перенос CO_2 к детектору осуществляется потоком сверхчистого газа-носителя (воздух).

При построении калибровочных кривых используются стандартные вещества: гидрофталат калия – при определении общего углерода и смесь гидрокарбоната и карбоната натрия – при определении неорганического углерода.

³ Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

Результаты исследования. Компонентный химический состав сточных вод варочного и выпарного отделов предприятий ЦБП определяется, в основном, содержанием продуктов деструкции древесины (лигнина и частично углеводной части), неорганической компоненты, взвешенными веществами. В конденсатах выпарки высоки концентрации серосодержащих веществ. При этом количество и состав стоков зависят от способа варки и конструктивных особенностей установки для упаривания щелока. От этого в немалой степени зависит эффективность биологической очистки сточных вод. Так, очистка грязных конденсатов производится на предприятиях в целях уменьшения потребления свежей воды, для снижения нагрузки по органическим загрязнениям на очистные сооружения и для сокращения выбросов суммарно восстановленной серы⁴. Наиболее распространенным методом очистки загрязненных конденсатов является метод отгонки конденсатов. Кроме вышеуказанного способа очистки грязных конденсатов используются следующие методы: окисление конденсатов кислородом, окисление озоном, каталитическое окисление, сорбционная очистка, электролиз, биологическое окисление. Ряд этих способов позволяет довольно глубоко очистить конденсаты от дурнопахнущих веществ и тем самым обеспечить их повторное использование.

Таким образом, представленные данные наглядно свидетельствуют о многокомпонентном составе локальных сточных вод интегрированного предприятия ЦБП, существенном различии химической природы и свойств индивидуальных веществ и отдельных фракций, а также их вкладе в параметр экологического качества технологических сред. Поэтому чрезвычайно актуальной в плане совершенствования производства целлюлозных полуфабрикатов, повышения его экологичности является задача построения системы внутривыпускного эколого-аналитического контроля формирования состава и качества локальных сточных вод.

Принципиальная схема формирования потока сточных вод варочного и выпарного отделов сульфатцеллюлозного производства на предприятиях ЦБП, осуществляющих варку сульфатной небеленой целлюлозы из хвойных пород (выход 55,4%) и полуцеллюлозы (выход 73,8%) из смеси лиственных (береза и осина в соотношении 50:50) пород древесины с указанием точек отбора проб сточной воды, представлена на рис. 1.

⁴ Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. III. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды в ЦБП. Ч. 2. Охрана окружающей среды и охрана труда в ЦБП. СПб.: Политехника, 2010. 487 с.

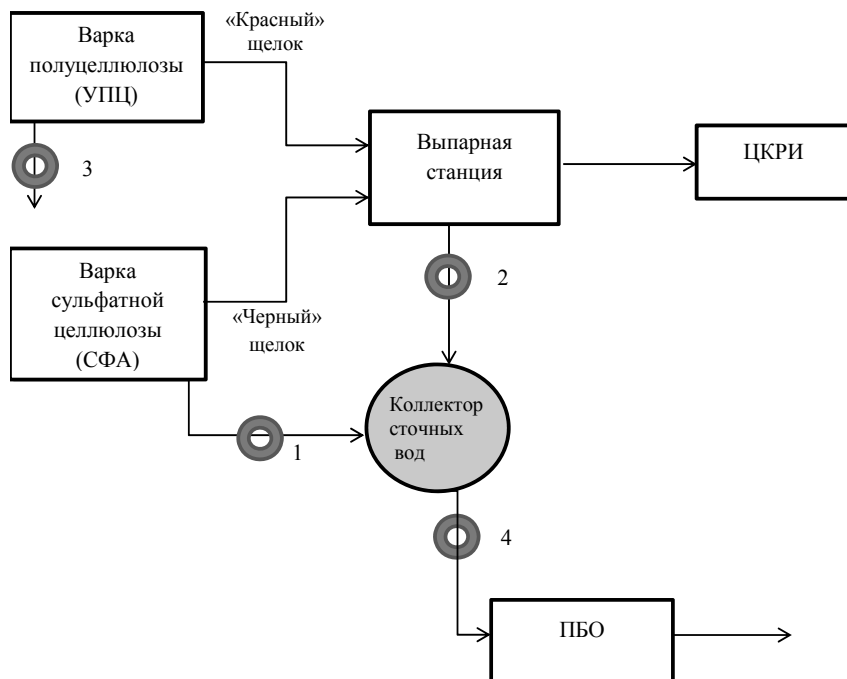


Рис. 1. Принципиальная схема формирования потока сточных вод.

Сточные воды: 1 – производство небеленой сульфатной целлюлозы; 2 – выпарной участок; 3 – производство полуцеллюлозы; 4 – суммарный сток (коллектор)

Fig. 1. Principal scheme of wastewater flow formation.

Wastewater: 1 – production of unbleached sulfate cellulose, 2 – evaporation section, 3 – production of semi cellulose, 4 – summarized effluent (collector)

Учитывая опыт проведенных исследований в предыдущие периоды [Боголицын и др., 2000; Bogolitsyn et al., 2000; Почтовалова и др., 2001; Почтовалова, 2002; Боголицын и др., 2006; Почтовалова и др., 2009; Почтовалова и др., 2012], проанализируем результаты эколого-аналитического контроля состава сточных вод на АО АЦБК в апреле–ноябре 2019 г.

При этом необходимо принимать во внимание диапазоны варьирования технологических параметров.

Выпарная станция (шестикорпусная вакуум-выпарная установка «Энсо-Гутцейт», Финляндия) обеспечивает выпаривание избыточной влаги из

отработанного щелока, образующегося после варки сульфатной целлюлозы в аппаратах «Камюр» и полуцеллюлозы в аппаратах «Пандия» для достижения доли сухих веществ упаренного щелока не менее 55% а.с.в. Выполненные экспериментальные исследования в апреле–ноябре 2019 г. показали, что содержание а.с.в. в поступающем на упаривание «черном» щелоке составляет 11–16% а.с.в., в «красном» щелоке – 5–7% а.с.в.

С учетом расходов щелоков, поступающих на выпарку, основную нагрузку по показателю содержания сухих веществ (в тоннах) вносят «черные» щелока потока небеленой сульфатной целлюлозы. Их содержание составляет 77–96 %отн., а соотношение масс сухих веществ по потокам $m_{\text{СФА}}/m_{\text{УЩ}} = 3,45 \div 16,7$.

Принимая во внимание диапазоны варьирования технологических параметров, рассмотрим как это проявляется на качестве сточных вод и какие характеристики эколого-аналитической оценки возможно использовать для технологического контроля.

Среднесуточные пробы сточных вод объемом 1,5 дм³ отбирались в точках контроля каждые две недели в течение апреля–ноября 2019 г.

Сточные воды предприятий ЦБК представляют собой многокомпонентную систему, качественный и количественный состав которой варьируется в зависимости от реализуемых технологий, используемого сырья и химикатов. Учитывая специфику технологических процессов на предприятиях ЦБП, одной из приоритетных задач является создание оптимальной системы эколого-аналитического контроля их производственной деятельности.

Многокомпонентность и различие функциональной химической природы компонентов сточных вод определяет их как сложную аналитическую матрицу, характеризующую многовариантными показателями оценки экологического состояния и качества. Несопоставимость оценок по отдельным показателям, сведение этих оценок лишь к констатации факта о соответствии воды требуемым нормативам наряду с невысокими точностными характеристиками многих стандартизованных методик приводят к трудностям в получении надежной и достаточной для принятия каких-либо решений информации. Эти недостатки исключаются при разработке системы оценки качества вод на основе обобщенных (интегральных) показателей. Величина обобщенного показателя характеризует суммарное количество всех веществ, содержащих тот или иной элемент. Важнейшими обобщенными показателями, характеризующими присутствие органических веществ в воде, являются химическое потребление кислорода (ХПК),

биохимическая потребность в кислороде (БПК), содержание общего и органического углерода.

Экспериментальные результаты (табл. 3) показывают значительную вариацию значений содержания в сточных водах как отдельных фракций компонентов, так и интегральных показателей, что находится в соответствии с глубиной процессов делигнификации при варке сульфатной целлюлозы и полуцеллюлозы, а также концентрацией компонентов, массой сухих веществ и объемами «черного» и «красного» шелоков, поступающих на выпарку.

Таблица 3

Диапазон и средние значения показателей качества сточных вод
Range and average values of indicators of wastewater quality

Показатель	Единица измерения	Сточные воды			
		1	2	3	4
		Диапазон измерений / Среднее значение			
ХПК (взболт.)	мгО ₂ /дм ³	375–2644/1224	216–831/640	55–426/173	675–1533/1016
ХПК (фильтр.)		266–2356/898	198–682/543	35–422/145	381–862/573
БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	61–482/203	34–316/239	0,66–187/45	143–343/218
Взвешенные вещества	мг/дм ³	12–310/113	6–72/32	<3–71/24	54–871/452
Сухой остаток	мг/дм ³	1640–19030/6915	1150–20630/4727	1180–7750/3048	1820–9530/5752
Лигнинные вещества	мг/дм ³	329–4871/1470	157–2925/1047	31–681/176	104–1295/677
Летучие фенолы	мг/дм ³	0,007–0,909/0,301	0,004–18,2/7,2	0,158–0,964/0,471	0,090–12/6,0
Скипидар	мг/см ³	<0,01–0,237/0,054	0,014–0,234/0,129	<0,01–0,155/0,045	<0,01–0,101/0,046
Общий углерод	мг/дм ³	100–808/357	71–598/188	34–153/72	43–343/193
Неорганический углерод		10–90/42	4,8–38/19	11–43/25	5,7–36/17
Органический углерод		74–753/315	32,95–570/169	10–120/47	36–332/176

Примечание. Сточные воды: 1 – производство небеленой сульфатной целлюлозы; 2 – выпарной участок; 3 – производство полуцеллюлозы; 4 – суммарный сток (коллектор).

Содержание компонентов, различающихся по химической природе и способности к окислению на стадии биологической очистки сточных вод, необходимо учитывать при построении системы работы БОПС. Особое вни-

мание уделяется содержанию продуктов деструкции древесной матрицы, которые представляют собой как низкомолекулярные компоненты фенольной и углеводной фракции, так и высокомолекулярные полифункциональные лигнинные соединения. Анализ методик определения углерода на ТОС приборе показывает, что инфракрасный датчик прибора определяет концентрацию CO_2 , образовавшуюся в результате окисления углеродсодержащих соединений при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$. Лигнин в сточных водах – конденсированный сульфированный полимер, устойчивый к внешним воздействиям. И при данной температуре его деструкция на низкомолекулярные продукты и их окисление до CO_2 , маловероятна. Следовательно, определяемое значение параметра «содержание общего углерода» будет соответствовать концентрации лабильных форм углеродсодержащих соединений. Изменение соотношения в общем содержании фракций органических веществ в щелоке легко- и трудноокисляемых компонентов может быть оценено по параметру ХПК/БПК₅.

Важным является наличие корреляционной зависимости интегрального показателя ХПК от содержания отдельных фракций органических соединений в сточных водах как продуктов деструкции и химических превращений лигноуглеводной матрицы в процессе делигнификации древесины. Соответствующие зависимости для ХПК от содержания углерода и лигнинных веществ представлены на рис. 2.

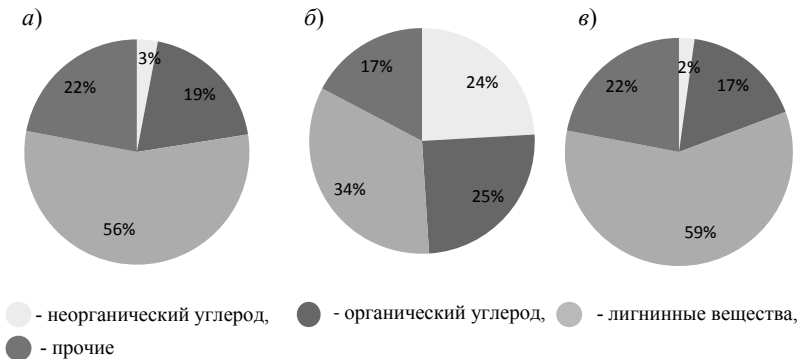


Рис. 2. Соотношение содержания органических компонентов в параметре ХПК: а) производство небеленой сульфатной целлюлозы; б) производство полуцеллюлозы; в) суммарный сток (коллектор)

Fig. 2. Contribution of organic components in COD: а) production of unbleached sulfate cellulose; б) production of semi cellulose; в) summarized effluent (collector)

Значительную долю в органической фракции локальных и усредненных сточных вод составляет фракция фенольных соединений. Последняя включает летучие и нелетучие фенолы, высокомолекулярные фенолы и т. д. Ранее нами показано [Боголицын и др., 2000], что поступающая со сточными водами на биологическую очистку, многоатомные нелетучие фенолы окисляются недостаточно под действием микроорганизмов активного ила, а фракция летучих фенолов подвержена окислению: быстрее всех разрушается собственно фенол, медленнее – крезолы, ещё медленнее – ксиленолы.

С учетом особенностей состава щелока от варки хвойной (небеленая сульфатная целлюлоза) и лиственной (варка полуцеллюлозы) древесины, представляет интерес проанализировать общее содержание и индивидуальный состав фенольной фракции сточной воды.

Хромато-масс-спектральный анализ индивидуального состава летучих фенолов проб сточной воды выполнен на газовом хромато-масс-спектрометре GC-MSQP2010 Ultra (Shimadzu) с масс-селективным детектором квадрупольного типа (рис. 3–6).

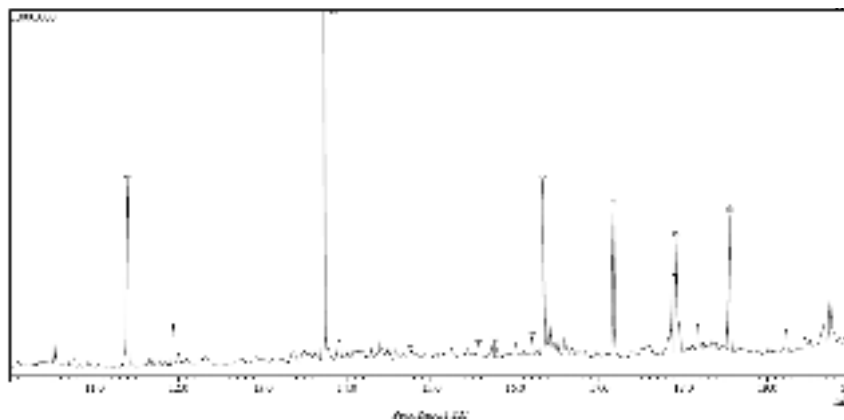


Рис. 3. Хроматограмма фракции летучих фенолов сточной воды варочного участка производства небеленой сульфатной целлюлозы: 1 – уксусная кислота, 2 – 2-метокси фенол, 3 – крезол, 4 – 4-этилгваякол, 5 – 2,6-диметокси фенол, 6 – 3,5-бис (1,1-диметилэтил) фенол, 7 – ванилин, 8 – 4-ацетокси-3 метокси-ацетофенон, 9 – пропано 3-метокси-4-гидрокси-4-гидрокси-3,5-диметокси-фенил) этанон

Fig. 3. Chromatogram of volatile phenols of wastewater from cooking section of unbleached sulfate cellulose production: 1 – acetic acid, 2 – 2-methoxy phenol, 3 – creosol, 4 – ethyl-guaiacol, 5 – 2,6-dimethoxy phenol, 6 – 3,5-bis- (1,1-dimethylethyl) phenol, 7 – vanillin, 8 – 4-acetoxy-3-methoxyacetophenone, 9 – propano-3-methoxy-4-hydroxyphenone, 10 – 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) ethenone

Использовалась капиллярная колонка Rxi-5Sil: диаметр 0,25 мм, толщина подвижной фазы 0,25 мкм, длина 30 м, температура устройства ввода 280 °С, газ-носитель – гелий, поток через колонку 1,0 мл/мин.

Сканирование осуществлялось по полному ионному току (Scan) в диапазоне 30–600 m/z.

Сточные воды от варки полуцеллюлозы, выпарки и обобщенный поток содержат значительное количество продуктов деструкции полисахаридов в виде уксусной кислоты.

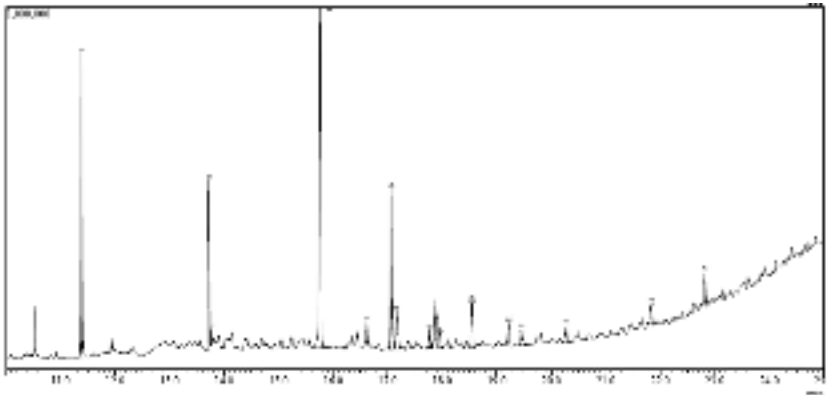


Рис. 4. Хроматограмма фракции летучих фенолов сточной воды варочного участка производства полуцеллюлозы: 1 – уксусная кислота, 2 – 2-метокси фенол, 3 – 2-этил фенол, 4 – 2,6-диметоксифенол, 5 – 2-метокси-4- (2-пропенил) фенол, 6 – 2-метокси-4- (2-пропенил) фенол, 7 – 4-ацетокси-3-метоксиацетофенон, 8 – 2,6-диметокси-4- (2-пропенил) фенол, 9 – пропано 3-метокси-4-гидроксифенон, 10 – 1-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенол), 11 – пропио сиригон, 12 – 2-метил-бензениол, 13 – 3,5-диметокси-4-гидроксициннамальдегид, 14 – 2-метокси-6- (2-пропенил) фенол, 15 – 2,6-диметокси-4- (2-пропенил) фенол.

Fig. 4. Chromatogram of volatile phenols of wastewater from cooking section of semi cellulose production: 1 – acetic acid, 2 – 2- methoxy phenol, 3 – 2-ethyl phenol, 4 – 2,6- dimethoxy phenol, 5 – 2-methoxy-4-(2-propenyl) phenol, 6 – 2-methoxy-4-(2-propenyl) phenol, 7 – 4-acetoxy-3-methoxyacetophenone, 8 – 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) phenol, 9 – propano-3-methoxy-4-hydroxyphenone, 10 – 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenol), 11 – propio syringone, 12 – 2-methyl benzene thiol, 13 – 3,5-dimethoxy-4-hydroxy cinnamaldehyde, 14 – 2-methoxy-6- (2-propenyl) phenol, 15 – 2,6-dimethoxy-4- (2-propenyl) phenol

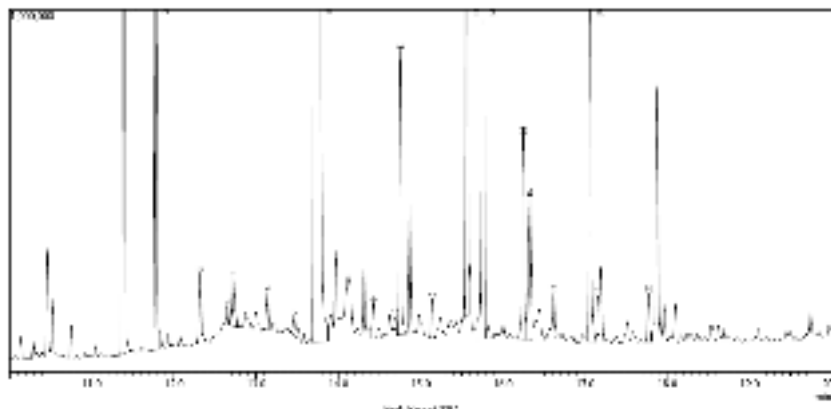


Рис. 5. Хроматограмма фракции летучих фенолов сточной воды выпарного участка щелоков: 1 – уксусная кислота, 2 – 2-метокси фенол, 3, 4, 5 – уксусная кислота, 6 – 2,5-диметил фенол, 7 – 3,4-диметил фенол, 8 – 2-метокси фенол, 9 – 2-метокси-5-метил фенол, 10 – 2,6-диметокси фенол, 11 – креозол, 12 – 2-циклогексен-1-он, 13 – 4-этил гваякол, 14 – 2,6-диметокси фенол, 15 – 2 – метокси-4-(2-пропенил) фенол, 16 – ванилин, 17, 18 – 2 – метокси-4-(2-пропенил) фенол, 19 – 4-ацетокси-3-метоксиацетофенон, 20 – 2,6-диметокси-4-(2-пропенил) фенол

Fig. 5. Chromatogram of volatile phenols of wastewater from liquor evaporation section: 1 – acetic acid, 2 – 2-methoxy phenol, 3, 4, 5 – acetic acid, 6 – 2,5-dimethyl phenol, 7 – 3,4-dimethyl phenol, 8 – 2-methoxy phenol, 9 – 2-methoxy-5-methyl phenol, 10 – 2,6-dimethoxy phenol, 11 – creosol, 12 – 2-cyclohexen-1-one, 13 – 4-ethyl guaiacol, 14 – 2,6-dimethoxy phenol, 15 – 2 – methoxy-4-(2-propenyl) phenol, 16 – vanillin, 17, 18 – 2 – methoxy-4-(2-propenyl) phenol, 19 – 4-acetoxy-3-methoxy acetophenone, 20 – 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) phenol

Установлено, что основной вклад в состав фракции летучих фенолов сточных вод вносят (в отн. % содержания): фенол – 14,5–28,3; 2-метокси-фенол – 16,2–76,8; 2,6-диметокси-фенол – 1,7–37,3; эвгенол – 0,5–18,2; креозол – 0,3–1,1.

Таким образом, сопоставлением интегральных показателей – ХПК, общий и органический углерод и содержание лигнинных веществ – мы получаем информацию по содержанию относительно окисляемой фракции углеродсодержащих соединений в сточных водах и неокисляемой фракции, что является принципиальным при разработке технологических решений по их очистке.

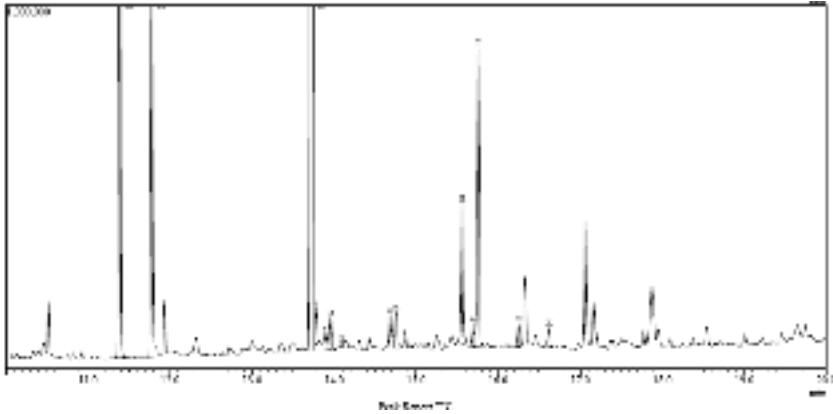


Рис. 6. Хроматограмма фракции летучих фенолов суммарного потока сточной воды: 1 – уксусная кислота, 2 – 2-метокси фенол, 3 – 2-метокси фенол, 4 – 4-этилфенилацетат, 5 – 4-амино-5-изопропил-2-метилфенол, 6 – 4-этил-2-метокси фенол, 7 – 4-амино-5-изопропил-2-метилфенол, 8 – 2,6-диметокси фенол, 9 – крезол, 10 – 4-этил гваякол, 11 – 2 – метокси-4-(1-пропенил) фенол, 12 – 2,6-диметокси фенол, 13 – эвгенол, 14 – 2 – метокси-3-(2-пропенил) фенол.

Fig. 6. Chromatogram of volatile phenols of wastewater summarized flow: 1 – acetic acid, 2 – 2-methoxy phenol, 3 – 2-methoxy phenol, 4 – 4-ethylphenylacetate, 5 – 4-amino-5-isopropyl-2-methylphenol, 6 – 4-ethyl-2-methoxy phenol, 7 – 4-amino-5-isopropyl-2-methylphenol, 8 – 2,6-dimethoxy phenol, 9 – cresol, 10 – 4-ethyl-guaiacol, 11 – 2 – methoxy-4-(1-propenyl) phenol, 12 – 2,6-dimethoxy phenol, 13 – eugenol, 14 – 2 – methoxy-3-(2-propenyl) phenol

Выводы

1. Сопоставительный анализ полученных результатов по характеристике компонентного состава и качественных параметров сточных вод производства картона подтвердили обоснованность построения системы эколого-аналитического производственного контроля на основе обобщенных (интегральных) показателей (ХПК, БПК, лигнинные вещества, общий и органический углерод).

2. Установлено, что определение показателей – ХПК, БПК, общий и органический углерод – позволит получать взаимодополняемую информацию об изменении содержания легко- и трудноокисляемых органических веществ и учитывать динамику их изменения при оптимизации работы БОПС.

3. Методом хромато-масс-спектрологии найдено, что состав фракции летучих фенолов сточных вод характеризуется содержанием в %отн: фенола (14,5–28,3), 2-метокси-фенола (16,2–76,8), 2,6 диметоксифенола (1,7–18,2), эвгенола (0,5–18,2), крезоло (0,3–1,1).

Хромато-масс-спектральный анализ индивидуального состава летучих фенолов выполнен на оборудовании ЦКП НО «Арктика» САФУ.

Библиографический список

Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Почтовалова А.С., Соболева Т.В. Применение европейских подходов для оценки экологической эффективности производственной деятельности предприятий ЦБП // Целлюлоза. Бумага. Картон. Пилот. Науч. вып. 2006. 98 с.

Боголицын К.Г., Соболева Т.В., Гусакова М.А. и др. Научные основы эколого-аналитического контроля промышленных сточных вод ЦБП. Екатеринбург: Уро РАН, 2000. 167 с.

Почтовалова А.С. Эколого-аналитическая оценка интегрального показателя ХПК сточных вод ЦБП : дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03. Архангельск: Арханг. гос. техн. ун-т, 2002. 165 с.

Почтовалова А.С., Боголицын К.Г. Аналитическая схема фракционирования органических компонентов сточных вод ЦБП // Лесной журнал. 2001. № 4. С. 98–106.

Почтовалова, А.С., Боголицын К.Г., Шульгина Е.В., Соболева Т.В. ХПК как обобщенный показатель оценки экологического состояния сточных вод ЦБК // Экоаналитика-2009: тез. докл. VII Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды. Йошкар-Ола, 2009. С. 178–179.

Почтовалова, А.С., Шульгина Е.В., Боголицын К.Г., Соболева Т.В. Характеристика содержания лигнинных веществ и химического потребления кислорода в воде р. Северная Двина в зоне влияния сточных вод ОАО «Архангельский ЦБК» // ИВУЗ. Лесной журнал. 2012. № 2. С. 127–133.

Bogolitsyn K.G., Potchvalova A.S. Differential «spectrum» redox-components of seivages of pulp and paper mills // 4th International conference on environmental impacts of the pulp and paper industry. 12–15 June 2000. Helsinki, Finland. 2000. P. 296–298.

References

Bogoitsyn K.G., Ayzenshtadt A.M., Pochtovalova A.S., Soboleva T.V. Implementation of Europe approaches for assessment of ecological efficacy of pulp and paper mill production. *Cellulose. Paper. Cardboard. Pilot scientific issue*, 2006. 98 p. (In Russ.)

Bogolitsyn K.G., Soboleva T.V., Gusakova M.A. et al. Scientific basis of ecological and analytical control of industrial wastewaters of pulp and paper industry. Ekaterinburg: UrO RAS, 2000. 167 p. (In Russ.)

Pochtovalova A.S. Ecological and analytical assessment of COD integrated indicator of pulp and paper mill wastewaters : PhD thesis, chemical sciences: 05.21.03. Arkhangelsk: Arkhangelsk State Technical University. 2002. 165 p. (In Russ.)

Pochtovalova A.S., Bogoitsyn K.G. Analytical scheme of fractionation of organic components of wastewaters from pulp and paper industry. *Lesnoy Zhurnal*, 2001, no. 4, pp. 98–106. (In Russ.)

Pochtovalova A.S., Bogoitsyn K.G., Shulgina E.V., Soboleva T.V. COD as integrated indicator of the assessment of ecological state of wastewaters of pulp and paper mill. *Ekоanalitika-2009*: materials of VII All-Russian conference on analysis of environmental objects. Yoshkar-Ola. 2009, pp. 178–179. (In Russ.)

Pochtovalova A.S., Shulgina E.V., Bogoitsyn K.G., Soboleva T.V. Characteristic of lignin compounds content and chemical demand of oxygen in waters of Northern Dvina in area of impact of wastewaters of Arkhangelsk pulp and paper mill. *Izvestiya VUZ. Lesnoy Zhurnal*, 2012, no. 2, pp. 127–133.

Материал поступил в редакцию 27.01.2021

Боголицын К.Г., Москалюк Е.А., Костогоров Н.М., Шульгина Е.В., Иванченко Н.Л. Характеристика качества локальных сточных вод сульфатного производства волокнистых полуфабрикатов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 234. С. 232–249. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.232-249

Федеральным законом «Об охране окружающей среды» и отдельными законодательными актами России в области экологии основным направлением развития экономики определена гармонизация технологических и экологических решений с внедрением наилучших доступных технологий. Производство целлюлозы, бумаги, картона относится к наиболее водоемким производствам и в силу образования значительных объемов сточных вод, содержащих различные по химической природе компоненты, оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Поэтому задача создания эффективной системы эколого-аналитического контроля качества сточных вод на всех стадиях технологического производства, очистки и выпуска в природные водоемы остается наиболее востребованной и актуальной. Обоснованы принципы построения системы внутрипроизводственного контроля интегрированного целлюлозно-бумажного предприятия по производству картона на основе обобщенных показателей качества локальных стоков. Показаны специфические особенности формирования и характеристики состава сточных вод сульфатцеллюлозного производства при совместном упаривании «черных» и «красных» щелоков.

Ключевые слова: эколого-аналитический контроль, сточная вода, щелок, обобщенные (интегральные) показатели.

Bogolitsyn K.G., Moskalyuk E.A., Kostogorov N.M., Shulgina E.V., Ivanchenko N.L. Characteristics of local wastewater quality in the sulphate production of fibre semi-finished products. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoy Akademii*, 2021, is. 234, pp. 232–249 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.232-249

The main direction of the development of economic is harmonization of technological and ecological solutions with the introduction of the best available technologies as stated by the Federal law “On environmental protection” and legislative acts of the Russian Federation. The production of cellulose, paper, and cardboard is one of the most water-consuming industries and due to the formation of the significant volumes of wastewaters containing various chemical components have a negative impact on the environment. Therefore, the aim of the creating of a system of the effective ecological and analytical control of wastewaters’ quality at all stages of technological production; their purification and release into natural waters remains the most in demand and urgent. In the present article the principles of creation of the system in-house control of an integrated pulp and paper mill producing the cardboard based on the generalized indicators of local effluents’ quality. The specific features of the formation and characterization of the composition of wastewaters from cellulose sulfate production with the joint evaporation of the “black” and “red” liquors.

Key words: ecological and analytical control, wastewaters, liquor, generalized (integral) indicators

БОГОЛИЦЫН Константин Григорьевич – профессор кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, доктор химических наук. ResearcherID: AAA-6432-2019, ORCID:0000-0002-4055-0483

163002, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия. E-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

BOGOLITSYN Konstantin G. – DSc (Chemical), Professor of Theoretical and applied chemistry Department of Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov. ResearcherID: AAA-6432-2019, ORCID:0000-0002-4055-0483,

163002. Northern Dvina emb. 17. Arkhangelsk. Russia. E-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

МОСКАЛЮК Евгения Анатольевна – главный эколог Акционерного общества «Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат». ORCID:0000-0002-6040-6809

164900, ул. Мельникова, д. 1, г. Новодвинск, Россия. E-mail: Moskalyuk.Evgenia@appm.ru

MOSKALYuk Evgenia A. – Head Ecologist of Arkhangelsk Pulp and Paper Mill. ORCID:0000-0002-6040-6809
164900. Melnikov str. 1. Novodvinsk. Russia. E-mail: Moskalyuk.Evgenia@appm.ru

КОСТОГОРОВ Николай Михайлович – первый заместитель генерального директора – директор по производству Акционерного общества «Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат». ORCID: 0000-0002-9882-2525
164900, ул. Мельникова, д. 1, г. Новодвинск, Россия. E-mail: Kostogorov.Nikolay@appm.ru

KOSTOGOROV Nikolay M. – First deputy of General Director – Production Director of Arkhangelsk Pulp and Paper Mill. ORCID: 0000-0002-9882-2525
164900. Melnikov str. 1. Novodvinsk. Russia. E-mail: Kostogorov.Nikolay@appm.ru

ШУЛЬГИНА Елена Валерьевна – заведующая лабораторией Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, кандидат технических наук. ResearcherID: AАН-4922-2020, ORCID:0000-0002-4033-3788
163002, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия. E-mail: e.shulgina@narfu.ru

SHULGINA Elena V. – PhD (Technical), Head of Laboratories of Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov. ResearcherID: AАН-4922-2020, ORCID:0000-0002-4033-3788
163002. Northern Dvina emb. 17. Arkhangelsk. Russia. E-mail: e.shulgina@narfu.ru

ИВАНЧЕНКО Николай Леонидович – доцент кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, кандидат химических наук. ResearcherID: AAB-9481-2020, ORCID:0000-0002-4964-083X
163002, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия. E-mail: IvanchenkoNL@mail.ru

IVANCHENKO Nikolay L. – PhD (Chemical), Associate Professor of Theoretical and applied chemistry Department of Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov. ResearcherID: AAB-9481-2020, ORCID:0000-0002-4964-083X
163002. Northern Dvina emb. 17. Arkhangelsk. Russia. E-mail: IvanchenkoNL@mail.ru