



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 543.3

*Т.В. Ермолина, А.М. Айзенштадт, М.В. Богданов, Л.В. Гусаков*

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Ермолина Татьяна Валентиновна родилась в 1983 г., окончила в 2006 г. Архангельский государственный технический университет, аспирант кафедры композиционных материалов и строительной экологии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, заместитель начальника отдела химико-технологического контроля и мониторинга ФГУ «Двинарегионводхоз». Имеет 1 печатную работу в области экоаналитики.

Тел.: 8-921-291-78-95



Айзенштадт Аркадий Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой композиционных материалов и строительной экологии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет более 150 печатных работ в области физикохимии растворов, химии растительных полимеров, экоаналитики.

E-mail: aizenstadt@agtu.ru



Богданов Михаил Владиславович родился в 1964 г., окончил в 1986 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет более 80 печатных трудов в области физикохимии растворов, электрохимии.

E-mail: bmvmicha@atknet.ru



Гусаков Леонид Вячеславович родился в 1947 г., окончил в 1969 г. Архангельский лесотехнический институт, начальник научно-исследовательского сектора, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет более 20 печатных трудов в области теории растворов и физико-химического анализа многокомпонентных систем.

Тел.: 8 (8182) 20-17-42



### **ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В ЗОНЕ ДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦБП (НА ПРИМЕРЕ р. СЕВЕРНАЯ ДВИНА)**

Рассмотрены показатели, используемые для оценки влияния сбросов предприятий ЦБП на поверхностные воды; показана возможность использования оксредметрии для определения лигнинных веществ в поверхностных водах в зоне влияния предприятий ЦБП.

*Ключевые слова:* поверхностные воды, ЦБП, лигнинные вещества, ХПК, реакционная способность.

Химический состав воды р. Северная Двина формируется под воздействием физико-географических условий и хозяйственной деятельности человека, причем доля антропогенного воздействия на качество природных вод в отдельных районах является доминирующим фактором [7]. Наличие природных ресурсов определяет концентрацию предприятий химико-лесного комплекса в бассейне р. Северная Двина. В главном ее русле и на притоках расположены 6 крупных целлюлозно-бумажных комбинатов: Сокольский и Сухонский ЦБК (р. Сухона, Вологодская область), Сыктывкарский ЛПК (р. Юг, Республика Коми), Котласский ЦБК (р. Вычегда, Архангельская область), Архангельский и Соломбальский ЦБК (р. Северная Двина, Архангельская область) [12]. Стоки ЦБП отличаются многообразием и сложностью состава химических соединений. Так, например, только отбелка целлюлозы

сопровождается образованием сотен хлорорганических соединений различной химической природы с широким диапазоном молекулярных масс и отличающихся по физико-химическим свойствам. Поэтому стоки ЦБП сложны для контроля и нормирования [10].

Основными проблемами при планировании мониторинга качества поверхностных вод в зоне предприятий ЦБП являются выбор репрезентативных показателей, позволяющих определить влияние именно предприятий отрасли на водный объект, и подбор корректных методик, дающих возможность количественной оценки этого влияния. В настоящее время в системе водного мониторинга для оценки влияния ЦБП используется целый ряд показателей, среди которых в качестве интегральных можно рассматривать ХПК, БПК<sub>5</sub> и содержание лигнинных веществ.

Показатели БПК<sub>5</sub> и ХПК служат косвенными критериями для определения самоочищающей способности воды водоприемника сточных вод от суммы легко и трудно биологически окисляемых веществ. Показатель БПК<sub>5</sub> для сточных вод сегодня играет вспомогательную роль, так как результат анализа может быть получен только через 5 сут, т.е. отсутствует возможность оперативного контроля и управления процессом очистки. Следует обращать в первую очередь внимание на те обобщенные показатели, определение которых занимает минимум времени, а анализ характеризуется высокой точностью [9].

По данным отдела химико-технологического контроля и мониторинга (ХТКиМ) ФГУ «Двинарегионводхоз» ХПК воды устьевой части р. Северная Двина и ее притоков наиболее часто находится в диапазоне 30...40 мг О<sub>2</sub>/л, погрешность определения составляет 3...4 мг О<sub>2</sub>/л. При таком незначительном разбросе значений ХПК невозможно установить обусловлено ли изменение концентрации трудноокисляемой органики по ХПК влиянием предприятий ЦБП или погрешностью измерений. При концентрации трудноокисляемой органики в пробе выше 50 мг О<sub>2</sub>/л методикой предусматривается разбавление пробы, что вносит дополнительную погрешность [6, 8].

Диаграмма на рис. 1 построена на основе данных, полученных в результате анализа проб, отбираемых отделом ХТКиМ ежегодно в послепаводковый период, когда происходит значительный сток загрязненных талых вод с прилегающих территорий. Постоянно высокое значение ХПК – явление, достаточно характерное для водных объектов поверхностных вод бассейна р. Северная Двина в силу высокой заболоченности территории и наличия обширных лесных массивов на водосборах большинства рек, что позволяет сделать вывод о фоновом характере высокого содержания трудноокисляемой органики в поверхностных водах. Гуминовые кислоты, фульвокислоты, водорастворимый природный лигнин – родственные высокомолекулярные соединения. Именно эта группа веществ определяет естественный фон северных рек и может оказывать существенное влияние на точность и достоверность методов количественного определения ряда показателей, характеризующих влияние стоков ЦБП на качество природных вод [4]. В поверхностных водах с таким значительным фоновым содержанием органических веществ сложно проследить антропогенное влияние, в том числе негативное воздействие предприятий химико-лесного комплекса.

Р. Малая Северная Двина образована слиянием р. Сухона и Юг, которые и оказывают основное влияние на формирование ее качественного состава. По мере продвижения водного потока концентрация трудноокисляемой органики по ХПК должна постоянно увеличиваться, так как на протяжении всего течения на водоток оказывают влияние расположенные по берегам предприятия ЦБП. Из диаграммы, приведенной на рис. 1, видно, что такой четкой зависимости нет.

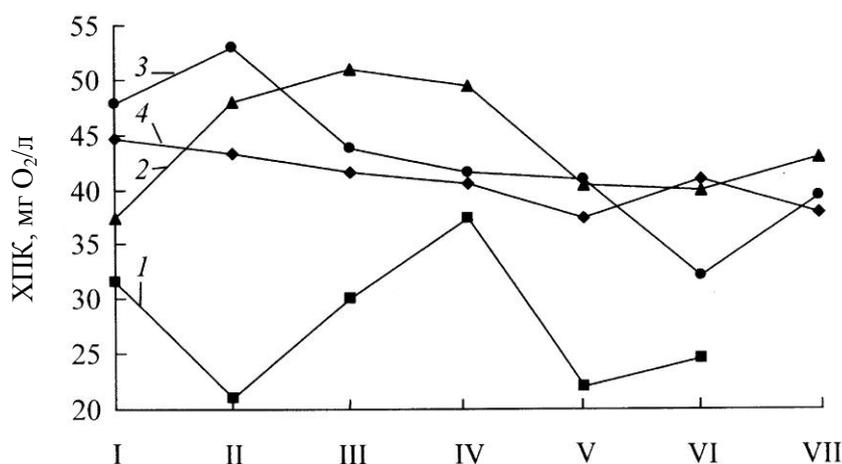


Рис. 1. Изменение концентрации трудноокисляемой органики (по ХПК) по течению реки в послепаводковый период: 1 – 2006 г.; 2 – 2007 г.; 3 – 2008 г.; 4 – 2009 г.; I – р. Сухона, г. В. Устюг; II – впадение р. Юг, п. Кузино; III – р. М. Северная Двина, п. Приводино; IV – р. Северная Двина, г. Котлас, V – р. Северная Двина, выше АЦБК, VI – р. Северная Двина, ниже АЦБК, VII – р. Северная Двина, железнодорожный мост (г. Архангельск)

В пробах воды, отобранных на Северной Двине, в районе железнодорожного моста (г. Архангельск), содержание трудноокисляемой органики по ХПК примерно соответствует уровню значений, определенных в районе г. Котласа. Состав водного потока р. Северная Двина формируется в основном в ее верховье, процессы самоочищения ввиду особых климатических условий протекают с незначительной скоростью. Таким образом, основной поток органических веществ, сформировавшийся на территории Вологодской области, доходит до Архангельска в практически неизменном состоянии [1]. Это указывает на то, что при таком высоком содержании органических веществ природного происхождения, используя показатель ХПК и применяемую для его определения методику, невозможно четко определить степень влияния на поверхностные воды органических веществ техногенного происхождения.

Один из наиболее целесообразных параметров контроля качества поверхностных вод в зоне влияния предприятий химико-лесного комплекса – лигнинные вещества (ЛВ). Степень экологической опасности ЛВ обусловлена их различной устойчивостью в природных водоемах. При разложении лигнина в водоеме в качестве промежуточных продуктов образуются токсичные вещества. Установлено, что основным фактором, оказывающим влияние на повышение токсичности ЛВ, является способность к окислению, инициируемая солнечной радиацией, содержащимся в воде растворенным кислородом и ионами тяжелых металлов высшей степени окисления, а также микробиологическими и растительными ферментными системами. Вторичное проявление токсичности лигносодержащих соединений может состоять в том, что на их окисление расходуется растворенный в воде кислород, от содержания которого во многом зависит общее состояние водоема [4, 5].

В настоящее время в целлюлозных производствах доминирует сульфатный способ, основанный на способности нативного лигнина образовывать с щелочными реагентами растворимые производные. Несмотря на это, в действующих программах

мониторинга организаций, осуществляющих наблюдение за состоянием поверхностных вод, используется лигносульфонат натрия или лигносульфоновые кислоты. Получаемый результат относят к концентрации лигносульфонатов даже в тех случаях, когда вблизи водоема нет никаких сульфит-целлюлозных заводов – источников лигносульфоновых кислот [3].

При использовании стандартной методики определения лигносульфоната натрия мешают присутствующие в растворе фенолы и амины, органические вещества природных вод: гуминовые соединения и фульвокислоты, танины, которые могут вносить существенную погрешность в результаты определения лигнинных веществ техногенного происхождения [2, 4, 11]. Таким образом, применяемая методика не позволяет производить раздельное определение ЛВ природного и техногенного происхождения при их совместном присутствии [4].

К настоящему времени разработано большое число методов анализа, но ни один из них не является полностью универсальным. Основные причины этого: многообразие видов лигнифицированных материалов, различия в составе не только разных пород растительных материалов, но и одной и той же породы в зависимости от возраста, района произрастания [4]. Таким образом, в силу объективных и практически неустраняемых причин не существует идеального метода определения лигнинных соединений как в твердых, так и в жидких средах. Применяемые методы должны быть адаптированы к конкретным объектам анализа. Они предполагают использование усредненных образцов лигнинных соединений и подбор условий их определения по выбранной методике [11].

Функциональные группы лигнина способны к обратимому окислительно-восстановительному взаимодействию. В связи с тем, что лигнин обладает хорошо выраженной способностью к окислению, основная физико-химическая характеристика лигнинных веществ, которая должна быть положена в основу методики их определения, – окислительно-восстановительный потенциал, характеризующий редокс-состояние и реакционную способность. Правильность такого подхода уже доказана авторами [12], которые разработали способ определения концентрации лигнинных веществ в сточных водах ЦБП. Однако развитие этого научного направления должно быть связано с установлением особенностей использования оксидометрии для разработки способа анализа лигнинных веществ в поверхностных водах зоны деятельности предприятий ЦБП.

Исследования, проведенные нами, показали, что присутствующие компоненты анализируемых проб способны окисляться окислительно-восстановительной системой (медиатором) на основе цианокомплексов железа, причем существует четкая линейная зависимость между концентрацией присутствующих веществ и изменением потенциала  $\Delta\varphi$ . На рис. 2, 3 представлена динамика изменения потенциала медиатора во времени при контакте с анализируемой пробой и корреляционная зависимость между изменением потенциала  $\Delta\varphi$  и концентрацией загрязняющих веществ (объем пробы), присутствующих в воде р. Северная Двина.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Используемые в настоящее время интегральные показатели качества (ХПК, БПК<sub>5</sub>) не дают возможности оценить техногенное влияние предприятий ЦБП на качество воды р. Северная Двина.

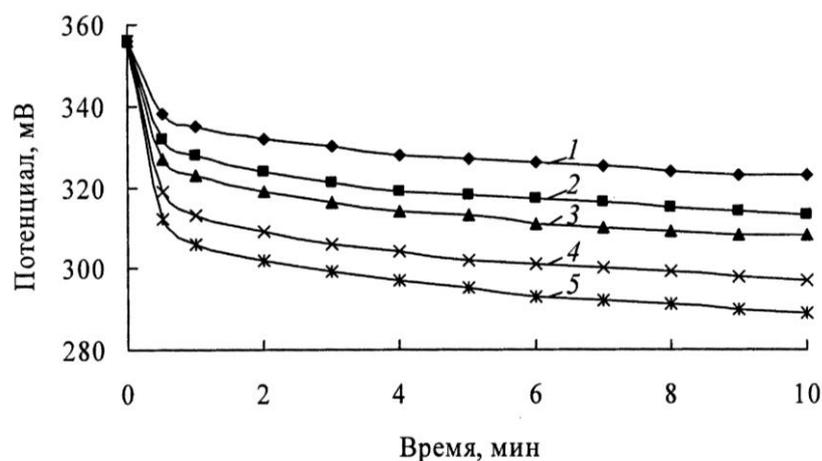


Рис. 2. Динамика изменения потенциала медиатора при разном объеме пробы, мл: 1 – 5; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20

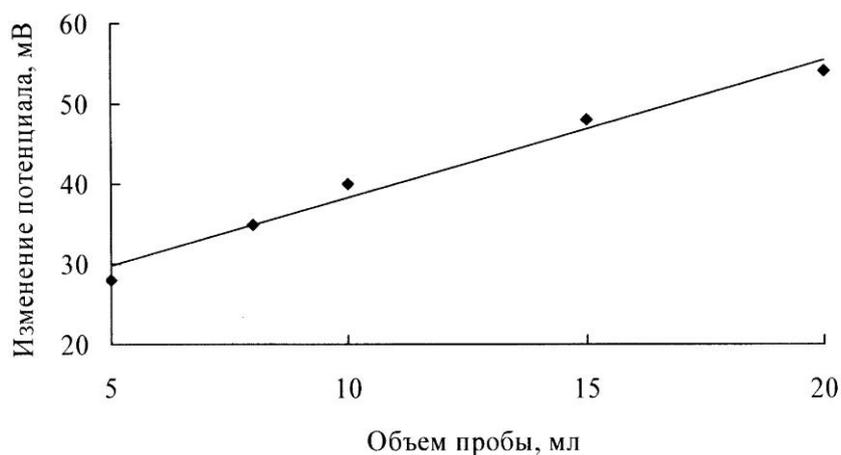


Рис. 3. Зависимость изменения потенциала от концентрации присутствующих веществ (объема пробы) ( $R^2 = 0,9782$ )

2. Методы определения лигнинных веществ, применяемые для мониторинга качества р. Северная Двина, не совсем корректны.

3. Исследования, направленные на разработку способов количественной оценки содержания лигнинных веществ в поверхностных водах в зоне действия предприятий химической переработки древесины, являются актуальными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Кузнецов В.С., Попова Н.Р. Анализ и математическая оценка современного гидрохимического состояния реки Северной Двины // Экология Северной Двины. Архангельск: Изд. дом «Элпа», 1999. С. 96–110.

2. М-МВИ-28–98. Методика выполнения измерений массовой концентрации лигно-сульфоната натрия в природной воде фотометрическим методом. С.-Петербург, 1998. 10 с.
3. Обзор методов определения лигнинов в жидких средах / Ю.Г. Хабаров, Т.Ф. Личутина, О.С. Бровко, Л.Н. Парфенова // Материалы науч.-практ. конф. Архангельск, 2003. С. 33–36.
4. Оптимизация нормирования сброса стоков предприятий ЦБП в водотоки / Т.Ф. Личутина, И.В. Мискевич, О.С. Бровко, М.А. Гусакова. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 210 с.
5. Особенности определения лигнинных веществ в природных водах в бассейне реки Северная Двина / Т.Ф. Личутина, Л.Н. Парфенова, И.В. Мискевич, О.С. Бровко // Материалы науч.-практ. конф. Архангельск, 2003. С. 37–43.
6. ПНДФ 14.1:2.100–97. Методика выполнения измерений ХПК в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. М., 2004. 14 с.
7. Пуканов С.И., Оленичева А.В. Государственный мониторинг загрязнения поверхностных вод в бассейне Северной Двины // Экология Северной Двины. Архангельск: Изд. дом «Элпа», 1999. С. 80–85.
8. РД 52.24.421–2007. ХПК в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом. Ростов-на-Дону, 2007. 22 с.
9. Тимофеева С.С., Бейм А.М. Экспресс-определение БПК<sub>5</sub> сточных вод сульфатно-целлюлозного производства // Бум. пром-сть, 1991. № 6–7. С. 11–12.
10. Троянская А.Ф. Научные основы и актуальность технологического нормирования хлорорганических соединений в целлюлозно-бумажной промышленности // Материалы науч.-практ. конф. Архангельск, 2003. С. 18–21.
11. Хабаров Ю.Г. Методы определения лигнинов // Лесн. журн. 2004. № 4. С. 86–102. (Изв. высш. учеб. заведений).
12. Шинкарук А.А. Использование оксидометрии для аналитического контроля сточных вод предприятий ЦБП: дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2008. 113 с.

Поступила 01.12.10

*T.V. Ermolina, A.M. Aisenshtadt, M.V. Bogdanov, L.V. Gusakov*  
Northern Arctic Federal University named after M.V. Lomonosov

### **Integral Indices of Surface Water Quality in Operating Zone of Pulp-and-Paper Mill based on Example of the Northern Dvina**

The indices used for assessment of the effect of pulp-and-paper mill wastes on the surface waters are analyzed. The possibility of applying oxredmetria for determination of lignin substances in the surface waters within the influence zone of pulp-and-paper mills is demonstrated.

*Keywords:* surface waters, pulp-and-paper mill, lignin substances, COD, reactivity.