

УДК 628.31

А.С. Почтовалова, К.Г. Боголицын

Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии при АГТУ, академик РИА и РАИН, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ СХЕМА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ СТОЧНЫХ ВОД ЦБП**

Приведен краткий анализ существующих в настоящее время аналитических схем фракционирования сточных вод; разработана принципиально новая схема разделения сточных вод по протолитическим свойствам и растворимости, обосновано ее применение для комплексного анализа стоков предприятий ЦБП.

сточные воды ЦБП, фракционирование загрязняющих веществ.

Первоочередной задачей природоохранных служб становится совершенствование механизма экологического мониторинга и разработка наиболее совершенных систем экологических платежей за сбросы загрязняющих веществ в природные водоемы. Но следует учитывать, что для формирования адекватного и корректного механизма нормирования платежей предприятий-природопользователей необходимо иметь всестороннее и полное понимание механизмов воздействия сбрасываемых в поверхностные источники загрязняющих веществ на существующие экосистемы, характеристику процессов, протекающих при образовании, биологической очистке и переработке стоков предприятий, а также их свойства.

Перечень нормируемых в настоящее время показателей экологического контроля предприятий ЦБП включает в себя 17 пунктов. Среди них такие как лигнинные вещества, скипидар, метанол, формальдегид, нефтепродукты, летучие фенолы, взвешенные вещества, БПК и ХПК. С целью получения оперативных данных и проведения экологического мониторинга необходимо определение перечня приоритетных интегральных показателей.

Для решения этой задачи требуется оценка количественного содержания, качественных характеристик и влияния на важнейшие интегральные показатели качества сточной воды групп органических компонентов самой различной химической природы (нейтральные вещества, фенолы, лигнинные вещества, конденсированные и неконденсированные смоляные и жирные кислоты). Все перечисленные выше классы органических веществ представляют собой трудноокисляемую составляющую стока. В отдельный

класс выделены летучие компоненты, представляющие собой легкоокисляемые вещества.

Для полного и фундаментального анализа необходимо разработать схему фракционирования загрязняющих веществ сточной воды сульфатного производства с последующим выделением каждой указанной выше фракции и ее дальнейшим изучением. Легколетучие вещества при разделении по схеме должны быть объединены в отдельную представительную фракцию. Разработка подобной схемы даст возможность получить полную характеристику стоков каждого предприятия и выявить основные классы загрязнителей, влияющих на формирование величины интегральных показателей качества воды.

Анализ отечественной и зарубежной литературы выявил отсутствие схем разделения воды, удовлетворяющих таким требованиям. В основном для практического применения предлагаются схемы разделения концентрированных промышленных сред, например сульфатных щелоков или неочищенных сточных вод. При этом совершенно не учитывается такой важный компонент, как лигнин, в то время как для сточных вод предприятий ЦБП лигнинные вещества являются одним из основных видов загрязнителей, включенных в список нормируемых показателей.

Следует отметить, что большинство представленных в литературе схем адаптированы к таким типам промышленных сред, которые не имеют в своем составе легколетучих компонентов или не ставят своей задачей их препаративное выделение [3]. В основном они состоят из многочисленных экстракций, где в качестве экстрагента применяется диэтиловый эфир, и перегонки (дистилляции). Схемы группового разделения органических веществ *методом экстракции с обработкой эфирного экстракта растворами гидроксида натрия или гидрокарбоната натрия* могут быть использованы только для работы с концентрированными технологическими средами, так как не включают в себя стадии концентрирования исследуемой воды. Обе схемы в результате последовательного ряда экстракций и реэкстракций предполагают выделение следующих групп органических и неорганических веществ: нейтральные соединения; фенолы и другие слабые кислоты; кислотные соединения; основные соединения; амфотерные соединения; соединения, растворяющиеся в воде лучше, чем в эфире. Выделение лигнинных веществ и летучих соединений как отдельных фракций в этих схемах не предусмотрено. Следовательно, при использовании указанных схем возможен неполный анализ трудноокисляемой части стока.

Для разделения очищенных сточных и природных вод предлагаются схемы [3] на основе метода дистилляции из кислой и щелочной среды.

С помощью схемы разделения органических веществ *методом дистилляции из кислой среды* получают следующие фракции: нафтеновые кислоты; нелетучие нейтральные соединения; группа P_2 , включающая в себя вещества со средней молекулярной массой с двумя и более полярными группами и минеральные соли; солянокислые соли летучих оснований; летучие нейтральные соединения; суммарная группа летучих кислот и фено-

лов. Обращает на себя внимание некоторая нечеткость разделения, т.е. в одной фракции могут оказаться соединения различных классов и химических свойств. Авторы в таких случаях рекомендуют последующее разделение и идентификацию с привлечением трудоемких и не всегда доступных методов (хроматография).

Отличием этой схемы от двух предыдущих является наличие ряда фракций – представителей легколетучей компоненты стока (летучие нейтральные соединения, летучие кислоты и фенолы). При их выделении используются методы ступенчатого вымораживания и сорбции на активном угле. К его недостаткам можно отнести длительность (минимум 3-4 дня) и многоступенчатость, приводящие к значительным потерям выделяемых летучих компонентов. Таким образом, эта схема больше подходит для качественного, чем для количественного анализа сточной воды.

Групповое разделение органических веществ методом *дистилляции из щелочной среды* предполагает получение следующих фракций: летучие фенолы (в дистилляте); нелетучие фенолы; нафтоновые и другие нелетучие кислоты; летучие кислоты (в дистилляте); группа P_2 и нелетучие основания; минеральные соли; нейтральные соединения; летучие основные соединения. Достоинствами этой схемы являются большое число узких фракций органических веществ различной природы и почти полный анализ веществ, содержащихся в исследуемой сточной воде. Однако такая подробная схема имеет некоторые недостатки. Во-первых, выделению ряда фракций предшествуют две перегонки и две экстракции, что отрицательно сказывается на представительности и неизменности выделяемых фракций и приводит к количественным потерям, во-вторых, схема достаточно сложна и дорогостояща при практическом ее применении. Кроме того, как и у предыдущих схем, здесь не предусмотрено выделение лигнинных веществ.

Авторы [2] предлагают схему фракционирования сульфатного черного щелока на основе экстракции различными растворителями при различных значениях рН, т.е. по протолитическим свойствам и растворимости. Выделению подлежат следующие фракции: нейтральные вещества; лигнин; летучие вещества; фенолы; кислоты I (при рН 5,8); кислоты II (при рН 1,5). Все фракции за исключением лигнина и летучих веществ выделяются в виде щелочных растворов, что не совсем удобно для их количественного определения. Кроме того, сами авторы отмечают недостаточную селективность предлагаемой ими схемы, т.е. каждая из полученных фракций в какой-то мере загрязнена примесями другой. Но, несмотря на указанные недостатки, следует отметить, что предлагаемый в статье метод разделения учитывает содержание в сточной воде как лигнинных веществ, так и летучей составляющей исследуемой технологической среды и может успешно применяться для анализа черных щелоков предприятий ЦБП.

В работе [1] приведена схема препаративного выделения из сточных вод сульфит-целлюлозного производства следующих групп органических веществ: фенолы; кислоты; нейтральные соединения; лигносульфоновые кислоты. При этом лигносульфоновые кислоты выделяли отдельно из ис-

ходной сточной воды путем сорбции на ДЭАЭ-целлюлозе с последующей десорбцией щелочью.

Таким образом, ни одна из рассмотренных схем не удовлетворяет требованиям полноценного разделения сточной воды предприятий ЦБП с возможностью последующего количественного определения каждой из выделяемых фракций и оценки их качественных характеристик.

На основе схемы [4] для сульфатного черного щелока нами была разработана схема препаративного разделения сточной воды на группы органических компонентов по протолитическим свойствам и растворимости (рис. 1). Она в достаточной мере учитывает недостатки рассмотренных выше аналогов и отличается простотой исполнения.

Отобранную для исследования воду тщательно фильтруют, удаляя взвешенные вещества, подкисляют серной кислотой до слабокислой реакции и отгоняют с паром. В дистилляте будут содержаться легколетучие компоненты (фракция 1). Остаток после дистилляции анализируют по схеме. Аликвотные части фракции 1 анализируют на содержание метанола, формальдегида, скипидара и летучих с паром фенолов.

Остаток после дистилляции подкисляют 30 %-м раствором серной кислоты до pH 1 – 2, выдерживают при температуре 45 °С в течение 1 ч для

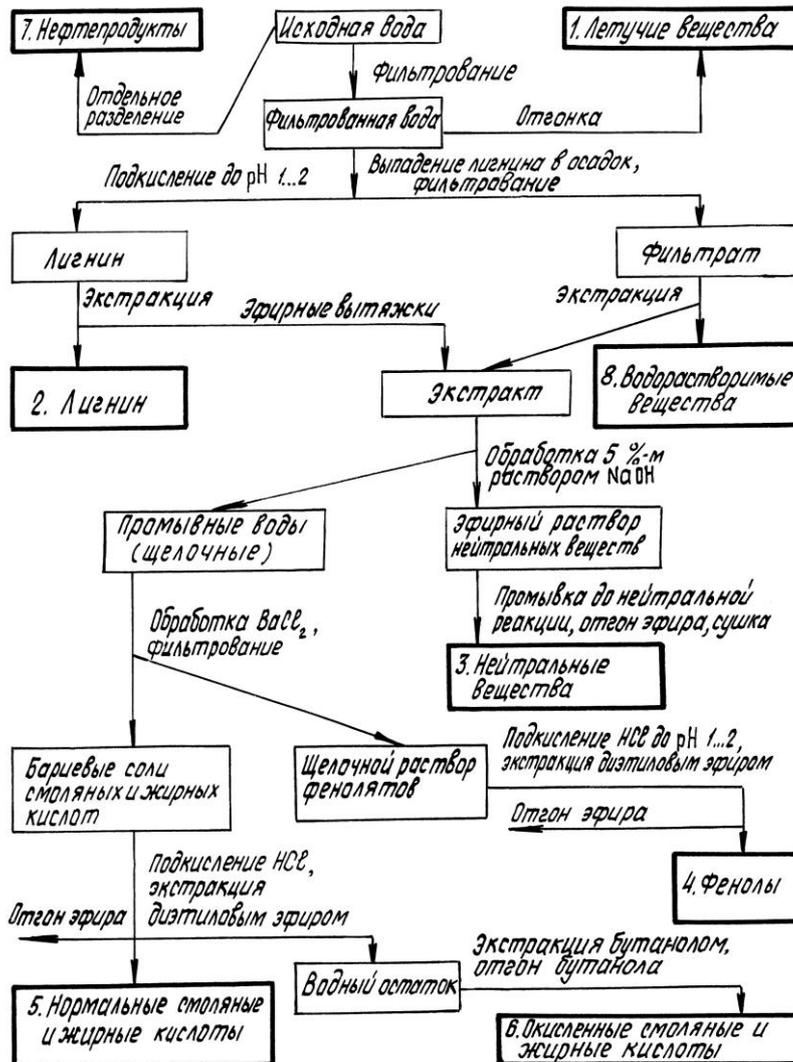


Рис. 1. Схема разделения сточных вод предприятий ЦБП по протолитическим свойствам и растворимости

коагуляции лигнина. Выпавший в осадок лигнин отфильтровывают на воронке Бюхнера. Лигнин с фильтром переносят в коническую колбу и экстрагируют небольшими (по 30 ... 40 мл) порциями диэтилового эфира при перемешивании, отстаивании и декантации до получения бесцветного эфирного раствора; далее промывают его горячей водой до нейтральной реакции по метилоранжу, высушивают при комнатной температуре до постоянной массы и взвешивают. Содержание лигнина (L , %) во фракции 2 вычисляют по формуле

$$L = A / V,$$

где A – масса лигнина, г;

V – объем сточной воды, взятой для анализа, л.

Кроме того, лигнин количественно определяют спектральным методом [5], готовя растворы из полученного вещества фракции с учетом первоначального объема пробы сточной воды.

Все эфирные и водные вытяжки, а также фильтрат используют для последующих определений.

Фильтрат, полученный при отделении лигнина от сточной воды, переносят в делительную воронку и экстрагируют диэтиловым эфиром (порции по 50 мл) до бесцветной эфирной вытяжки. Экстракцию проводят при слабом перемешивании во избежание возникновения эмульсии. Экстракт соединяют с эфирными вытяжками, полученными при экстракции лигнина, промывают 2-3 раза дистиллированной водой для удаления водорастворимых веществ.

Полученный эфирный экстракт обрабатывают 5 %-м водным раствором NaOH в делительной воронке до бесцветной щелочной вытяжки. При этом обеспечивается полное извлечение фенольных соединений, смоляных и жирных кислот.

Эфирный раствор нейтральных веществ промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, отгоняют на водяной бане диэтиловый эфир, а нейтральные вещества (фракция 3) сушат при температуре 100 ... 105 °С до постоянной массы. Количество нейтральных веществ (N , г/л) определяют по формуле

$$N = a / V,$$

где a – масса нейтральных веществ.

Щелочные вытяжки обрабатывают 10 %-м водным раствором BaCl₂. Бариевые соли смоляных и жирных кислот при обработке выпадают в осадок. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 3 ч для созревания осадка, а затем отфильтровывают на воронке Бюхнера через плотный бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают 1 %-м водным BaCl₂, переносят в стакан и подкисляют разбавленной соляной кислотой (объемное смешивание с водой 1:1). Смесь экстрагируют в делительной воронке диэтиловым эфиром с целью выделения нормальных смоляных и жирных кислот. Диэтиловый эфир отгоняют на водяной бане, остаток (фракция 5) сушат при температуре 100 ... 150 °С до постоянной массы и взвешивают.

Содержание нормальных смоляных и жирных кислот (C , г/л) определяют по формуле

$$C = k / V,$$

где k – масса кислот, извлеченных диэтиловым эфиром, г.

Для выделения окисленных смоляных и жирных кислот остаток смеси обрабатывают бутанолом, растворитель отгоняют, окисленные смоляные и жирные кислоты (фракция 6) сушат и взвешивают. В аликвотных частях фракций 5 и 6 определяют кислотное число и число омыления.

Содержание окисленных смоляных и жирных кислот (B , г/л) находят по формуле

$$B = b / V,$$

где b – масса извлеченных окисленных кислот, г.

Щелочной раствор фенолятов, оставшийся при фильтрации осадка бариевых солей смоляных и жирных кислот, подкисляют соляной кислотой до pH 1 – 2, экстрагируют диэтиловым эфиром, отгоняют растворитель, а остаток взвешивают. Количество фенолов (фракция 4) определяют аналогично предыдущим.

Отдельно в отобранной пробе воды выделяют и определяют общее содержание нефтепродуктов (фракция 7).

Предварительно для оценки правильности подбора экстрагента была проведена серия экстракций модельных соединений, чтобы установить динамику перехода этих соединений в диэтиловый эфир. В качестве моделей использовали растворы фенола, пальмитиновой кислоты и выделенные из черного щелока нейтральные вещества. Экстракцию проводили малыми порциями диэтилового эфира при умеренном встряхивании. Переход фенола и пальмитиновой кислоты в экстрагент отражает рис. 2. Опытным путем установлено, что для перехода 99 % вещества в растворитель необходимо провести 3-4 экстракции.

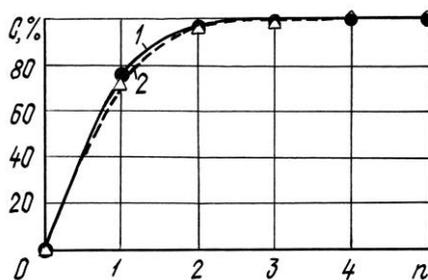


Рис. 2. Динамика перехода фенола (1) и пальмитиновой кислоты (2) из водного раствора в диэтиловый эфир (C – процент вещества, перешедшего в экстрагент)

Разработанная нами схема была применена для анализа сточных вод ОАО «Архангельский ЦБК». В качестве объектов исследования были выбраны локальные стоки второй (варочный цех, цех ДВП) и третьей (варочный цех, отбельный цех) очереди, а также сточные воды после усреднителя станции биологической очистки (БОПС), включающие в себя стоки варочных и отбельных цехов и сопутствующих производств предприятия.

В каждой из указанных точек на протяжении нескольких месяцев производили разовые отборы сточной воды (не менее 10 раз в каждой).

В табл. 1 приведены средние характеристики исследуемой сточной воды для всех точек отбора, включающие данные как о содержании индивидуальных веществ [5, 6], так и групп органических компонентов, выделенных с использованием описанной выше схемы. Содержание выделенных органических фракций рассчитывали с учетом первоначально взятой на отгонку сточной воды. Содержание индивидуальных веществ определяли согласно стандартным методикам, широко применяемым на предприятиях ЦБК. Определение индивидуальных компонентов во фракции летучих веществ производили в исходной сточной воде и отгоне фракции, лигнинных

Показатели	II очередь, цех ДВП	III очередь	Усреднитель БОПС
ХПК	580,2	618,7	543,0
Хлорпроизводные	12,51	345,70	189,60
Лигнинные вещества	328,1	62,3	155,4
Летучие фенолы	0,114	0,202	0,145
Формальдегид	0,295	0,355	0,273
Нефтепродукты	0,542	1,248	0,335
Скипидар	0,107	0,224	0,067
Метанол	0,373	0,551	0,535
Летучие вещества (фракция 1):			
летучие фенолы [7, с. 323]	0,109 / 4,38	0,195 / 3,46	0,138 / 4,82
формальдегид	0,283 / 4,06	0,342 / 3,66	0,261 / 4,39
скипидар	0,107 / 0,00	0,213 / 4,91	0,064 / 4,47
метанол	0,364 / 2,41	0,537 / 2,54	0,511 / 4,48
Лигнинные вещества (фракция 2)	171,11	37,23	138,27
Нейтральные вещества (фракция 3)	7,588	8,452	13,450
Нелетучие фенолы (фракция 4)	7,567	4,913	9,577
Неокисленные смоляные и жирные кислоты (фракция 5)	1,914	4,441	2,623
Окисленные смоляные и жирные кислоты (фракция 6)	4,295	4,108	3,466

Примечание. В знаменателе приведены потери в процентах. веществ – в исходной воде и кубовом остатке путем выделения и взвешивания лигнина.

Как видно из таблицы, потери индивидуальных летучих веществ при отгонке не превышают 5 %, что свидетельствует о полном переходе легколетучих компонентов, содержащихся в сточной воде, в отгон и представительности данной фракции в целом.

С целью идентификации и исследования свойств выделенных веществ фракцию нейтральных веществ характеризовали по йодному числу, фракции нелетучих фенолов – по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), фракции лигнинных веществ – по данным спектрального, функционального и элементного анализа, нормальных и окисленных смоляных и жирных кислот – по кислотному числу и числу омыления. Каждая из фракций соответствует ее предполагаемому содержанию, т.е. является представительной и малоизмененной по сравнению с исходными компонентами, содержащимися в исходной сточной воде. При этом степень извлечения каждой фракции составляет не менее 95 ... 99 %, т.е. предлагаемый метод фракционирования является достаточно селективным даже для таких разбавленных промышленных сред.

Йодное число нейтральных веществ, содержащихся в сточной воде, для различных точек отбора составило 80 ... 60 г $J_2/100$ г продукта. Таким

образом, его достаточно высокое значение может быть подтверждением малоизмененности нейтральных веществ, составляющих фракцию.

Одинаковый уровень кислотного числа и числа омыления для фракции нормальных кислот говорит об отсутствии в них примесей окисленных компонентов. Нулевые значения кислотного числа для фракции окисленных кислот свидетельствуют также о чистоте данной фракции и отсутствии в ней свободных кислых групп. Данные ВЭЖХ свидетельствуют о наличии мономерного вещества фенольной природы, не являющегося фенолом (карболовой кислотой) или гваяколом.

Спектральные данные в ИК- и УФ-областях показывают, что образцы выделенных лигнинных веществ представляют собой типичный технический сульфатный лигнин, более окисленный по сравнению с малоизмененными природными лигнинами. Данные функционального и элементного анализа также свидетельствуют о имевших место процессах сульфирования и окисления.

Таким образом, разработанная нами схема фракционирования позволяет успешно проводить исследования компонентного состава сточных вод ЦБП и в дальнейшем может использоваться в аналитических целях для определения основных классов загрязнителей и оптимизации перечня нормируемых показателей сточных вод предприятий ЦБП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. и др. Применение косвенной оксидометрии для контроля качества сточных вод сульфит-целлюлозного производства // Лесн. журн. – 1991. – № 6. – С. 90–94. – (Иzv. высш. учеб. заведений).
2. Крунчак В.Г., Боголицын К.Г. Восстановительная емкость сульфатного черного щелока и ее связь с ХПК и БПК₅ // Лесн. журн. – 1979. – № 4. – С. 81–89. – (Иzv. высш. учеб. заведений).
3. Кульский Л.А. и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. – К.: Наук. думка, 1980. – Ч. 1. – 680 с.
4. Лабораторные работы по переработке сульфатных щелоков. – Л.: Изд-во ЛТА, 1988. – 32 с.
5. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
6. Руководство по химическому и технологическому анализу воды. – М.: Стройиздат, 1973. – 272 с.
7. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1971. – 376 с.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 25.01.01

A.S. Pochtovalova, K.G. Bogolitsyn

Analytical Fractionation Scheme of Organic Waste Waters Components of Pulp-and-paper Industry

A brief analysis of present analytical schemes of wastewater fractionation is given. Principally new scheme of waste waters separation according to protolytic properties and solubility is developed, its use for complex analysis of PPM waste waters of is substantiated.