

## АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ ОБОБЩЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА СТОЧНЫХ ВОД ЦБП

Е.А. Москалюк, К.Г. Боголицын, Н.М. Костогоров, Е.В. Шульгина, А.С. Почтовалова

Евгения Анатольевна Москалюк (ORCID 0000-0002-6040-6809), Николай Михайлович Костогоров (ORCID 0000-0002-9882-2525)

Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат, ул. Мельникова, 1, Новодвинск, Архангельская обл., Российская Федерация, 164900

Константин Григорьевич Боголицын (ORCID 0000-0002-4055-0483)\*, Елена Валерьевна Шульгина (ORCID 0000-0002-4033-3788), Александра Сергеевна Почтовалова (ORCID 0000-0001-8235-1581)

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, Российская Федерация, 163002

E-mail: k.bogolitsin@narfu.ru\*

*Сточные воды предприятий целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) представляют собой сложную аналитическую матрицу, характеризующуюся многовариантными показателями оценки экологического состояния и качества. Оценки по отдельным показателям зачастую несопоставимы между собой и сводятся лишь к констатации факта о соответствии воды требуемым нормативам. Это создаёт значительные трудности в получении надёжной аналитической информации, необходимой для принятия технологических решений. Данная работа посвящена выявлению внутренних взаимосвязей обобщённых показателей качества сточных вод (химическое потребление кислорода, органический углерод), и влияния на данные параметры состава органической компоненты стока. Объектом исследования являлись сточные воды варочных цехов сульфатной небеленой целлюлозы и полуцеллюлозы, работающих на различном сырье (хвойная и лиственная древесина соответственно). В работе подробно рассмотрены основные химические аспекты формирования состава сточных вод производств сульфатной небеленой целлюлозы и полуцеллюлозы, сделан вывод о значительном различии стоков как по компонентному составу, так и по параметрам характеризующим их качественные показатели. На основании большого числа экспериментальных данных рассчитаны корреляционные зависимости значения показателя химического потребления кислорода (ХПК) от значениями содержания основных компонентов древесной матрицы (лигнинные вещества и органический углерод). Характер корреляций показывает, что для стока сульфатцеллюлозного производства определяющее влияние на показатель ХПК оказывает лигнин, а для стока полуцеллюлозного производства – содержание низкомолекулярных компонентов деструкции лигноуглеводной матрицы. Из экспериментальных данных рассчитаны значения соотношения ХПК к содержанию органического углерода ( $C_{ор2}$ ), позволяющего определить потенциальную возможность деградации органических веществ в процессе их очистки. Для сульфатцеллюлозного стока значение  $ХПК/C_{ор2}$  составило 4,7, для сточных вод от варки полуцеллюлозы 3,1, что говорит о потенциально лучшей эффективности очищения последних на сооружениях биологической очистки.*

**Ключевые слова:** производство сульфатной целлюлозы, производство полуцеллюлозы, локальные сточные воды, интегральные показатели

### Для цитирования:

Москалюк Е.А., Боголицын К.Г., Костогоров Н.М., Шульгина Е.В., Почтовалова А.С. Анализ взаимосвязи обобщённых показателей качества сточных вод ЦБП. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 4. С. 108–116

### For citation:

Moskalyuk E.A., Bogolitsyn K.G., Kostogorov N.M., Shulgina E.V., Pochtovalova A.S. Analysis of interconnection of generalized indicators of wastewater quality of pulp and paper mill. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 4. P. 108–116

## ANALYSIS OF INTERCONNECTION OF GENERALIZED INDICATORS OF WASTEWATER QUALITY OF PULP AND PAPER MILL

E.A. Moskalyuk, K.G. Bogolitsyn, N.M. Kostogorov, E.V. Shulgina, A.S. Pochtovalova

Evgeniya A. Moskalyuk (ORCID 0000-0002-6040-6809), Nikolay M. Kostogorov (ORCID 0000-0002-9882-2525) Arkhangelsk Pulp & Paper Mill, Melnikov st., 1, Novodvinsk, Arkhangelsk region, 164900, Russia

Konstantin G. Bogolitsyn (ORCID 0000-0002-4055-0483)\*, Elena V. Shulgina (ORCID 0000-0002-4033-3788), Aleksandra S. Pochtovalova (ORCID 0000-0001-8235-1581)

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Severnoy Dviny nab., 17, Arkhangelsk, 163002, Russia

E-mail: k.bogolitsin@narfu.ru\*

*Wastewaters from pulp and paper mills are complex analytical matrices with multivariate indicators for assessing the ecological state and quality. Assessments for individual indicators are often not comparable with each other and are often limited only to a statement that the water meets the required standards. This causes significant difficulties in obtaining reliable analytical information necessary for making technological decisions. This work is devoted to identifying the internal relationships of generalized indicators of wastewater quality (chemical oxygen demand, organic carbon), and the effect of the composition of the organic component of the effluents on these parameters. The object of the study was wastewater from the pulp cooking sections of sulfate unbleached cellulose and semi-cellulose, operating on various raw materials (softwood and deciduous wood, respectively). The main chemical aspects of the formation of the composition of wastewater from the production of sulfate unbleached cellulose and semi-cellulose are discussed in detail. It is concluded that there is a significant difference in effluents both in terms of component composition and in parameters characterizing their quality indicators. Based on a large number of experimental data, the correlation dependences of the chemical oxygen demand (COD) index with the content of the main components of the wood matrix: the lignin content and organic carbon (Corg) were calculated. The features of the correlations show that lignin has a decisive effect on the COD index for the effluent of cellulose sulfate production, and the content of low-molecular components of the destruction of the ligno-carbohydrate matrix for the effluents of semi-cellulose production. From the experimental data, the values of the COD/Corg ratio were calculated, which makes it possible to determine the potential for the degradation of organic substances during their purification. For sulfate cellulose runoff, the COD/TOC value was 4.7, for wastewater from semi-cellulose cooking was 3.1, which indicates the potentially better efficiency of purification of the latter at biological treatment facilities.*

**Key words:** sulfate pulp production, semi-cellulose production, local wastewater, integral indicators

### ВВЕДЕНИЕ

Мировая целлюлозно-бумажная промышленность к настоящему времени представляет собой 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 производства.

Являясь продуктом биологического, растительного происхождения, древесина представляет собой сложное в аналитическом и химическом отношении вещество. В состав древесины входят: целлюлоза, полисахариды, лигнин, смоляные и жирные кислоты, терпены и ряд сложных органических соединений [1]. Кроме того, древесина содержит некоторое количество минеральных компонентов. В общем порядке характеристики процесса, при химической переработке древесины из неё выделяют целлюлозное волокно, а остальные компоненты древесины переходят в водную фазу

(отработанный варочный щелок). Сюда же переходит значительное количество химических реагентов, использованных в технологических процессах, а также продукты их взаимодействия с веществами древесины. Использование при переработке древесины различных химикатов делает неизбежным образование загрязненных сточных вод и вызывает необходимость создания системы производственного экологического контроля их качества.

Многообразие содержащихся в стоках химической переработки древесины индивидуальных компонентов различной природы и функционального состава приводит к определению сточных вод ЦБП как сложной аналитической матрицы, характеризующейся многочисленными индивидуальными (химическими) и интегральными (экологическими) показателями качества. Современные системы оценки качества сточных вод основаны на использовании обобщенных интегральных показателей. Обобщенный показатель – величина, характеризующая суммарное количество всех веществ определенной группы, и в данном случае особое внимание должно уделяться содержанию продуктов деградации древесной матрицы, которые представляют собой как низкомолекулярные компоненты фенольной и углеводной фракции, так и высокомолекулярные полифункциональные лигнинные соединения.

Среди наиболее важных обобщенных показателей, отвечающих за присутствие органических веществ в воде, следует отметить параметр химического потребления кислорода (ХПК), содержание общего углерода (ОУ), содержание общего органического углерода (ООУ) и содержание лигнинных компонентов.

Целью данных исследований является выявление внутренних взаимосвязей обобщенных показателей качества локальных сточных вод варочных отделов сульфатцеллюлозного производства и производства полуцеллюлозы, и выяснение влияния на данные параметры состава органической компоненты стока.

#### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Аналізу подвергались сточные воды целлюлозно-бумажного предприятия, осуществляющего варку сульфатной небеленой целлюлозы из хвойных (еловых) пород (выход 55,4%, степень провара 84,4 ед. Каппа) и полуцеллюлозы (выход 73,8%, степень провара 127 ед. Каппа) из смеси лиственных (береза и осина в соотношении 50:50) пород древесины. Объем анализируемых усредненных суточных проб сточных вод 1,5 дм<sup>3</sup>, отбор

осуществлялся из локальных потоков варочных отделов два раза в месяц в течение 2019-2020 гг.

Определение содержания в сточной воде лигнинных веществ проводили по методике ПНДФ 14.1:2.216-06: фотометрический метод определения массовой концентрации лигнинных веществ основан на их взаимодействии с азотистой кислотой и образовании нитропроизводных желтого цвета [2].

Химическое потребление кислорода [3]: фотометрический метод определения основан на окислении исследуемой пробы бихроматом калия, в присутствии серной кислоты и солей серебра в качестве катализатора.

Общий углерод, органический углерод [4]: в основу работы анализатора общего органического углерода модели TOC-LCSN (Shimadzu) положено каталитическое высокотемпературное окисление пробы в атмосфере очищенного от углекислоты воздуха, при температуре 720 °С.

Образовавшийся в ходе реакции окисления углекислый газ с потоком газа-носителя направляется на недисперсионный инфракрасный детектор (NDIR), принцип действия которого основан на регистрации поглощения диоксидом углерода излучения с длиной волны 4,26 мкм (2350 см<sup>-1</sup>), что позволяет напрямую определять концентрацию образовавшегося СО<sub>2</sub>.

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

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфатный черный щелок представляет собой водный раствор сложной смеси органических и неорганических соединений [5]. Неорганическая составляющая представлена в основном натриевыми солями. Содержание органической части составляет 50-70 масс.% от массы сухого остатка, рН отработанного щелока – 10,0-12,5. Органические вещества представлены продуктами деградации компонентов древесины. Так, в состав эфирорастворимых веществ щелока входят как экстрактивные вещества древесины и продукты их превращения, так и продукты деградации лигнина (высокомолекулярные и 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.

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 (ПЦ). Так, если при сульфатной варке целлюлозы достигают остаточное содержание лигнина в клеточной стенке 1-2% по отношению к начальному содержанию в древесине, то в результате варки ПЦ из древесины удаляется 25-50% лигнина и 30-40% гемицеллюлоз от их содержания в исходном сырье.

Рассмотрим основные аспекты формирования состава и свойств сточных вод варочного отдела, основываясь на анализе основных химических превращений компонентов растительного сырья.

Доля лигнина в древесине хвойных пород 25-30%, лиственных 19-23%. Основной целью варочного процесса является получение из древесного сырья высококачественного целлюлозного полуфабриката с заданными степенью делигнификации и остаточным содержанием гемицеллюлоз.

Для этого варочный процесс проводят таким образом, чтобы обеспечить разрушение химических связей лигнина с углеводами, провести деструкцию полидисперсной полимерной матрицы лигнина, что обеспечит растворимость продуктов его распада и возможность дальнейшего удаления их из волокон. Регулируемая глубина протекания данных химических процессов определяется видом производимой целлюлозной продукции и соответствующими технологическими регламентами. Результатом проведения процесса делигнификации является присутствие в варочных щелоках (и впоследствии в сточных водах варочных производств) фрагментов макромолекул лигнина различной молекулярной массы и функциональной природы и продуктов деструкции полисахаридов. При этом состав органической компоненты сточных вод варочных отделов ЦБП, за счет попадания в них отработанных варочных щелоков, во многом обусловлен особенностями биосинтеза основных компонентов лигноуглеводной матрицы, их самоорганизации в древесном веществе, функциональной природой и компонентным составом используемого растительного сырья [5-13] и технологическими аспектами реализации химических процессов варки древесины.

Так, в лиственной древесине лигнин в основном сосредоточен в межклеточном пространстве, тогда как у хвойной большая часть его содержится во вторичном слое клеточной стенки. Различия появляются и в функциональной природе основных компонентов древесного вещества. В лигнинах хвойных пород преобладают гваяцилпропановые единицы и в небольших количествах гидроксифенилпропановые и сирингилпропановые единицы в соотношении 94:5:1, соответственно. В составе лиственных лигнинов доля гваяцилпропановых единиц значительно меньше. Так в березовом лигнине Бьеркмана соотношение гваяцил:сирингил примерно 1:1 [14]. Лигнин хвойных пород содержит 0,92-0,96% метоксилированных структурных единиц, следовательно, 4-8% арилпропановой структурной единицы (АПСЕ) должно относиться к неметоксилированным. Только 30% ароматических ядер имеет свободный фенольный гидроксил. Карбонильные группы содержатся в каждой пятой структурной единице, из них 3 альдегидных и 17 кетонных на 100 АПСЕ лигнина. Количество карбоксильных групп в лигнине хвойных незначительно, приблизительно до 0,05 группы на структурную единицу. Таким образом, примерно 1,7 моль валентной пропановой цепи приходится на эфирные и углерод-углеродные связи (табл. 1) [14].

Лиственные лигнины, как и лигнины хвойных пород, являются разветвленными полимерами, это подтверждается низкими значениями характеристической вязкости, гидродинамическими инвариантами Цветкова-Кленина и Флори-Манделькерна, а также анализом зависимостей коэффициента Хаггинса от молекулярной массы [15].

Многообразие связей в полимерной макромолекуле лигнина обуславливает их различную устойчивость к действию химических реагентов.

В процессе сульфатной варки под действием сульфида или гидросульфида лигнин древесины вступает в реакцию сульфидирования, что обеспечивает его растворение и, в известной мере, препятствует конденсации под действием щелока [19]. С лигнином прочно связывается при варке от 1 до 3% сульфитной серы, что составляет 0,1-0,3 атома серы на один фенолпропановый мономер. Гемицеллюлозы переходят в отработанный варочный щелок, главным образом, в виде оксикислот и частично в виде простых органических кислот – щавелевой, муравьиной и т.п.

Варка полуцеллюлозы из древесины лиственных пород производится с зеленым сульфатным щелоком, который представляет собой сульфатный щелок с очень низкой степенью каустизации, что не позволяет получать целлюлозу с нормальной степенью провара.

Таблица 1

Связи в структурных единицах лигнина хвойной и лиственной древесины  
 Table 1. Chemical bonds in structural units of lignin from softwood and deciduous wood

Структуры лигнина	Тип связи	В расчете на 100 АПСЕ, %		
		в хвойных		в лиственных
		[16]	[17]	[18]
Эфирные связи в структурах				
Арилпропан-β-арилэфирные	C <sub>α</sub> -O-C <sub>4</sub>	40,0	49,0-51,0	65,0
Арилпропан-α,β-бис-врилэфирные	C <sub>β</sub> -O-C <sub>4</sub> C <sub>α</sub> -O-C <sub>4</sub>	6,0	6,0-8,0	...
Циклические α-арилэфирные: фенилкумарановые пинорезинольные сирингилпропанольные	C <sub>α</sub> -O-C <sub>4</sub>	6,0	9,0-12,0	6,0
	C <sub>α</sub> -O-C <sub>γ</sub>	6,0	2,0-2,5	...
	C <sub>α</sub> -O-C <sub>γ</sub>	...	...	50
Бифенильные	C <sub>1</sub> -O-C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> -O-C <sub>4</sub>	6,0	3,5-4,0	1,5
Углерод-углеродные связи в структурах				
Фенилкумаровые	C <sub>β</sub> -C <sub>5</sub>	6,0	2,0-2,5	6,0
Пинорезинольные и сирингилпропановые	C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	6,0	9,0-12,0	5,0
1,2-Диарилпропановые	C <sub>1</sub> -C <sub>β</sub>	...	2,0	15,0
Бифенильные	C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> C <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	...	9,5-11,0	2,3
Дибензилтетрагидрофурановые	C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	...	...	2,0
Тетралиновые	C <sub>α</sub> -C <sub>6</sub> C <sub>β</sub> -C <sub>β</sub>	...	...	0,5

Примечание: «...» - не обнаружено  
 Note: "... " - not found

Таблица 2

Характеристика сточных вод варочных отделов\*  
 Table 2. Characteristics of wastewaters from pulp cooking departments\*

Показатель	Производство сульфатной небеленой целлюлозы	Производство полуцеллюлозы
Содержание лигниновых веществ, мг/дм <sup>3</sup>	<u>200 – 4871</u> 902	<u>31 – 790</u> 279
Содержание летучих фенолов, мг/дм <sup>3</sup> , в том числе	<u>0,007 – 1,2</u> 0,300	<u>0,06 – 1,2</u> 0,354
- сумма фенолов	0,013 – 0,572	0,174 – 1,45
- сумма терпенов	0 – 0,432	0 – 0,107
Содержание метанола, мг/дм <sup>3</sup>	<u>0,44 – 24</u> 6,3	<u>0,24 – 12,4</u> 3,4
Содержание скипидара, мг/см <sup>3</sup>	<u>&lt;0,01 – 0,639</u> 0,099	<u>&lt;0,01 – 0,610</u> 0,095
Содержание углерода, - общего	<u>50 – 808</u> 210	<u>34 – 205</u> 71
- органического	<u>20 – 753</u> 179	<u>10 – 184</u> 47
ХПК, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	<u>65 – 2356</u> 501	<u>46 – 422</u> 132
БПК, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	<u>10 – 482</u> 121	<u>0,66 – 187</u> 32

Примечание: \* - диапазон значений/ среднее значение  
 Note: \* - range of values / average value

Таким образом, сточные воды производств сульфатной небеленой целлюлозы и полуцеллюлозы, в силу различий компонентного состава исходного древесного сырья, функциональной природы лигнинных и полисахаридных компонентов

лигноуглеводной матрицы и технологических аспектов проведения варочных процессов, будут значительно различаться как по компонентному составу, так и по параметрам, характеризующим их качественные показатели [20].

Согласно [21], химическое потребление кислорода – это величина, характеризующая общее содержание в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями (бихроматное окисление). Ее обычно выражают в единицах количества кислорода, расходуемого на окисление.

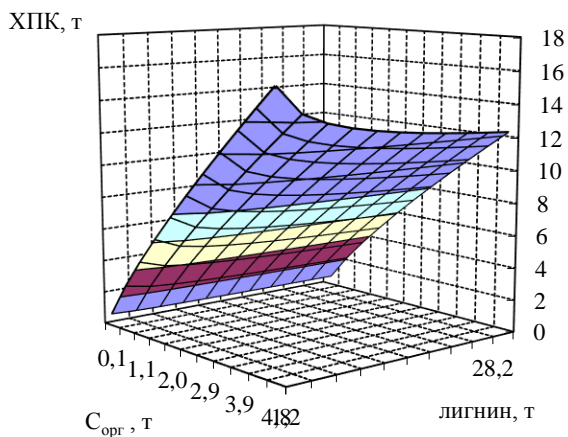
Несмотря на то, что бихроматом в кислой среде при высоких температурах окисляются почти все органические соединения, при определении ХПК в сточных водах целлюлозно-бумажных предприятий, особенно в стоках варочных отделов, значения получаемого показателя могут иметь лишь оценочную значимость в силу того, что в составе стоков содержатся компоненты, влияющие на достоверность определения величины ХПК. К ним относятся определенные нами экспериментально как трудноокисляемые компоненты, представленные конденсированными продуктами деструкции лигнина, так и легколетучими фенольными соединениями, продуктами деструкции лигноуглеводной древесной матрицы и т.д. (табл. 2).

Метод определения содержания органического углерода ( $C_{орг}$ ) на ТОС-анализаторе предусматривает проведение предварительной пробоподготовки путем подкисления сточной воды 1 н НСl. При этом в результате взаимодействия кислоты с карбонатами и гидрокарбонатами пробы выделяется углекислый газ, который регистрируется ИК-детектором как содержание неорганического углерода. При выполнении измерений общего углерода проба воды поступает к катализатору где происходит ее испарение и окисление; продукты окисления регистрируются ИК-детектором как сигнал поглощения углекислого газа.

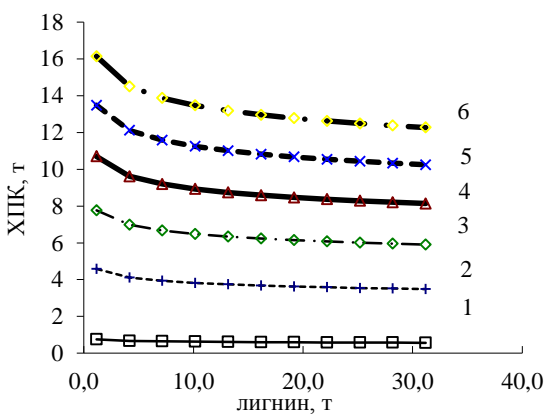
Применительно к компонентам рассматриваемых сточных вод, можно утверждать, что содержащиеся углеводы подвергаются кислотному гидролизу и с содержащимися органическими оксикислотами образуют кислотную компоненту. Низкомолекулярные и летучие фенольные соединения каталитически окисляются. Что же касается высокомолекулярных лигнинных продуктов деструкции лигноцеллюлозной матрицы, то имеет место частичное их разрушение и окисление преимущественно по эфирным связям, а также дополнительная кислотная конденсация. Так известно, что расщепление простых эфирных связей в лигнине происходит при температуре выше 200 °С. Причем, на данный процесс существенное влияние оказывает наличие в структурных единицах метоксильных групп в ароматическом кольце и гидроксильных групп в п-положении. Наличие тех и других снижает термостабильность ариловых эфиров [22].

Таким образом, компонентный состав органической и минеральной составляющей сточных вод существенно изменяется и после кислотной обработки представляет собой в осадке конденсированный лигнин, а в растворе минеральные соли угольной кислоты (карбонаты и бикарбонаты), летучие фенолы, оксикислоты, продукты деструкции углеводов, которые и определяются на приборе как содержание общего углерода. Конструкция типового ТОС-анализатора предполагает окисление органических соединений, содержащихся в пробе, в условиях температур порядка 680-700 °С. Лигнин, содержащийся в сточных водах, является сильно конденсированным сульфированным полимером, резистентным к внешним воздействиям. При температуре 700 °С процесс его деструкции на низкомолекулярные продукты и их окисление до  $CO_2$  проходит в неполной мере, а следовательно, определяемое значение параметра «содержание общего углерода» скорее всего будет отвечать концентрации лабильных форм углеродсодержащих соединений.

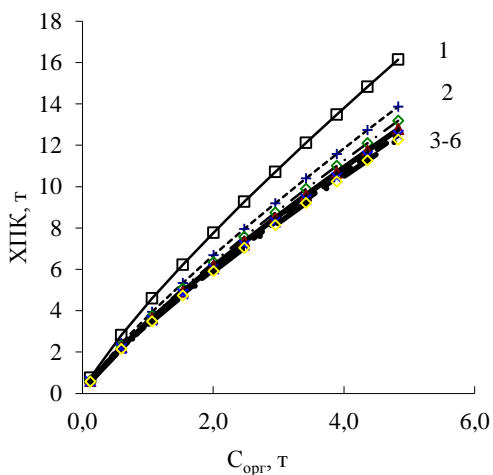
Важным является наличие корреляционной зависимости интегрального показателя ХПК с содержанием отдельных фракций деструкции и химических превращений лигноуглеводной матрицы в процессе делигнификации древесины. Соответствующие зависимости для ХПК от содержания углерода и лигнинных веществ представлены на рис. 1 и 2, характеры полученных поверхностей различны для рассматриваемых производств. Значения парных коэффициентов корреляции для показателей сточных вод сульфатцеллюлозного производства указывают на характер взаимосвязи как «тесный» или «весьма тесный», для сточных вод производства полуцеллюлозы теснота взаимосвязи варьируется от «слабой» до «заметной». Это может свидетельствовать о том, что в сточных водах сульфатцеллюлозного производства основным органическим соединением, влияющим на величину химического потребления кислорода и содержания органического углерода, является лигнин и продукты его дегградации ароматической природы, определяемые нитрозным методом в ходе анализа сточной воды. Особенно это прослеживается при сопоставлении концентрации лигнинных веществ и соответствующих значений содержания органического углерода, соответствующий коэффициент корреляции имеет максимальное значение и составляет 0,915. В случае сточных вод производства полуцеллюлозы картина более сложная, между интегральными величинами  $C_{орг}$  и ХПК взаимосвязь характеризуется как «слабая», в то время как между содержанием лигнинных веществ и ХПК – «заметная».



а

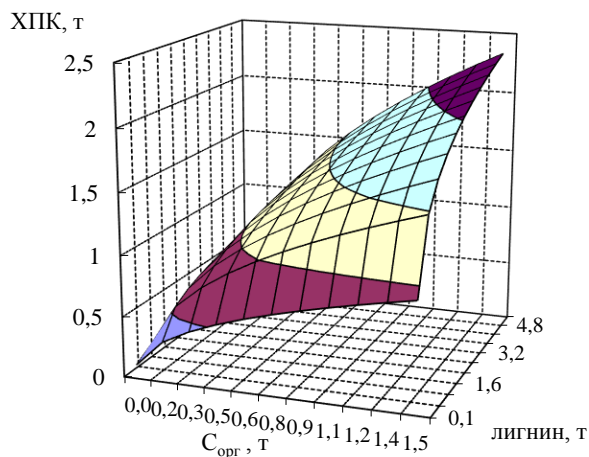


б

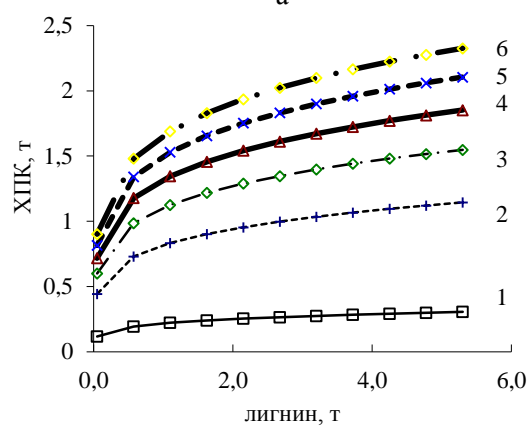


в

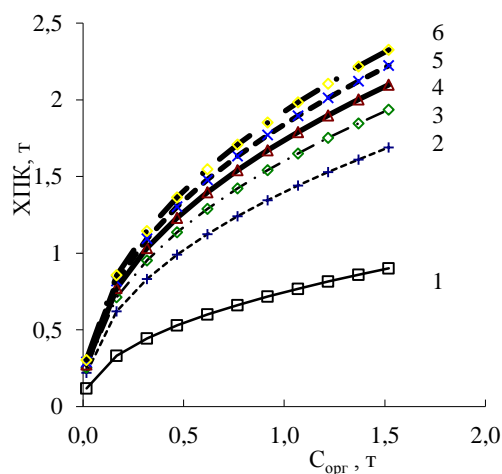
Рис. 1. Корреляционные зависимости ХПК сточных вод сульфат-целлюлозного производства как функции: а)  $\text{ХПК} = f(\text{C}_{\text{лигнина}}, \text{C}_{\text{орг}})$  при постоянном содержании  $\text{C}_{\text{орг}}$ : 1 – 0,1 т; 2 – 1,1 т; 3 – 2,0 т; 4 – 2,9 т; 5 – 3,9 т; 6 – 4,8 т; б)  $\text{ХПК} = f(\text{C}_{\text{лигнина}})$  при постоянном содержании  $\text{C}_{\text{орг}}$ : 1 – 0,1 т; 2 – 1,1 т; 3 – 2,0 т; 4 – 2,9 т; 5 – 3,9 т; 6 – 4,8 т; в)  $\text{ХПК} = f(\text{C}_{\text{орг}})$  при постоянном содержании  $\text{C}_{\text{лигнина}}$ : 1 – 1,2 т; 2 – 7,2 т; 3 – 13,2 т; 4 – 19,2 т; 5 – 25,2 т; 6 – 31,2 т  
 Fig. 1. Correlation of the COD of wastewaters from cellulose sulfate production as a function: а)  $\text{COD} = f(\text{C}_{\text{lignin}}, \text{C}_{\text{org}})$ ; б)  $\text{COD} = f(\text{C}_{\text{lignin}})$  with constant content  $\text{C}_{\text{org}}$ : 1 – 0.1 t; 2 – 1.1 t; 3 – 2.0 t; 4 – 2.9 t; 5 – 3.9 t; 6 – 4.8 t; в)  $\text{COD} = f(\text{C}_{\text{org}})$  with constant content  $\text{C}_{\text{lignin}}$ : 1 – 1.2 t; 2 – 7.2 t; 3 – 13.2 t; 4 – 19.2 t; 5 – 25.2 t; 6 – 31.2 t



а



б



в

Рис. 2. Корреляционные зависимости ХПК сточных вод производства полуцеллюлозы как функции: а)  $\text{ХПК} = f(\text{C}_{\text{лигнина}}, \text{C}_{\text{орг}})$ ; б)  $\text{ХПК} = f(\text{C}_{\text{лигнина}})$  при постоянном содержании  $\text{C}_{\text{орг}}$ : 1 – 0,01 т; 2 – 0,3 т; 3 – 0,6 т; 4 – 0,9 т; 5 – 1,2 т; 6 – 1,5 т; в)  $\text{ХПК} = f(\text{C}_{\text{орг}})$  при постоянном содержании  $\text{C}_{\text{лигнина}}$ : 1 – 0,1 т; 2 – 1,1 т; 3 – 2,2 т; 4 – 3,2 т; 5 – 4,3 т; 6 – 5,3 т  
 Fig. 2. Correlation of the COD of wastewaters from the production of semi-cellulose as a function: а)  $\text{COD} = f(\text{C}_{\text{lignin}}, \text{C}_{\text{org}})$ ; б)  $\text{COD} = f(\text{C}_{\text{lignin}})$  with constant content  $\text{C}_{\text{org}}$ : 1 – 0.01 t; 2 – 0.3 t; 3 – 0.6 t; 4 – 0.9 t; 5 – 1.2 t; 6 – 1.5 t; в)  $\text{COD} = f(\text{C}_{\text{org}})$  with constant content  $\text{C}_{\text{lignin}}$ : 1 – 0.1 t; 2 – 1.1 t; 3 – 2.2 t; 4 – 3.2 t; 5 – 4.3 t; 6 – 5.3 t

Характер выявленных корреляций наглядно показывает определяющее влияние на показатель ХПК в случае анализа стока сульфатцеллюлозного потока содержания лигнина, а для стока полуцеллюлозного производства низкомолекулярных компонентов деструкции лигноуглеводной матрицы. Это полностью соответствует рассмотренным ранее особенностям формирования состава анализируемых сточных вод.

При оценке сточных вод показатель ХПК/ $C_{орг}$  позволяет определить потенциальную возможность деградации органических веществ в процессе их очистки. При низком значении данного показателя присутствующие в воде органические вещества могут быть легко разрушены в процессе биологической очистки.

Так, экспериментально определенные значения ХПК/ $C_{орг}$  для сульфатцеллюлозного стока

составили 4,7, для стока полуцеллюлозы 3,1, что соответствует преимущественному содержанию в последнем лабильных легкоокисляемых компонентов.

#### ВЫВОД

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

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин, А.А. Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов, М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 5-122. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
2. ПНД Ф 14.1:2.216-06. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в поверхностных природных и сточных водах фотометрическим методом. М.: ФГУ ФЦАО. 2011. 18с.
3. ПНД Ф 14.1:2:4.190-03. Количественный химический анализ вод. Методика определения бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости «Флюорат-02». СПб. 2003. 20 с.
4. ГОСТ 31958-2012. Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. М.: Стандартинформ. 2013. 15 с.
5. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.II. СПб.: АНО НПО Професионал. 2005, 2007. 1142 с.
6. **Bogolitsyn K., Gusakova M., Krasikova A.** Molecular self-organization of wood lignin-carbohydrate matrix. *Planta*. 2021. V. 254 (2). N 30. DOI: 10.1007/s00425-021-03675-4.
7. **Barlow J., Serk H., Granlund I., Pesquet E.** The cellbiology of lignification in higher plants. *Annals Botany*. 2015. V. 115. N 7. P. 1053-1074. DOI: 10.1093/aob/mcv046.
8. **Bogolitsyn K.** Modern supercritical fluid technologies for the processing of plant biocomposites: theory and practice. *Pure Appl. Chem.* 2018. V. 90. P.1679-1683. DOI: 10.1515/pac-2018-0404.

#### REFERENCES

1. **Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M., Sevastyanova M.V., Baulin O.A., Loginova M.E., Pakhomov S.I., Karimov E.H., Egorov M.P., Nifantsev N.E., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Voloshin A.I., Nosov V.V., Dokichev V.A., Fakhreeva A.V., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Kolchina G.Y., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.K., Flid V.R.** Renewable natural raw materials. Structure, properties, application prospects. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 9. P. 5-122 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
2. PND F 14.1:2.216-06. Quantitative chemical analysis of water. Methods of measuring the mass concentration of ligninsulphonic (lignosulphonic) acids and their salts in the surface natural and waste waters by the photometric method. M.: FGU FTsAO. 2011. 18 p. (in Russian).
3. PND F 14.1:2:4.190-03. Quantitative chemical analysis. Methods for determining bichromate oxidizability (chemical oxygen consumption) in samples of natural, drinking and waste water by the photometric method using a fluid analyzer "Fluorat-02". SPb. 2003. 20 p. (in Russian).
4. GOST 31958-2012. Water. Methods for determination of total and dissolved organic carbon. M. Standartinform. 2013. 15 p. (in Russian).
5. New handbook of chemist and technologist. Raw materials and products of the industry of organic and in-organic substances. Part II. SPb.: ANO NPO Professional. 2005, 2007. 1142 p (in Russian).
6. **Bogolitsyn K., Gusakova M., Krasikova A.** Molecular self-organization of wood lignin-carbohydrate matrix. *Planta*. 2021. V. 254 (2). N 30. DOI: 10.1007/s00425-021-03675-4.
7. **Barlow J., Serk H., Granlund I., Pesquet E.** The cellbiology of lignification in higher plants. *Annals Botany*. 2015. V. 115. N 7. P. 1053-1074. DOI: 10.1093/aob/mcv046.
8. **Bogolitsyn K.** Modern supercritical fluid technologies for the processing of plant biocomposites: theory and practice. *Pure Appl. Chem.* 2018. V. 90. P.1679-1683. DOI: 10.1515/pac-2018-0404.



9. **Dixon RA., Barros J.** Lignin biosynthesis: old roads revisited new roads explored. *Open Biology*. 2019. V. 9. N 12. P. 190-215. DOI: 10.1098/rsob.190215.
10. **Feofilova E.P., Mysyakina I.S.** Lignin: chemical structure, biodegradation, and practical application (areview). *Appl. Biochem. Microbiol.* 2016. V. 52. N 6. P. 573-581. DOI: 10.1134/S0003683816060053.
11. **Giummarella N., Zhang L., Henriksson G., Lawoko M.** Structural features of mildly fractionated lignin carbohydrate complexes (LCC) from spruce. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 48. P. 42120-42131. DOI: 10.1039/C6RA02399A.
12. **Tarasov D., Leitch M., Fatehi P.** Lignin – carbohydrate complexes, applications, analyses, and methods of extraction: a review. *Biotechnol. Biofuels.* 2018. V. 11. N 269. DOI: 10.1186/s13068-018-1262-1.
13. **Wang J., Tunlaya-Anukit S., Shi R., Yeh TF., Chuang L., Isik F.** A proteomic-based quantitative analysis of the relationship between monolignol biosynthetic protein abundance and lignin content using transgenic *Populus trichocarpa*. *Rec. Adv. Polyphenol Res.* 2016. V. 5. P. 89-107. DOI: 10.1002/9781118883303.ch4.
14. **Боголицын К.Г.** Физическая химия лигнина. М.: Академкнига. 2010. 492 с.
15. **Карманов А.П.** Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН. 2004. 269 с.
16. **Erickson M., Larsson S., Mikshe G.E.** Zur Strukturen des Lignins der Fichte. *Acta Chem. Scand.* 1973. V. 27. P. 903-914.
17. **Gierer J.** The reactions of lignin pulping. *Svensk Papperstidn.* 1970. № 18. P. 571-596.
18. **Nimz H.** Chemistry of potential chromoforie groups in beech lignin. *TAPPI.* 1973. V. 56. P. 124-126.
19. **Непенин Ю.Н.** Технология целлюлозы. Т. II. Производство сульфатной целлюлозы. М.: Лесная пром-сть. 1990. 600 с.
20. **Боголицын К.Г., Москалюк Е.А., Костогоров Н.М., Шульгина Е.В., Иванченко Н.Л.** Характеристика качества локальных сточных вод сульфатного производства волокнистых полуфабрикатов. *Изв. СПб. Лесотех. акад.* 2021. № 234. С. 232-249.
21. **Боголицын К.Г.** Научные основы эколого-аналитического контроля промышленных сточных вод ЦБП. Екатеринбург: УрО РАН. 2000. 167 с.
22. **Фенгел Д., Вегенер Г.** Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная пром-сть. 1988. 512 с.
9. **Dixon RA., Barros J.** Lignin biosynthesis: old roads revisited new roads explored. *Open Biology*. 2019. V. 9. N 12. P. 190-215. DOI: 10.1098/rsob.190215.
10. **Feofilova E.P., Mysyakina I.S.** Lignin: chemical structure, biodegradation, and practical application (areview). *Appl. Biochem. Microbiol.* 2016. V. 52. N 6. P. 573-581. DOI: 10.1134/S0003683816060053.
11. **Giummarella N., Zhang L., Henriksson G., Lawoko M.** Structural features of mildly fractionated lignin carbohydrate complexes (LCC) from spruce. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 48. P. 42120-42131. DOI: 10.1039/C6RA02399A.
12. **Tarasov D., Leitch M., Fatehi P.** Lignin – carbohydrate complexes, applications, analyses, and methods of extraction: a review. *Biotechnol. Biofuels.* 2018. V. 11. N 269. DOI: 10.1186/s13068-018-1262-1.
13. **Wang J., Tunlaya-Anukit S., Shi R., Yeh TF., Chuang L., Isik F.** A proteomic-based quantitative analysis of the relationship between monolignol biosynthetic protein abundance and lignin content using transgenic *Populus trichocarpa*. *Rec. Adv. Polyphenol Res.* 2016. V. 5. P. 89-107. DOI: 10.1002/9781118883303.ch4.
14. **Bogolitsyn K.G.** Physical chemistry of lignin. М.: Академкнига. 2010. 492 p. (in Russian).
15. **Karmanov A.P.** Self-organization and structural organization of lignin. Yekaterinburg: UrO RAN. 2004. 269 p (in Russian).
16. **Erickson M., Larsson S., Mikshe G.E.** Zur Strukturen des Lignins der Fichte. *Acta Chem. Scand.* 1973. V. 27. P. 903-914.
17. **Gierer J.** The reactions of lignin pulping. *Svensk Papperstidn.* 1970. № 18. P. 571-596.
18. **Nimz H.** Chemistry of potential chromoforie groups in beech lignin. *TAPPI.* 1973. V. 56. P. 124-126.
19. **Nepenin Yu.N.** Technology of cellulose. V. II. Production of sulfate cellulose. М.: Lesnaya prom-st'. 1990. 600 p. (in Russian).
20. **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. *Izv. SPb Lesotekh. Akad.* 2021. N 234. P. 232-249 (in Russian).
21. **Bogolitsyn K.G.** Scientific bases of ecological and analytical control of industrial waste waters of pulp and paper industry. Yekaterinburg: UrO RAN. 2000. 167 p. (in Russian).
22. **Fengel D., Wegener G.** Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. М.: Lesnaya prom-st'. 1988. 512 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 06.10.2021  
Принята к опубликованию 17.01.2022

Received 06.10.2021  
Accepted 17.01.2022