

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи

**ЖУЛАНОВА АЛЁНА ЕВГЕНЬЕВНА**

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ  
ЛИГНИНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ  
ПРОИЗВОДСТВ**

1.6.21. Геоэкология

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Глушанкова Ирина Самуиловна

Пермь – 2023

**Оглавление**

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....   | 6  |
| ГЛАВА 1. ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ<br>УТИЛИЗАЦИИ И ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ .....                                | 13 |
| 1.1 Анализ условий образования сульфитных щелоков и лигносульфонатов в<br>целлюлозно-бумажной промышленности .....                     | 13 |
| 1.2 Химический состав и физико-химические свойства сульфитных щелоков и<br>лигносульфонатов .....                                      | 19 |
| 1.3 Геоэкологическая оценка воздействия сульфитных щелоков,<br>лигносульфонатов и техногенных накоплений на природные геосистемы ..... | 22 |
| 1.3.1 Воздействие сульфитных щелоков и лигносульфонатов на объекты<br>окружающей среды .....   | 22 |
| 1.3.2 Эколого-экономическая оценка ущерба от загрязнения почв при размещении<br>лигносульфонатов .....                                 | 26 |
| 1.4 Анализ способов утилизации и переработки сульфитных щелоков .....  | 28 |
| 1.5 Анализ областей применения лигносульфонатов .....  | 32 |
| ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ. ХАРАКТЕРИСТИКА<br>ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. ....   | 37 |
| 2.1 Методы и методики проведения исследований .....  | 37 |
| 2.1.1 Методы анализа химического состава и физико-химических свойств<br>сульфитных щелоков и лигносульфонатов .....                    | 37 |
| 2.1.2 Методика проведения термического анализа лигносульфонатов .....  | 38 |
| 2.1.3 Методика определения реакционной способности лигносульфонатов .....  | 38 |
| 2.1.4 Методика проведения окислительной обработки сульфитных щелоков озонем<br>и реактивом Фентона .....                               | 39 |
| 2.1.5 Методика получения лигноэпоксидных композиций .....  | 40 |

|   |    |
|---|----|
| 2.1.6 Методика определения физико-механических свойств лигноэпоксидных материалов.....  | 40 |
| 2.1.7 Методика определения биостойкости лигноэпоксидных материалов почвенным методом .....  | 41 |
| 2.1.8 Методика изучения структуры поверхности материалов методом оптической микроскопии.....  | 41 |
| 2.1.9 Методика получения лигноцементных композиций.....   | 42 |
| 2.1.10 Методика определения фазового состава цементных образцов .....   | 42 |
| 2.1.11 Методика определения физико-механических свойств лигноцементных материалов.....  | 43 |
| 2.1.12 Методика определения токсичности полученных композиционных материалов.....   | 43 |
| 2.1.13 Метод математического планирования эксперимента.....   | 44 |
| 2.1.14 Статистическая обработка полученных результатов .....  | 44 |
| 2.2 Характеристика объекта исследования .....   | 44 |
| ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ ПРИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ .....                    | 50 |
| 3.1 Теоретические аспекты процессов окислительной деструкции ароматических соединений с использованием реактива Фентона и озона .....         | 51 |
| 3.2 Экспериментальное исследование озонирования сульфитных щелоков .....  | 53 |
| 3.3 Исследование процессов деструкции сульфитных щелоков с использованием реактива Фентона.....   | 58 |
| ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ..... | 63 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.1 Исследование закономерностей получения композиционных строительных материалов на основе порошкообразных лигносульфонатов и эпоксидной смолы.....              | 63  |
| 4.1.1 Обоснование выбора связующего для получения композиционных материалов на основе порошкообразных лигносульфонатов .....                                      | 63  |
| 4.1.2 Исследование возможности использования лигносульфоната в качестве отвердителя эпоксидной смолы .....  | 66  |
| 4.1.3 Исследование физико-химических и механических свойств лигноэпоксидных композиций.....   | 71  |
| 4.1.4 Определение биостойкости и токсичности лигноэпоксидных композиций.....  | 74  |
| 4.2 Исследование закономерностей получения композиционных строительных материалов на основе жидких лигносульфонатов.....  | 80  |
| 4.2.1 Обоснование выбора вяжущего для получения лигноцементных композиций.....  | 80  |
| 4.2.2 Получение и исследование физико-химических и механических свойств лигноцементных композиций.....  | 86  |
| 4.3 Эколого-экономическая оценка предложенного способа утилизации жидких лигносульфонатов с получением лигноцементных композиционных строительных материалов..... | 95  |
| 4.3.1 Технические решения по утилизации жидких лигносульфонатов с получением лигноцементных композиционных материалов .....                                       | 95  |
| 4.3.2 Оценка общей эффективности затрат на проведение природоохранных мероприятий по переработке лигносульфонатов .....   | 96  |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....   | 103 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....   | 105 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....   | 106 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| ПРИЛОЖЕНИЕ А..... | 121 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б..... | 123 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В..... | 125 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Г..... | 126 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В целлюлозно-бумажной промышленности для получения целлюлозы высокого качества, используемой в производстве печатной бумаги и картона, применяются сульфитный и бисульфитный способы термической обработки древесины. При этом образуются многотоннажные жидкие отходы – сульфитные щелока, содержащие лигносульфонаты (около 60% масс) и их производные - продукты гидролиза и химических превращений гемицеллюлоз, водорастворимые, экстрактивные и другие соединения. Удельный объём образования сульфитных щелоков в среднем составляет 6 - 8 м<sup>3</sup>/т целлюлозы. В настоящее время в России производство сульфитной и бисульфитной целлюлозы осуществляется на 10 крупных предприятиях и составляет более 700 тыс. т/год и, соответственно, образуется более 4 - 5 млн. т/год отработанных щелоков.

Основным способом утилизации отработанных сульфитных щелоков является их упаривание и/или сушка с получением технических лигносульфонатов (ЛС). ЛС обладают целым рядом уникальных коллоидно-химических свойств, что обуславливает их высокий ресурсный потенциал. Известно применение ЛС в качестве вяжущих добавок, реагентов для буровых растворов, пластифицирующих и водоредуцирующих добавок для бетона, красителей, связующего компонента в производстве композиционных материалов, сорбентов для очистки воздуха и воды, вяжущих веществ для топливных брикетов и др. (Сысоев А. К., Дайнеко И. П., Ruwoldt, Arpitha, Sudarshan, Thilak Kumar). Несмотря на возможность получения целого ряда продуктов на основе ЛС, в России используют не более 10 % образующихся ЛС. Связано это с тем, что качество ЛС часто не отвечает заданным требованиям к продукту, а также объёмы их образования значительно превышают спрос, что приводит к формированию техногенных накоплений ЛС в окружающей среде, где они подвергаются медленной биологической деструкции под действием микроорганизмов, УФ-лучей и других факторов. Места складирования ЛС становятся источником эмиссий целого ряда соединений, в том числе высокотоксичных - фенолов, полифенолов и альдегидов, загрязняющих

геосферные оболочки Земли. В связи с этим утилизация ЛС является актуальной геоэкологической и технологической задачей.

Возможны два подхода к решению проблемы.

1. Повышение биодоступности ЛС в сульфитных щелоках в результате их частичной деструкции под действием химических реагентов с последующей доочисткой на биологических очистных сооружениях (БОС). Известно использование для очистки сточных вод от окрашенных примесей, в том числе лигнинсодержащих соединений и многоатомных фенолов, методов озонирования, окисления пероксидом водорода и реактивом Фентона (Laleh, Fariborz, Hubbe, Boguniewicz-Zablocka, Iwona Klosok-Bazan). Однако отсутствуют комплексные исследования возможности применения этих методов с целью повышения биодоступности высококонцентрированных растворов щелоков.

2. Использование многотоннажных отходов в строительной отрасли. В настоящее время возрастающие темпы строительства в России, повышающиеся экологические требования к строительным материалам, приводят к необходимости создания новых композиционных материалов и вовлечения дополнительных материальных ресурсов. Высокая биорезистентность, клеящие и поверхностно-активные свойства, а также высокая реакционная способность ЛС позволяют полагать о возможности использования их в получении композиционных строительных материалов. Проведённый анализ научно-технической информации по исследуемой проблеме показал принципиальную возможность разработки способов получения композиционных строительных материалов из модифицированных ЛС. Однако эта проблема ещё недостаточно изучена, исследование способов направленной модификации ЛС и создание на их основе композиционных строительных материалов позволит снизить экологическую нагрузку целлюлозно-бумажной промышленности на геосферные оболочки за счёт увеличения объёма сбыта отходов, а также создать новые биорезистентные строительные материалы.

Тема диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.06.21. Геоэкология, п. 6 и п. 17.

**Степень разработанности темы исследования.** Теоретической основой проведённых исследований являются работы отечественных и зарубежных учёных, посвящённые изучению химии лигнина, способам их переработки и утилизации: Богомолова Б.Д., Сапотницкого С.А., Шорыгиной Н.Н., Боголицына Г.К., Чудакова М.И., Непенина Ю.Н., Оболенской А.В., Богданова А.В., Сафина Р.Г., Сафина Р.Р., Xu C., Hagglund E., Jing Z., El Mansouri, Cetin N.S., Kalami S., Aouf C., Vasquez-Garay F.

**Цель диссертационной работы:** снижение геоэкологической нагрузки производства сульфитной целлюлозы на окружающую среду в результате:

- повышения биодоступности сульфитных щелоков с последующей очисткой на биологических очистных сооружениях (БОС);
- разработки способов утилизации порошкообразных и жидких лигносульфонатов (ПЛС и ЖЛС) с получением модифицированных композиционных строительных материалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Проведена геоэкологическая оценка последствий техногенного накопления ЛС в объектах окружающей среды.
2. Определены факторы, влияющие на эффективность процесса повышения биодоступности щелоков окислительными методами с использованием в качестве реагентов озона и реактива Фентона. Установлены оптимальные условия проведения процессов.
3. Обоснован способ утилизации ПЛС с получением композиционных строительных материалов. Определены физико-химические, физико-механические, биорезистентные и токсикологические свойства полученных образцов и обоснована возможность их использования в качестве строительных материалов.
4. Обоснован способ утилизации ЖЛС с получением композиционных строительных материалов. Определены физико-химические, физико-механические и токсикологические свойства полученных образцов и обоснована возможность их использования в качестве строительных материалов.



5. Проведена эколого-экономическая оценка предложенных способов утилизации ПЛС и ЖЛС с получением композиционных строительных материалов. Определён коэффициент общей эффективности природоохранных затрат по утилизации ПЛС и ЖЛС.

**Научная новизна:**

1. Обосновано снижение экологической нагрузки производства сульфитной целлюлозы на водные объекты путём повышения биодоступности щелоков в процессе их окислительной деструкции реактивом Фентона или озоном с последующей биохимической очисткой. При использовании реактива Фентона установлено влияние массового соотношения  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , величины рН и концентрации реагентов на степень биодоступности ЛС и определены условия проведения процесса: разбавление щелоков в объёмном соотношении 1:5, рН раствора 3,0-3,5 ед. рН; доза пероксида водорода – 1,2 г/дм<sup>3</sup>, доза ионов железа (II) – 0,4 г/дм<sup>3</sup>, массовое соотношение  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  – 1:3, при этом соотношение БПК<sub>5</sub>/ХПК увеличивается с 0,075 до 0,45. Определены условия проведения процесса озонирования с учётом экономической и технологической эффективности метода: разбавление щелоков в объёмном соотношении 1:10, рН=11,0-11,5 ед. рН, доза озона 100 - 200 мг/дм<sup>3</sup>.

2. Доказана возможность утилизации порошкообразных лигносульфонатов (ПЛС) с получением лигноэпоксидных строительных материалов. Установлено, что в полученных композициях ПЛС выполняют как роль отвердителя эпоксидной смолы (ЭС), так и дисперсного наполнителя. Использование ПЛС позволяет на 50-68% снизить содержание отвердителя - полиэтиленполиамины (ПЭПА), обладающего токсичными свойствами. Установлена зависимость физико-химических и механических свойств полученных композиций от доли ПЛС и определён оптимальный состав композиций (ЭС – 60-70% масс.; ПЛС – 30-40% масс.; ПЭПА – 3-3,5% масс.), по свойствам сравнимый с промышленными образцами древесно-стружечных плит.

3. Установлены закономерности процесса переработки и утилизации ЖЛС с получением новых экологически безопасных цементных композиционных

материалов, содержащих высокоглинозёмистый цемент (ВГЦ), ЖЛС и микроволокнистый материал – распушённую макулатуру. Использование высокоглинозёмистого цемента, содержащего алюминаты кальция, позволило снизить водорастворимость ЖЛС и водопоглощение полученных композиций. Введение в состав распушённой макулатуры снижает плотность и повышает теплопроводность образцов. Методом математического моделирования установлены регрессионные уравнения зависимостей физико-механических свойств от состава композиции и определён её оптимальный состав: ВГЦ – 20-25% масс.; ЖЛС – 20-25% масс; макулатура – 55-60% масс.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость работы заключается в выявленных закономерностях утилизации и переработки ЖЛС и ПЛС с получением композиционных строительных материалов.

Практическая значимость работы заключается в предотвращении техногенного накопления ЖЛС и ПЛС в окружающей среде путём их утилизации и переработки с получением композиционных строительных материалов. Предложенные технические решения по получению композиционных строительных материалов на основе ЛС апробированы на ООО «Прикамский картон» (г. Пермь).

Результаты исследований по утилизации ПЛС и ЖЛС с получением композиционных строительных материалов используются в курсах лекций для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность».

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ «Получение модифицированных композиционных строительных материалов на основе лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности», № государственной регистрации 20-33-90032.

**Методология и методы исследования.** В работе использовались методологические подходы, применяемые при разработке способов снижения геоэкологической нагрузки на окружающую среду при утилизации жидких и

твёрдых промышленных отходов. При проведении исследований свойств сульфитных щелоков, ПЛС, ЖЛС и продуктов на их основе использовали физико-химические методы анализа: термогравиметрии, спектрофотометрии, эбулиоскопии, электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК-спектрометрии, биотестирования, математического планирования многофакторного эксперимента.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Установленные факторы негативного воздействия техногенных накоплений лигносульфонатов в окружающей среде, сопровождающиеся эмиссиями целого ряда соединений, в том числе высокотоксичных – фенолов, полифенолов и альдегидов.

2. Доказанная возможность снижения экологической нагрузки целлюлозно-бумажных предприятий на водные объекты в результате повышения биодоступности щелоков обработкой реактивом Фентона и/или озоном с последующей очисткой на биологических очистных сооружениях.

3. Полученные закономерности процессов переработки порошкообразных и жидких лигносульфонатов с получением следующих композиционных строительных материалов:

- лигноэпоксидных композиций, по свойствам сопоставимых с промышленными образцами древесно-стружечных плит;
- лигноцементных композиций, по свойствам сопоставимых с промышленными образцами арболита и опилкобетона.

4. Представленная эколого-экономическая оценка предложенных способов утилизации порошкообразных и жидких лигносульфонатов с получением композиционных строительных материалов, доказывающая эффективность затрат на проведение природоохранных мероприятий.

**Степень достоверности и апробация результатов работы.** Достоверность результатов работы основывается на теоретических и методологических положениях, применяемых при получении строительных материалов, использовании апробированных методик экспериментальных исследований на

сертифицированном оборудовании, физико-химических методов исследований с применением современных аналитических приборов. Обработку полученных результатов проводили с применением математического и статистического анализа данных (MS Excel, STATISTICA V. 13.5.0).

Результаты диссертационной работы докладывались на II Международном научно-практическом форуме по природным ресурсам, окружающей среде и устойчивому развитию (г. Барнаул, 2021), III Всероссийской научно-практической конференции «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии (г. Киров, 2021), V Международной научно-практической конференции «От обращения с отходами к управлению ресурсами» (г. Пермь, 2021), Всероссийской интернет-конференции «Экономика и технологии применения вторичных ресурсов из отходов в промышленности» (г. Иркутск, 2023). Основные материалы диссертационной работы опубликованы в 6 печатных работах из них: 3 работы опубликованы в журналах, индексируемых в международных реферативных базах: Scopus, GeoRef, Web of Science.

**Объём и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав и заключения, содержит список литературы из 150 источников и 4 приложений. Текст изложен на 126 страницах, иллюстрирован 30 рисунками и включает 25 таблиц.

# ГЛАВА 1. ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ И ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

## 1.1 Анализ условий образования сульфитных щелоков и лигносульфонатов в целлюлозно-бумажной промышленности

В России объём производства сульфитной и сульфатной целлюлозы в 2021 году составил 8,8 млн. тонн в год [1], при этом 30% от всего производимого объёма приходится на долю сульфитной целлюлозы [2]. Сульфитная целлюлоза обладает высокими механическими свойствами, более высокой белизной и хорошей оптической плотностью в сравнении с сульфатной целлюлозой, что объясняет её широкое использование в производстве картона и газетной бумаги [3]. Производство сульфитной целлюлозы осуществляется на 10 крупных предприятиях и составляет 700 тыс. т/год, при этом образуется более 4 - 5 млн. т/год отработанных щелоков и, соответственно, 2-3 млн. т/год лигносульфонатов [4, 5].

В целлюлозно-бумажной промышленности при получении волокнистых полуфабрикатов в качестве сырья чаще всего используют древесину хвойных и лиственных пород. Древесина – это природный материал, состоящий из органических ( $\approx 99\%$ ) и минеральных (0,3-1,0 %) веществ, основными компонентами которого являются: целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин (рисунок 1.1) [6, 7].

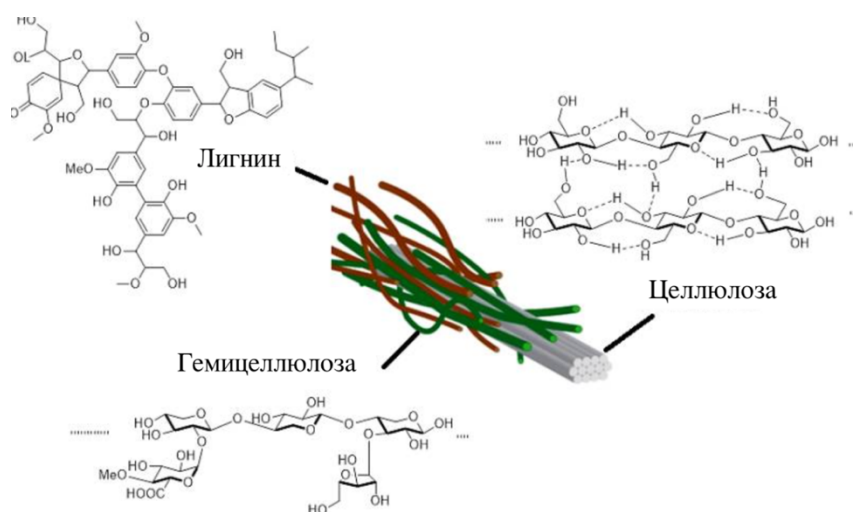


Рисунок 1.1 – Основные компоненты древесины

Целлюлоза является линейным гомополимером, состоящий из 7000-15000 единиц  $\beta$ -D-глюкопиранозы, соединённых гликозидной связью 1-4. Высокомолекулярная структура целлюлозы образывает кристаллическую решётку через водородные связи внутри молекул и между ними, что придает ей высокую механическую прочность [8, 9]. Целлюлоза очень стабильна и нерастворима в воде и традиционных растворителях.

Гемицеллюлозы представляют собой двумерный сополимер со степенью полимеризации равной  $n = 500-3000$  [10, 11], преимущественно состоящий из гексозанов и пентозанов. [12].

Лигнин – это полимер ароматического характера, строение которого представляет собой гетерополимер, образованный неодинаковыми элементарными звеньями. Структурной единицей макромолекулы лигнина является фенилпропановая ( $C_6-C_3$ ) единица (ФПЕ) [13, 14].

Фенилпропановые структурные единицы лигнина состоят из *n*-гидроксифенилпропановых (III), гваяцилпропановых (II) и сирингилпропановых (I) функциональных групп (рисунок 1.2) [15].

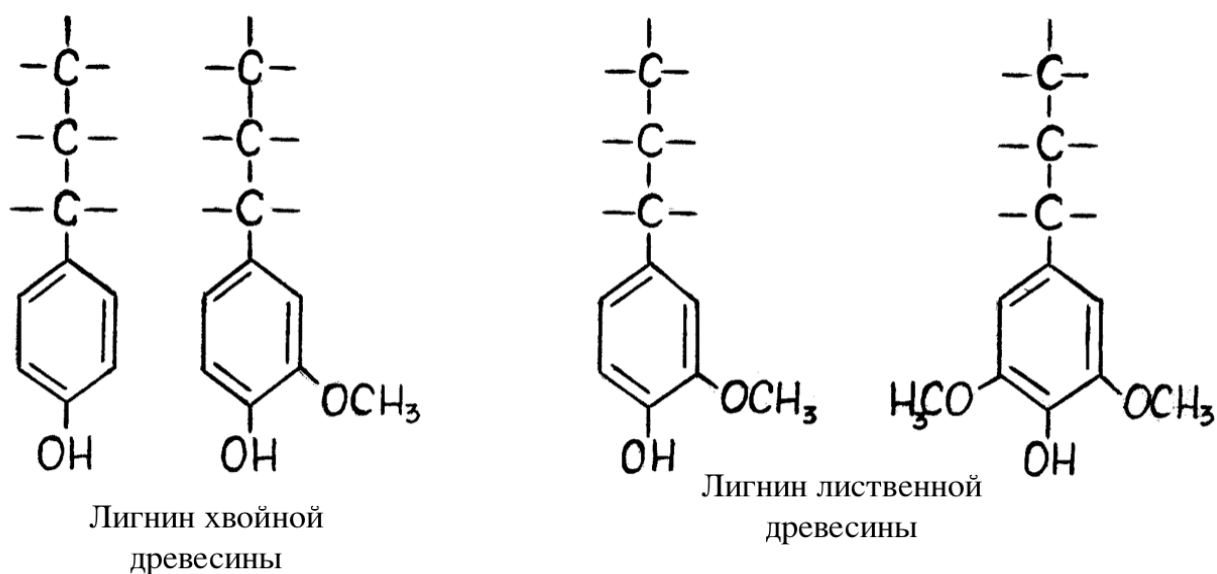


Рисунок 1.2 – Структурные фенилпропановые единицы лигнина хвойных и лиственных пород

Лигнин хвойных пород на 95% состоит из гваяцилпропановых единиц (II) и небольшого количеством *n*-гидроксифенилпропановых единиц (III). Лигнин

лиственных пород представлен сирингилпропановыми (I) и гваяцилпропановыми (II) единицами [16].

Экстрактивные вещества (ЭВ) – это низкомолекулярные соединения, которые экстрагируются из древесины нейтральными растворителями. Содержание экстрактивных веществ зависит от породы древесины [10].

Химический состав древесины зависит от её породы (хвойная или лиственная), от условий происхождения и возраста. Порода древесины оказывает существенное влияние на выход и свойства получаемых из них волокнистых полуфабрикатов. В таблице 1.1 приведён химический состав древесины [17, 18], используемой при производстве целлюлозы:

Таблица 1.1 – Химический состав древесины

| Порода      | Содержание химических компонентов |        |               |           |                        |
|-------------|-----------------------------------|--------|---------------|-----------|------------------------|
|             | Целлюлоза                         | Лигнин | Гемицеллюлозы |           | Экстрактивные вещества |
|             |                                   |        | гексозаны     | пентозаны |                        |
| Ель         | 45,2                              | 28,1   | 9,5           | 12,3      | 4,4                    |
| Сосна       | 50,6                              | 27,5   | 11,8          | 10,4      | 5,7                    |
| Пихта       | 52,1                              | 29,9   | 10,9          | 5,3       | 5,1                    |
| Лиственница | 36,2                              | 28,6   | 7,8           | 11,8      | 21,4                   |
| Осина       | 43,6                              | 20,1   | 3,0           | 16,3      | 3,9                    |
| Берёза      | 41,0                              | 21,0   | 6,0           | 22,1      | 4,0                    |

Из представленных данных видно, что в древесине хвойных и лиственных пород содержание целлюлозы примерно одинаковое 35-50 %, при этом в хвойных породах древесины содержание лигнина больше (27-30 %), а гемицеллюлоз меньше (5-12 %), чем у лиственных пород 20-28 % и 3-22% соответственно. Следует отметить, что содержание гексозанов больше у хвойных пород, а пентозанов у лиственных [6].

Волокнистые полуфабрикаты получают химической обработкой древесины варочными растворами при повышенных температуре и давлении, в результате которой в отработанный варочный раствор переходят лигнин, гемицеллюлозы и

экстрактивные вещества. Известно два способа получения целлюлозы: кислотный, к которому относятся сульфитный, бисульфитный, нейтрально-сульфитный методы, и щелочные: сульфатный и натронный [19, 20]. В таблице 1.2. представлены основные варианты способов получения волокнистого полуфабриката.

Таблица 1.2 – Основные варианты способов получения волокнистого полуфабриката

| Способ получения              | Порода древесины    | Варочный раствор                      | pH, ед. pH | Температура варки, °C | Цвет полуфабриката |
|-------------------------------|---------------------|---------------------------------------|------------|-----------------------|--------------------|
| <b>Кислые способы варки</b>   |                     |                                       |            |                       |                    |
| Сульфитный                    | хвойная, лиственная | Бисульфит Ca, Mg, Na, NH <sub>4</sub> | 1,5-2,0    | 124-135               | серый              |
| Бисульфитный                  | хвойная, лиственная | Бисульфит Ca, Mg, Na, NH <sub>4</sub> | 3,5-4,5    | 155-165               | серый              |
| Нейтрально-сульфитная         | лиственная          | Сульфит Na или NH <sub>4</sub>        | 7,0-9,0    | 170-180               | серый              |
| <b>Щелочные способы варки</b> |                     |                                       |            |                       |                    |
| Натронная                     | любая               | NaOH                                  | 10-12      | 170-180               | коричневый         |
| Сульфатная                    | любая               | NaOH+NaSO <sub>3</sub>                | 10-12      | 170-180               | коричневый         |

При получении сульфатной целлюлозы варочным раствором является, так называемый белый щёлок, представляющий собой смесь гидроксида натрия, сульфида натрия, карбоната натрия, сульфата натрия и небольшого количества тиосульфата натрия. В процессе варки (при температуре 150–180 °C), образуется черный щёлок, состоящий из минеральных (натриевые соли в виде карбоната, сульфата, сульфида, гидроксида и др.) и органических (лигнин, экстрактивные вещества и полисахариды) веществ. Наличие в чёрном щёлке большого



количества минеральных веществ позволяет направлять его на выпарные станции для регенерации химикатов, что исключает проблему утилизации этих щелоков.

Для получения качественной целлюлозы используют сульфитные способы варки. Целлюлозу, полученную этими способами, применяют при получении массовых видов бумаги, в частности газетной, так как она имеет серый оттенок и не требует дополнительной стадии отбелики и облагораживания, а также обладает высокой прочностью и хорошими бумагообразующими свойствами, что позволяет использовать её при получении картона.

В процессе сульфитной варки древесина обрабатывается варочными растворами, содержащими сульфиты кальция, магния, натрия или аммиака при повышенной температуре и давлении. В процессе сульфитной варки растворение лигнина происходит в результате его сульфирования с образованием твердых лигносульфоновых кислот (ЛСК) и их солей, которые затем в результате гидролиза превращаются в лигносульфонаты (рисунок 1.3) [21, 22].

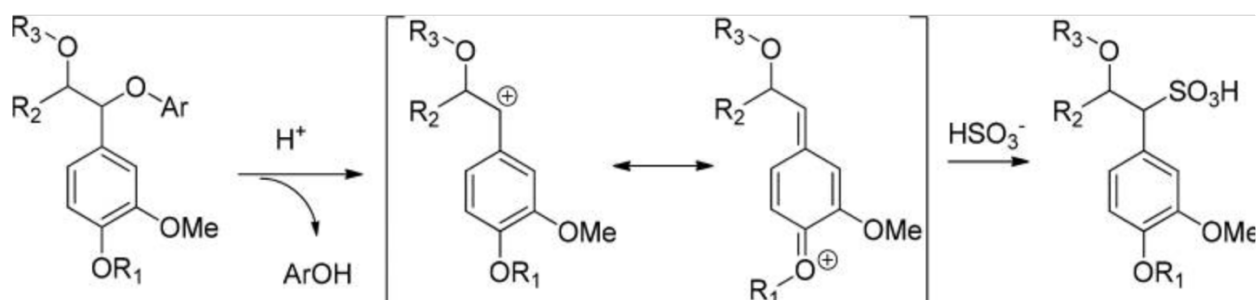


Рисунок 1.3 – Реакция сульфонирования лигнина

В результате интенсивного растворения сульфированного лигнина образуются лигносульфонаты, при этом происходит гидролиз гемицеллюлоз с образованием простых сахаров, глубина гидролиза которых определяется в первую очередь породой древесины. При использовании древесины лиственных пород в сульфитном щёлоче наряду с моносахаридами также присутствует небольшое количество олигосахаридов.

Общая схема производства сульфитной целлюлозы представлена на рисунке 1.4 и включает следующие стадии:

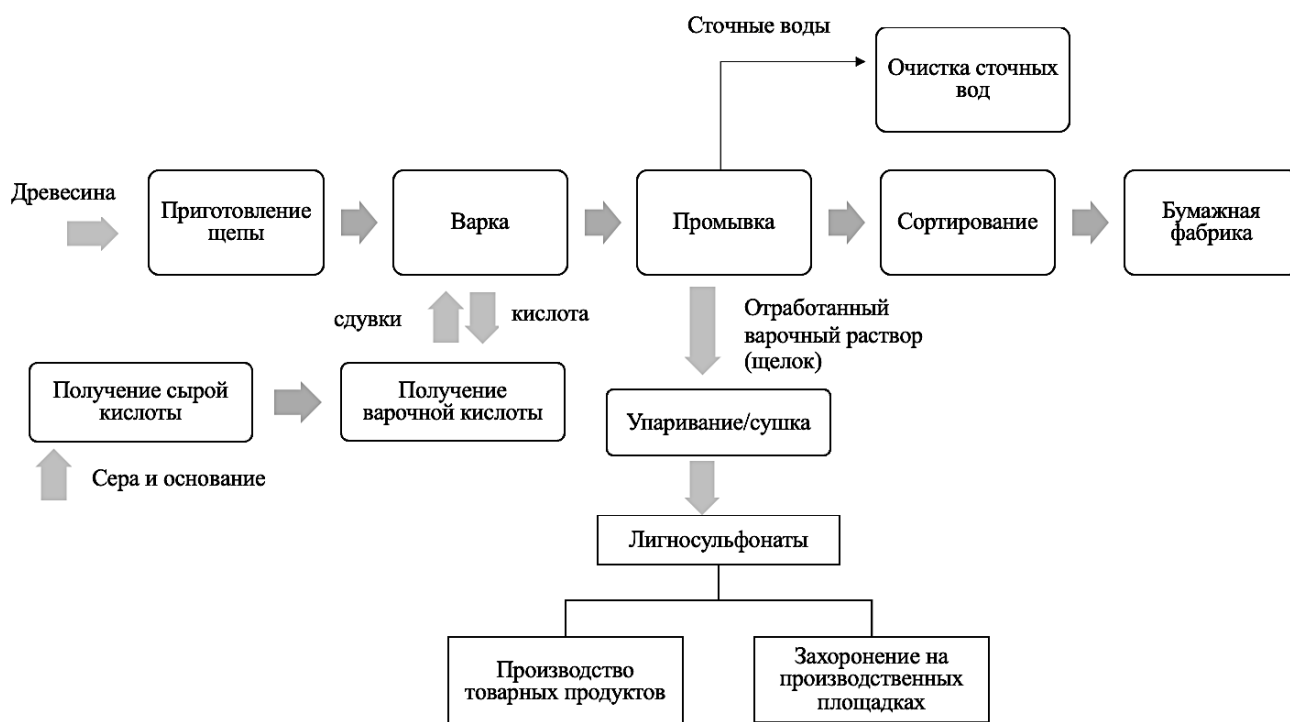


Рисунок 1.4 – Общая схема получения сульфитной целлюлозы

### 1) Подготовка древесины

Основной операцией подготовки древесины является её окорка в окорочных барабанах сухим или мокрым способами. Далее окорённый баланс подается в древесный цех, где производится его измельчение в рубительных машинах. Щепка должна быть однородной по размерам: длиной 12-20 мм, шириной 20 мм, толщиной 2-3 мм, поэтому щепу сортируют на сортировках. Отсортированная щепка подается в бункеры, откуда периодически направляется в варочный котел.

### 2) Приготовление сульфитной варочной кислоты

В кислотном отделе путём насыщения сернистого ангидрида известковым молоком, гидратом магния и раствором серы получают серую сульфитную кислоту. Затем в результате насыщения сырой кислоты крепким газом, отходящего из варочного котла во время варки целлюлозы, образуется варочная кислота.

### 3) Варка и промывка целлюлозы

Варка осуществляется в варочном котле периодического действия, куда загружают щепу и подают варочную кислоту. Процесс варки проводят при температуре 140-180 °С и давлении 0,9 МПа. По окончании варки содержимое

варочного котла выдувают в сжегу и промывают. Далее целлюлоза направляется на сортирование на сортировочные сита.

4) Промывка, очистка массы и сгущение.

Целлюлоза промывается, очищается от сучков, непровара и минеральных примесей, а затем сгущается на сгустителях или вакуум-фильтрах.

Образующиеся при промывке целлюлозы сульфитные щелока, состоящие из лигносульфонатов, чаще всего подвергаются упариванию и/ или сушке, так как сброс лигносульфонатов (щелоков) на внеплощадочные биологические очистные сооружения (БОС) предприятия может привести к нарушению их работы и загрязнению водоёмов, что приводит к необходимости разработки способов утилизации и переработки сульфитных щелоков, содержащих лигносульфонаты.

## 1.2 Химический состав и физико-химические свойства сульфитных щелоков и лигносульфонатов

*Химический состав и физико-химические свойства сульфитных щелоков*

Групповой состав органических веществ сульфитных щелоков в зависимости от вида варки [23]:

| Нейтрально-сульфитная варка  | Бисульфитная варка   | Сульфитная варка  |
|--|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• ЛС - 45-49 %</li> <li>• РВ - 12-14 %</li> <li>• Органические кислоты - 36-38 %</li> <li>• ЭВ - 3 %</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• ЛС - 55-65 %</li> <li>• РВ - 16-19 %</li> <li>• Органические кислоты - 16-19 %</li> <li>• ЭВ - 1-2 %</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• ЛС - 30-60 %</li> <li>• РВ - 28-43%</li> <li>• Органические кислоты - 28-37 %</li> <li>• ЭВ - 1-2 %</li> </ul> |

Основным компонентом сульфитных щелоков являются лигносульфонаты (ЛС), содержание которых может изменяться в пределах от 30 до 65 % в зависимости от способа варки. ЛС представляют собой нелинейный полимер с трехмерной структурой (молекулярная масса 2000-10000), основной единицей которого является фенилпропановое звено, соединённое С-С связями (рисунок 1.5).

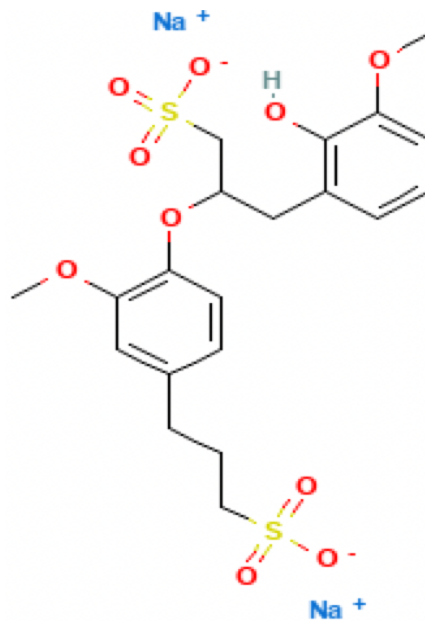


Рисунок 1.5 – Фенилпропановое звено лигносульфоната

Макромолекула лигносульфоната содержит многочисленные функциональные группы: сульфоксильные, метоксильные и фенольные в различных их комбинациях. На одну метоксильную группу фенилпропанового звена приходится 0,5-1,0 сильно полярных  $-SO_3H$  групп [24].

В состав сульфитных щелоков входят редуцирующие вещества (РВ), количество которых зависит от условия варки и может составлять от 12 до 45%. Редуцирующие вещества представляют собой все сахара, перешедшие в раствор из древесины в процессе варки (глюкоза, манноза, ксилоза, рамноза и др.), в виде олигомеров со степенью полимеризации равной пяти-шести, которые формируют нестабильные свойства лигносульфонатов, из-за чего требуется дополнительная их модификация [25, 26].

Экстрактивные вещества (ЭВ) – это группа веществ, которые извлекаются из древесины нейтральными растворителями (эфирные масла и смолы). В сульфитном щёлоче ЭВ представлены одно-, двух- и трёхатомными фенолами и кислотами, состав которых зависит от вида древесины. При варке древесины хвойных пород основную массу кислот – 75-85% составляют смоляные кислоты и лишь 25-15% – жирные. Наличие ЭВ в сульфитном щёлоче отрицательно влияет на его биохимическую переработку. Так, например, в древесине лиственных пород

экстрактивные вещества присутствуют в виде жирных карбоновых кислот, которые легче поддаются биохимической переработке [13, 24].

В отработанном варочном щёлоче также содержатся 15-40% летучих органических кислот, которые в основном представлены уксусной, муравьиной и пропионовой кислотами. Максимальное массовое содержание летучих органических кислот при варке древесины зависит от породы древесины и условий варки. При варке древесины лиственных пород концентрация муравьиной кислоты в сульфитном щелоке составляет 10-15% [25, 26].

#### *Технические лигносульфонаты*

В настоящее время сульфитные щелока упаривают и/или сушат с получением технических лигносульфонатов.



Как видно из представленных данных, в технических лигносульфонатах содержится 50-60% основного вещества (ЛС) и 5-15% редуцирующих веществ, представляющие собой моносахариды, содержащие альдегидные группы (- СН<sub>3</sub> - СОН), спирты и другие углеводы (гемицеллюлозы).

### **1.3 Геоэкологическая оценка воздействия сульфитных щелоков, лигносульфонатов и техногенных накоплений на природные геосистемы**

#### **1.3.1 Воздействие сульфитных щелоков и лигносульфонатов на объекты окружающей среды**

Для оценки геоэкологических воздействий сульфитных щелоков и лигносульфонатов на объекты окружающей среды были проанализированы процессы деструкции лигносульфонатов в природной среде.

##### *1. Анализ воздействия сульфитных щелоков и лигносульфонатов на водные объекты*

При сбросе недостаточно очищенных сточных вод, содержащих лигносульфонаты, в водные объекты возможны различные антропогенные воздействия на микробиоценоз воды.

Обладая поверхностно-активными свойствами, лигносульфонаты способны адсорбироваться на поверхности воды, в результате чего доступ кислорода становится затруднительным, что приводит к созданию анаэробных условий, подавляется жизнедеятельность микрофлоры, планктона и рыб [25]. Наличие в составе сульфитных щелоков легкоокисляемых редуцирующих веществ также способствует снижению содержания кислорода в природных водах, последствием которого является эвтрофикация водоёма.

Высокая биорезистентность лигносульфонатов обусловлена медленной деструкцией, что приводит к накоплению их в донных отложениях с образованием токсичных веществ: фенолы, альдегиды и кетоны. ПДК лигносульфонатов для водных объектов составляет 0,3 мг/дм<sup>3</sup>. ПДК фенолов в воде составляет 0,001 мг/дм<sup>3</sup>.

##### *2. Анализ воздействие лигносульфонатов на атмосферный воздух*

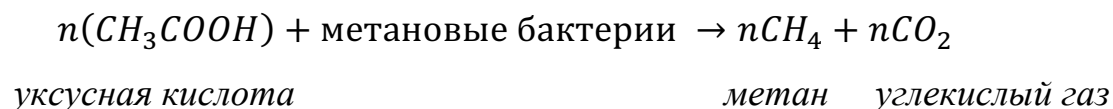
Порошкообразные лигносульфонаты представляют собой мелкодисперсный материал со специфическим запахом, и процесс долгосрочного складирования в окружающей среде сопровождается значительным пылеобразованием, при этом возможно распространение мелкодисперсной пыли на большое расстояние, что

может привести к формированию загрязнений на участках, удаленных от мест их складирования.

Следует отметить, что производственные площадки, на которых осуществляется хранение лигносульфонатов, становятся источниками антропогенного воздействия на атмосферу. При длительном хранении ЛС происходит их деструкция под действием биохимических и химических процессов, сопровождающихся образованием биогаза. Известно, что диффузионные выбросы биогаза приводят к разрушению озонового слоя и образованию парникового эффекта.

Состав биогаза, образующегося при деструкции лигносульфонатов, зависит от периода их складирования на производственных площадках, и каждому периоду соответствует определенная стадия разложения ЛС.

В период складирования ЛС до 1 года они подвергаются аэробной биодеструкции, длительность которой зависит от степени доступности кислорода. На этой стадии в присутствии микроорганизмов и плесневых грибов протекает реакция гидролиза ЛС с образованием муравьиной и уксусной кислот, которые под действием метановых бактерий окисляются до метана и углеводорода.



Присутствующие в ЛС редуцирующие вещества, представленные в виде олигосахаридов, разлагаются до глюкозы, которая также легко окисляется микроорганизмами.

По мере уплотнения и увеличения количества ЛС начинаются анаэробные процессы, которые длятся в течении десятка и сотен лет, сопровождающиеся эмиссиями загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Основными фазами анаэробной деструкции ЛС являются ацетогенез, активный метаногенез и стабильный метаногенез.

На стадии ацетогенеза происходит дальнейшее разложение ЛС с образованием водорастворимых соединений – фурфурола, фенола,

фенолкарбоновых кислот, бензойной кислоты и др. Однако на этой стадии биорезистентные фрагменты ЛС замедляют процессы их биодеструкции [16, 27].

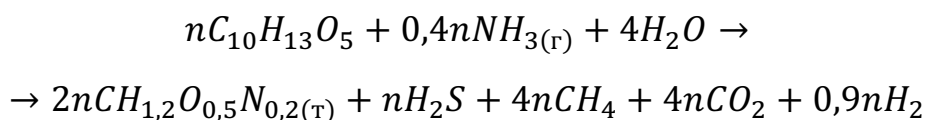
Следующей стадией разложения ЛС является стадия метаногенеза, которая протекает под действием метаногенных микроорганизмов. На этой стадии можно выделить две фазы метаногенеза: активную (протекающая в период от 10 до 30 лет) и стабильную (до 500 лет). В активной фазе происходит разложение муравьиной и уксусной кислот с образованием ароматических соединений, сероводорода, метана и меркаптана [28].

На стадии стабильного метаногенеза происходит биодеградация и химическая деструкция трудноразлагаемых фракций ЛС. Анализ научно-технической информации показал, что период полураспада ЛС и их компонентов на стадии стабильного метаногенеза составляет в среднем от 15 до 50 лет [29].

Проведенный анализ процессов химической и биохимической деструкции ЛС позволяет определить количество образующегося метана в процессе складирования ЛС в окружающей среде.

Для моделирования процессов биодеструкции ЛС на стадии анаэробного разложения был определён их элементный состав: углерод (С) – 48,2%, водород (Н) – 5,2 %, сера (S) – 12,8 %, кислород (О) – 33,8 %. На основании полученных данных рассчитана брутто-формула ЛС:  $C_{10}H_{13}O_5S$ .

Полученная биохимическая модель деструкции ЛС на стадии стабильного метаногенеза выглядит следующим образом:



где  $C_{10}H_{13}O_5S$ – лигносульфонат;

$NH_{3(g)}$ – азот;

$CH_{1,2}O_{0,5}N_{0,2}$ – метаногенные бактерии;

$H_2S$ – сероводород;

$CO_2$  – углекислый газ;

$H_2$  – водород.



На основании полученной модели можно рассчитать метановый потенциал при размещении 1 т ЛС в окружающей среде по формуле (1):

*Метановый потенциал для фракции ЛС, м<sup>3</sup>/т:*

$$L_{oi} = 11088 \cdot \frac{n_c}{M_m} \cdot (1 - A) \cdot B_f, \text{ где}$$

$L_{oi}$  – метановый потенциал ЛС, м<sup>3</sup>/т;

$n_c$  – число киломолей, содержащихся в 1 т фракции ЛС;

$M_m$  – молярная массы фракции ЛС;

$A$  – зольность фракции ЛС;

$B_f$  – коэффициент биоразложения.

*Исходные данные для расчёта метанового потенциала для 1 т ЛС:*

| $n_c$ , КМОЛЬ | $M_m$ , Г/МОЛЬ | $A$ , % | $B_f$ |
|---------------|----------------|---------|-------|
| 4,081         | 245            | 263     | 0,22  |

*Метановый потенциал при размещении 1 т ЛС в окружающей среде:*

$$L_{oi} = 11088 \cdot \frac{4,081}{245} \cdot (1 - 0,263) \cdot 0,22 = 30,56 \text{ м}^3/\text{т},$$

Таким образом, разработанная биохимическая модель показала, что при размещении 1 т ЛС в окружающей среде образуется 30,56 м<sup>3</sup>/т метана. В настоящее время на предприятии средней мощности в год образуется от 10 000 до 20 000 т ЛС в год. Отсюда следует, что при размещении 10 000 т ЛС будет образовываться 305 600 м<sup>3</sup>/т биогаза.

### *3. Анализ воздействие лигносульфонатов на почву*

Формирование техногенных накоплений ЛС в окружающей среде сопровождается медленной их деструкцией под действием микроорганизмов, атмосферных осадков и УФ-лучей с образованием фенолов, крезола, ароматических кислот и других токсичных соединений.

Образующиеся в результате распада ЛС фенолы оказывают меньшее воздействие на почву, чем на водные объекты, так как период полураспада фенола в почве составляет 23 дня. Наиболее сильное негативное воздействие на почву оказывают образующиеся ароматические соединения. Макромолекула

ароматических соединений содержит конденсированные бензольные кольца, которые обладают канцерогенными, мутагенными и тератогенными свойствами.

Известно, что в природе древесина также подвергается медленной деструкции под действием бурой гнили [30], но в отличие от природного лигнина ЛС разлагаются с образованием серосодержащих соединений-меркаптанов и тд.

Проведенный анализ показал, что сульфитные щелока и лигносульфонаты являются длительным потенциальным источником антропогенного воздействия, что связано с их высокой биологической устойчивостью, определяющейся длительными процессами физико-химического и биологического разложения, которые сопровождаются эмиссиями токсичных веществ окружающую среду.

### **1.3.2 Эколого-экономическая оценка ущерба от загрязнения почв при размещении лигносульфонатов**

Эколого-экономическая оценка ущерба, причинённого почвам при размещении ЛС в окружающей среде, осуществляется согласно методике исчисления размера вреда, причинённого почвам, как объекту окружающей среды [146]. Методика расчёта экологического ущерба используется для оценки негативного воздействия ЛС при размещении их на производственных площадях.

Стоимость размера вреда, причинённого почвам, рассчитывается по формуле 1.1:

$$УЩ = УЩ_{загр} + УЩ_{отх} + УЩ_{перекр} + УЩ_{уничт} \quad (1.1)$$

Исчисление вреда при химическом загрязнении почв осуществляется по формуле 1.2:

$$УЩ_{загр} = СЗ \cdot S \cdot K_r \cdot K_{исп} \cdot T_x \cdot K_{мпс} \quad (1.2)$$

Для расчёта размера вреда, причинённого почвам, при химическом загрязнении показатели  $K_r$ ,  $K_{исп}$ ,  $T_x$ ,  $K_{мпс}$  принимаем согласно методике [146]. Площадь загрязнения принимаем 10000 м<sup>2</sup> (1 га).

*Исходные данные для расчёта:*

| Степень загрязнения (СЗ) | Площадь загрязнения, м <sup>2</sup> (S) | Глубина загрязнения (Кг) | Категория земель (Кисп) | Такса исчисления, руб (Тх) | Мощность плодородного слоя (Кмпс) |
|--------------------------|---|--------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 6,0                      | 10000                                   | 3,0                      | 1,0                     | 500                        | 1,0                               |

Размер вреда при химическом загрязнении почв составит 90 млн. рублей.

Исчисление размера вреда, при захлавлении почвы в результате складирования на её поверхности ЛС (формула 1.3):

$$УЩ_{отх} = M_{ЛС} \cdot K_{исп} \cdot T_x \cdot K_{мпс} \quad (1.3)$$

Для расчёта размера вреда, причинённого почвам, при захлавлении показатели  $K_{исп}$ ,  $T_x$ ,  $K_{мпс}$  принимаем согласно методике [146].

*Исходные данные для расчёта:*

| Масса ЛС (М) | Категория земель (Кисп) | Такса исчисления, руб (Тх) | Мощность плодородного слоя (Кмпс) |
|--------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 10000        | 1,0                     | 13000                      | 5                                 |

Размер вреда при захлавлении почв в результате складирования на её поверхности ЛС будет составлять 650 млн. руб.

Исчисление размера вреда в результате порчи почвы при перекрытии её поверхности отходами (формула 1.4):

$$УЩ_{перекр} = S \cdot K_g \cdot K_{исп} \cdot T_x \cdot K_{мпс} \quad (1.4)$$

Для расчёта размера вреда, причинённого почвам, при перекрытии её поверхности отходами показатели  $K_g$ ,  $K_{исп}$ ,  $T_x$ ,  $K_{мпс}$  принимаем согласно методике.

*Исходные данные для расчёта:*

| Площадь загрязнения, м <sup>2</sup> (S) | Глубина загрязнения (Кг) | Категория земель (Кисп) | Такса исчисления, руб (Тх) | Мощность плодородного слоя (Кмпс) |
|---|--------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 10000                                   | 3,0                      | 1,0                     | 500                        | 1,0                               |

Размер вреда в результате порчи почвы при перекрытии её поверхности отходами составит 15 млн. руб.

Исчисление размера вреда, причинённого почве, в результате уничтожения (полного разрушения) плодородного слоя почвы (формула 1.5):

$$УЩ_{\text{уничт}} = 25 \cdot S \cdot K_{\text{исп}} \cdot T_x \cdot K_{\text{мпс}} \quad (1.5)$$

Для расчёта размера вреда, причинённого почвам, в результате уничтожения плодородного слоя показатели  $K_{\text{исп}}$ ,  $T_x$ ,  $K_{\text{мпс}}$  принимаем согласно методике.

*Исходные данные для расчёта:*

| Площадь загрязнения, м <sup>2</sup> (S) | Категория земель (K <sub>исп</sub> ) | Такса исчисления, руб. (T <sub>x</sub> ) | Мощность плодородного слоя (K <sub>мпс</sub> ) |
|---|--------------------------------------|--|--|
| 10000                                   | 1,0                                  | 500                                      | 1,0  |

Размер вреда, причинённого почве, в результате уничтожения (полного разрушения) плодородного слоя почвы составит 125 млн. руб.

Размера вреда, причинённого почвам, в результате размещения ЛС в окружающей среде составляет 880 млн. руб.

#### **1.4 Анализ способов утилизации и переработки сульфитных щелоков**

Сульфитные щелока характеризуется высоким содержание ценных компонентов. В настоящее известны способы их переработки с получением этанола, кормовых дрожжей, ванилина, технических лигносульфонатов и др. Выбор способа утилизации и переработки зависит от природы и химического состава сульфитных щелоков, а также определяется экономической и технологической реализуемостью метода.

В сульфитном щёлоче содержится от 12 до 42% углеводов в виде моносахаридов и олигосахаридов, что позволяет перерабатывать его с получением товарных продуктов [31]. В работах [32, 33] показано, что сульфитный щёлок можно перерабатывать с получением ксилита, который используется в пищевой промышленности в качестве замены сахарозы, фруктозы и глюкозы. В низких концентрациях ксилит содержится во фруктах и овощах и обладает высокими бактерицидными и противогрибковыми свойствами. В настоящее время

применение ксилита достаточно ограничено из-за его высокой стоимости, поэтому необходимым стал поиск сырья для производства ксилита.

Содержащиеся в сульфитном щёлоке гемицеллюлозы представляют собой ксилан, которые могут быть гидролизованы до ксилозы. В работе [34] представлен способ восстановления ксилозы, содержащейся в сульфитном щёлоке. Восстановленная ксилоза, используемая при получении ксилита, не должна содержать вредных примесей, поэтому необходима многостадийная очистка, например, методом хроматографии.

Получение ксилита из сульфитного щёлока является перспективным направлением его переработки, однако требует изменений технологических параметров процесса варки и тщательной многостадийной очистки полученной ксилозы, что экономически и технологически нецелесообразно.

Другим альтернативным методом переработки сульфитного щёлока является производство этилового спирта [35-37]. Большая часть этилового спирта производится в результате ферментации сахарного тростника, сахарной свеклы или патоки [38, 39].

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к производству этилового спирта из лигноцеллюлозной биомассы. Отработанный сульфитный щёлок как побочный продукт целлюлозно-бумажной промышленности может быть сырьём для его производства.

На первом этапе получения этилового спирта из сульфитных щелоков проводят предварительную обработку с целью высвобождения сахаров, а затем с помощью ферментации получают спирт. Для переработки сульфитных щелоков в этиловый спирт необходимо подобрать микроорганизмы, способные избирательно преобразовывать (путем ферментации) пентозы в этанол. Однако наличие таких соединений, как уксусная и муравьиная кислоты, метанол, могут ингибировать процесс ферментации [40, 41], поэтому необходима дополнительная очистка субстрата, что вызывает технологические затруднения его получения.

Ванилин – ещё один продукт, который можно получить путём переработки сульфитных щелоков [42, 43]. В природе ванилин встречается в стручках ванили,

произрастающей в тропической полосе. С развитием химических технологий стали получать синтетический ванилин из различных химических веществ. В работах [44, 45] описаны способы получения ванилина из эвгенола и гваякола, которые являются дорогостоящими и дефицитными веществами, поэтому более доступными веществами для получения ванилина могут быть лигносульфонаты.

Сульфитные щелока практически не перерабатываются и основным способом их утилизации является упаривание и/или сушка с получением технических лигносульфонатов. Известно также, что сульфитные щелока могут смешиваться с производственными сточными водами и подаваться на очистные сооружения, однако, наличие в сульфитных щелоках биорезистентных лигносульфонатов приводит к нарушению работы биологических очистных сооружений, что требует предварительной их очистки химическими методами. Одним из направлений снижения показателя ХПК высококонцентрированных растворов сульфитных щелоков могут быть окислительные методы.

В настоящее время для очистки высококонцентрированных сточных вод от окрашенных примесей (лигнинсодержащих соединений, многоатомных фенолов и др.) известны методы озонирования, окисления пероксидом водорода, использование реактива Фентона [46-50].

Озон является сильным окислителем, который используется при очистке сточных вод для разрушения ионов металлов, органических загрязнителей, обесцвечивания стоков. В работах [49, 50] метод озонирования применяется для окисления неорганических и органических соединений, биорезистентных примесей, хлор- и фосфорорганических пестицидов, в результате чего происходит повышение их биодоступности. Метод применяется также и для очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности.

Анализ научно-технической информации по эффективности применения метода озонирования для очистки лигнинсодержащих стоков, в том числе, концентрированных, показал, неоднозначность полученных результатов.

Так в работе [51] авторы использовали метод озонирования после обработки сточной воды ЦБП серной кислотой. В результате ХПК воды снизилось на 96%, а цветность на 60-70%.

В работе [52] исследовались процессы окисления сточных вод ЦБП пероксидом водорода и озоном. Исследования показали, что в присутствии пероксида водорода озон разлагается с образованием гидроксильных радикалов, которые являются сильными окислителями, способными снижать цветность воды, однако эффективность снижения показателя ХПК было неудовлетворительной (ниже 40%).

В связи с этим целесообразно проведение дополнительных исследований по возможности использования озона для снижения показателя ХПК сульфитных щелоков.

Наряду с озоном для реагентной окислительной очистки лигнинсодержащих сточных вод применяется реактив Фентона.

Реактив Фентона представляет собой раствор пероксида водорода и ионов железа (II), при взаимодействии которых образуются различные виды радикалов, обладающие высокой окислительной способностью, превышающей действие озона.

Известно применение реактива Фентона для очистки сточных вод и деструкции фенола и его соединений, для очистки сточных вод фармацевтической промышленности, которые характеризуются высоким содержанием биорезистентных примесей, а также для очистки стоков, содержащих окрашенные примеси и высокомолекулярные соединения.

Использование реактива Фентона при очистке высококонцентрированных сточных вод позволяет удалить большинство токсичных органических соединений на 70% и повысить соотношение БПК<sub>5</sub>/ХПК, что дает возможность проводить дальнейшую очистку сточных вод на биологических очистных сооружениях [53, 54].

В работе [55] представлены результаты исследований по очистке сточных вод ЦБП с использованием реактива Фентона. Авторами было проведено

сравнение эффективности методов озонирования, комбинированного озонирования и окисления сточных вод пероксидом водорода и реактивом Фентона для снижения показателя ХПК и содержания окрашивающих примесей в сточных водах целлюлозно-бумажной промышленности. Показано, что наиболее эффективным реагентом является реактив Фентона.

Рассмотренные варианты применения окислительных методов используется в основном для очистки сточных вод, что свидетельствует о возможности применения этих методов с целью очистки высококонцентрированных растворов щелоков.

Проведённый анализ научно-технической информации показал возможность использования реагентных окислительных методов для снижения ХПК сульфитных щелоков целлюлозно-бумажных производств.

### **1.5 Анализ областей применения лигносульфонатов**

Лигносульфонаты являются природным полимером, имеющий фенольную структуру, что объясняет широкий спектр областей их использования. Анализ научно-технической информации показал возможность использования ЛС в качестве вяжущих добавок, реагентов для буровых растворов, пластифицирующих и водоредуцирующих добавок для бетона, красителей, связующего компонента в производстве композиционных материалов, сорбентов для очистки воздуха и воды, вяжущих веществ для топливных брикетов и др.

*Литейное производство.* Для получения песчаных или песчано-глинистых стержней, определяющих конфигурацию будущих металлических отливок, применяют различные связующие, в том числе лигносульфонаты. В работах [56, 57] показано, что лигносульфонаты используют в качестве эффективных комплексных связующих для обеспечения высокой прочности отформованного стержня с сохранением ее при высокотемпературной сушке.

Также известно использование ЛС в качестве наливных самотвердеющих смесей. Полученное в работе [58] связующее на основе ЛС позволяет исключить сушку стержней, так как твердение смеси протекает уже в процессе



гелеобразования. В работе [59] для возрастания скорости гелеобразования в связующее вводят небольшое количество глины, что благоприятно сказывается на прочности стержней. Глина набухает и отнимает из раствора влагу, повышая тем самым концентрацию лигносульфонатов, что приводит к повышению скорости гелеобразования.

**Нефтяная промышленность.** В нефтяной промышленности лигносульфонаты применяют в качестве реагента для буровых растворов, которые придают раствору пластичные свойства и необходимую вязкость [60-62].

В работе авторов [63] предложен способ получения реагента для бурения нефтяных скважин на основе модифицированного лигносульфоната. В способе описывается двухступенчатый процесс модифицирования лигносульфоната формальдегидом. Предложенный авторами способ модифицирования лигносульфонатов позволяет достигать максимального качества бурового реагента.

В работе [64] описан способ приготовления реагента для бурения с применением окислительного лигносульфоната. В предложенном способе окисление лигносульфоната происходит кислородом воздуха с последующей нейтрализацией его щелочным агентом, что позволяет получить стабильные буровые растворы, сократить расходы и повысить скорость бурения.

Авторами работ [65, 66] для получения более качественных буровых растворов на основе лигносульфонатов разработан способ их модифицирования методом окисления солями шестивалентного хрома в кислой среде. Данный способ позволяет использовать лигносульфонаты различных марок, улучшить показатель разжижения раствора и сократить потери реагентов.

**Сельское хозяйство.** Лигносульфонаты состоят из гидрофильных сульфо- и метоксильных групп. Подобно гуминовым веществам, ЛС содержат большое количество карбоновых и фенольных групп, связанных с ароматическими кольцами, что позволяет использовать его в качестве растительного удобрения [67, 68], стимулятора роста растений и добавки к кормам для животных [69, 70].

Авторами предложен способ [71] получения на основе ЛС органических удобрений. Способ основан на получении органического удобрения, где в качестве стимулятора компостирования используют ЛС в количестве 10-20%. Данный способ отличается тем, что получаемый компост характеризуется высокой поглощательной способностью, почва становится плодородной и улучшаются её характеристики.

**Строительство.** Лигносulfонаты обладают поверхностно-активными, диспергирующими, адгезионными и пластифицирующими свойствами, что позволяет использовать их в качестве полифункциональных добавок при получении строительных материалов

Авторами работ [72, 73] установлено, что ЛС проявляют пластифицирующие свойства при добавлении их к бетонам, позволяя предать пластичность бетонной смеси. Также авторами отмечено, что использование ЛС повышает воздухоовлечение, что благоприятно сказывается на эксплуатационных характеристиках бетона и цемента.

В работах [74, 75] показано, что добавление ЛС в цементы и бетоны в качестве диспергатора позволяет снизить количество воды в смеси на 8-10%, что приводит к замедлению процесс цементирования смеси и получению более прочных цементов и бетонов. Введение 0,15-0,20% ЛС в бетонную смесь позволяет увеличить прочность бетона на 20-25%, а морозостойкость в 3-4 раза.

ЛС также находят применение при получении композиционных строительных материалов. В работах [76-80] показана возможность использования ЛС при получении клеев на основе фенолформальдегидных смол. ЛС обладают полифенольной структурой и большим количеством доступных гидроксильных групп, способных обеспечивать реактивность и адгезивные свойства полученным клеям, которые могут быть использованы при производстве древесноволокнистых и древесно-стружечных плит. Следует отметить, что ЛС обладают низкой реакционной способностью к формальдегиду по сравнению с фенолом, поэтому ЛС могут быть использованы только для частичной замены фенола.

В работах [81-88] описаны исследования частичной замены фенола лигносульфонатами в фенолформальдегидных и карбамидформальдегидных смолах (ФФС и КФС). Наличие в структуре ЛС фенольных групп и сетчатой структуры позволяет снижать содержание свободного фенола в готовой продукции за счёт химического взаимодействия ЛС с формальдегидом с образованием разветвлённой структуры. Однако использование композиционных материалов, в состав которых входят ФФС и КФС, даже с частичной заменой фенола сопровождается эмиссиями фенола и формальдегида в объекты окружающей среды [89, 90], поэтому в настоящее время ведутся разработки способов получения более экологически безопасных композиционных материалов на основе ЛС.

Авторами работы [91] показан способ получения экологически чистых композитов из волокон промышленных отходов, скрепленных лигносульфонатом магния и бесформальдегидным клеем. Исследования показали, что могут быть получены экологически чистые композиты из волокон промышленных отходов, скреплённых бесформальдегидным клеем на основе лигносульфоната магния. Однако полученные композиты не обладают достаточными показателями качества, что является серьезным недостатком.

Анализ областей использования ЛС показал, что в России используются не более 10% образующихся ЛС. Это связано с высокими требованиями, предъявляемыми к продуктам, получаемым на их основе, что приводит к формированию техногенных накоплений ЛС в окружающей среде. В связи с этим необходима разработка ресурсосберегающих способов утилизации накопленных и вновь образующихся отходов.

Проведённый анализ научно-технической информации по методам утилизации и обезвреживания сульфитных щелоков и лигносульфонатов позволил сформулировать основные направления и **задачи** исследования:

1. Провести геоэкологическую оценку последствий техногенного накопления ЛС в объектах окружающей среды.
2. Определить факторы, влияющие на эффективность процесса повышения биодоступности щелоков окислительными методами с использованием

в качестве реагентов озона и реактива Фентона. Установить оптимальные условия проведения процессов.

3. Обосновать способ утилизации ПЛС с получением композиционных строительных материалов. Определить физико-химические, физико-механические, биорезистентные и токсикологические свойства полученных образцов и обосновать возможность их использования в качестве строительных материалов.

4. Обосновать способ утилизации ЖЛС с получением композиционных строительных материалов. Определить физико-химические, физико-механические и токсикологические свойства полученных образцов и обосновать возможность их использования в качестве строительных материалов.

5. Провести эколого-экономическую оценку предложенных способов утилизации ПЛС и ЖЛС с получением композиционных строительных материалов. Определить коэффициент общей эффективности природоохранных затрат по утилизации ПЛС и ЖЛС.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.

### 2.1 Методы и методики проведения исследований

В работе использовали современное аналитическое оборудование, при изучении физико-химических свойств сульфитных щелоков и ЛС использовали гравиметрические, калориметрические, титриметрические и хроматографические методы и анализы. Процессы деструкции образцов лигноэпоксидных композиций изучались методами термогравиметрического анализа, фазовый состав цементных композиций исследовали на лабораторном рентгенофазовом оборудовании, технические характеристики, полученных образцов лигноэпоксидных и лигноцементных композиций определяли по методикам, используемым в технологиях производства композиционных строительных материалов (КСМ).

#### 2.1.1 Методы анализа химического состава и физико-химических свойств сульфитных щелоков и лигносульфонатов

В работе для определения химического состава сульфитных щелоков применяли методики, представленные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Методики определения химического состава и физико-химических свойств сульфитных щелоков

| № | Определение                        | Нормативный документ  | Метод определения |
|---|------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 | ХПК                                | ПНД Ф 14.1:2. 100-97  | титриметрический  |
| 2 | БПК <sub>5</sub>                   | НДП 10.1:2:3.131-2016 | амперометрический |
| 3 | Содержание ЛСК                     | ПНД Ф 14.1:2.216-06   | фотометрический   |
| 4 | Содержание взвешенных веществ      | ПНД Ф 14.1:2:4.254-09 | гравиметрический  |
| 5 | Содержание ионов аммония           | ПНД Ф 14.1:2:3.1-95   | фотометрический   |
| 6 | Содержание нитрат-ионов            | ПНД Ф 14.1:2:4.4-95   | фотометрический   |
| 7 | Содержание нитрит-ионов            | ПНД Ф 14.1:2:4.3-95   | фотометрический   |
| 8 | Концентрация водородных ионов (рН) | ГОСТ 11362-65         | ионометрический   |

Для определения химического состава и физико-химических свойств лигносульфонатов применяли методики, представленные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Методики определения химического состава и физико-химических свойств лигносульфонатов

| № п/п | Определение                        | Нормативный документ | Метод определения         |
|-------|------------------------------------|----------------------|---------------------------|
| 1     | Массовая доля сухих веществ        | ТУ 13-0281036-029-94 | гравиметрический          |
| 2     | Массовая доля золы                 | ТУ 13-0281036-029-94 | гравиметрический          |
| 3     | Условная вязкость                  | ТУ 13-0281036-029-94 | капиллярная вискозиметрия |
| 4     | Редуцирующие вещества              | ТУ 13-0281036-029-94 | эбулиостатический         |
| 5     | Концентрация водородных ионов (рН) | ТУ 13-0281036-029-94 | ионометрический           |
| 6     | Плотность                          | ТУ 13-0281036-029-94 | гидростатический          |

### 2.1.2 Методика проведения термического анализа лигносульфонатов

Для определения термостабильности ЛС был использован метод синхронного термического анализа с совместным использованием термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) одного и того же образца на одном приборе [92, 93].

Термогравиметрия (ТГА) дает количественную оценку свойств материала в зависимости от изменения температуры. Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) показывает разницу между количеством тепла исследуемого образца и эталона. Результатом ДСК является кривая зависимости теплового потока от температуры или времени. В работе исследование термостабильности ЛС проводили на приборе NETZSCH «STA 449 C Jupiter», в среде воздух при температуре 700°C.

### 2.1.3 Методика определения реакционной способности лигносульфонатов

С целью определения реакционной способности ЛС была проведена инфракрасная спектроскопия на ИК-Фурье спектрометре «TENSOR 27» Bruker (Германия) с диапазоном волновых чисел от 4000 до 630 см<sup>-1</sup> и скоростью снятия

спектра  $4 \text{ см}^{-1}$ . Наличие тех или иных функциональных групп ЛС определяли по интенсивности полос поглощения. Идентификацию и анализ ИК-спектров осуществляли по известным методикам [94, 95].

#### 2.1.4 Методика проведения окислительной обработки сульфитных щелочей озонем и реактивом Фентона

Исследования по озонированию проводили на экспериментальной лабораторной озонаторной установке (рисунок 2.1), состоящей из контактного аппарата, регулирующий подачу газа. Для производства озона использовались генератор озона (1) и генератор кислорода (2). Концентрация озона регулировалась в узле регулировки расхода кислорода (3).

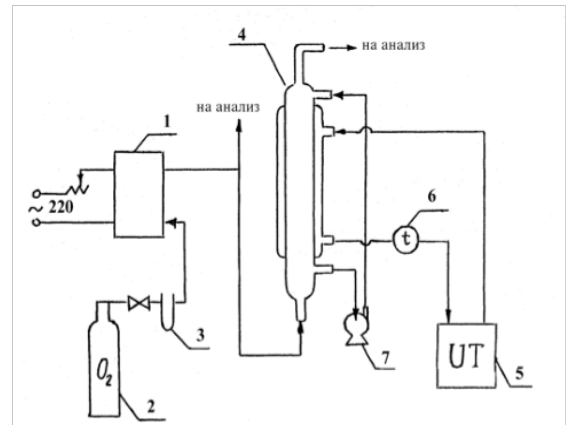


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки озонирования

Процесс озонирования проходил в контактном аппарате барботажного типа высотой 50 см (4). Контроль за температурой осуществлялся с помощью ультратермостата (5) и термометра (6).

В работе исследовалось влияние дозы поглощенного озона, времени контакта исследуемого образца с озono-кислородной смесью и показателя рН на степень очистки сульфитных щелочей по показателям цветность, ХПК, БПК<sub>5</sub> и БПК<sub>5</sub>/ХПК.

Окислительную обработку сульфитных щелочей также проводили с использованием реактива Фентона, представляющий смесь пероксида водорода и ионов железа (II). Перед проведением окислительной обработки исследуемые щелока подкисляли до рН = 3. При приготовлении реактива Фентона использовали 38% раствор пероксида водорода марки «ч.д.а» и железный купорос –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  марки «ч.д.а». Плотность раствора пероксида водорода –  $1,1 \text{ г/см}^3$ . В работе использовали раствор пероксида водорода с концентрацией  $20 \text{ г/дм}^3$ . Раствор сульфата железа (II) готовили из соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  марки «ч.д.а».

Объём исследуемого раствора составлял 100 см<sup>3</sup>. Процесс проводили в статическом режиме при комнатной температуре. В пробу воды вводили реагенты реактива Фентона в заданном соотношении, время контакта составляло 1–3 часа. Контролировали процесс очистки по величине ХПК и БПК<sub>5</sub>.

### **2.1.5 Методика получения лигноэпоксидных композиций**

В работе в качестве связующего для получения полимерных композиционных строительных материалов на основе порошкообразных лигносульфонатов (ПЛС) была выбрана эпоксидная диановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93) с массовой долей эпоксидных групп 20-22,5 % и вязкостью 12-15 Па·с.

В работе в качестве отвердителя выбрали широко применяемый в промышленной практике полиэтиленполиамин (ПЭПА) с массовой долей третичных аминокислотных групп равной 65-75%.

Исследуемые композиции были получены путём смешивания ПЛС и эпоксидной смолы, затем порционно вводили отвердитель ПЭПА. Процесс проводили при постоянном перемешивании с помощью механического смесителя со скоростью 200 об/мин при комнатной температуре. Подготовленные композиции заливались в формы и выдерживались в течение 24 часов при температуре 20-23 °С.

### **2.1.6 Методика определения физико-механических свойств лигноэпоксидных материалов**

Физико-механические свойства полученных лигноэпоксидных материалов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ, предъявляемые к качеству полимерных композиционных строительных материалов. Методики представлены в таблице 2.3.



Таблица 2.3 – Методики проведения физико-механических свойств  
лигноэпоксидных материалов

| № | Определение                       | Нормативный документ | Прибор               |
|---|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | Плотность                         | ГОСТ 15139           | Штангенциркуль, весы |
| 2 | Водопоглощение                    | ГОСТ 4650-80         | аналитические весы   |
| 3 | Поверхностная прочность           | ГОСТ 22690-2015      | ИПС-МГ 4             |
| 4 | Разрушающее напряжение при изгибе | ГОСТ 57843-2017      | ПГМ-МГ 4             |
| 5 | Разрушающее напряжение при сжатии | ГОСТ 4651-2014       | ПГМ-МГ4              |

### **2.1.7 Методика определения биостойкости лигноэпоксидных материалов почвенным методом**

Для исследования биорезистентных свойств полученных лигноэпоксидных композиций использовали почвенный метод [96]. Для проведения испытания почвенным методом готовили модельную почву для инкубирования образцов, которая состояла из навоза крупного рогатого скота, торфа и песка в соотношении 1:1:1. рН почвы составляла 6-7,5 ед. рН. Испытуемые образцы помещали в приготовленную смесь и выдерживали в течение 90 суток при температуре 24-26 °С. Затем у образцов определяли прочность на сжатие.

### **2.1.8 Методика изучения структуры поверхности материалов методом оптической микроскопии**

Исследование структуры полученного материала, характера разрушения и наличие дефектов кристаллического строения использовали метод оптической микроскопии с кратностью увеличения  $\times 350$ . Метод оптической микроскопии основан на прохождении светового потока сквозь образец, формирующий

изображение. Исследование структуры поверхности образцов исследовали с помощью стереомикроскопа со встроенной камерой OLYMPUS SZX 10 (Japan).

### 2.1.9 Методика получения лигноцементных композиций

В работе качестве вяжущего для получения цементных композиционных строительных материалов был выбран высокоглинозёмистый цемент марки ВГЦ-П (производства ОАО «Пашийский металлургическо-цементный завод»), имеющий следующий химический состав:

| CaO, % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % | SiO <sub>2</sub> , % | MgO, % | SO <sub>3</sub> , % | TiO <sub>2</sub> , % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % |
|--------|------------------------------------|----------------------|--------|---------------------|----------------------|------------------------------------|
| 28     | 1,0                                | 1,5                  | 1,0    | 2,0                 | 0,05                 | 70                                 |

Для снижения плотности и теплопроводности цементных композиционных материалов использовали микроволокнистый материал – распушённую макулатуру, получаемую путём размола отходов производства и потребления гофрированного картона.

Образцы композиций готовили путём смешивания лигносульфонатов и распушённой макулатуры, затем порционно вводили вяжущее. Процесс проводили при постоянном перемешивании. Цементные композиции заливались в формы. Схватывание композиций проводили при 23°C в течение 72 часов.

### 2.1.10 Методика определения фазового состава цементных образцов

В работе для исследования фазового состава цементных композиций используется метод рентгенофазового анализа [97]. Исследование образцов с использованием рентгенофазового анализа позволяет определить фазовый состав исследуемого образца по набору межплоскостных расстояний и интенсивности соответствующих пиков на рентгенограмме, что позволяет установить структурные особенности кристаллических соединений и полный минеральный состав цемента. Анализ фазового состава образцов проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 фирмы «Shimadzu». Обработка рентгенограмм

производилась с использованием программного обеспечения «XRD 6000/7000 Ver. 5.21».

### 2.1.11 Методика определения физико-механических свойств лигноцементных материалов

Физико-механические свойств полученных лигноцементных композиционных строительных материалов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ, предъявляемые к качеству цементных композиционных строительных материалов. Методики представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Методики проведения физико-механических свойств лигноцементных материалов

| № | Определение              | Нормативный документ | Прибор               |
|---|--------------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | Срок схватывания цемента | ГОСТ 310.3-76        | прибор Вика          |
| 2 | Плотность                | ГОСТ 12730.1-2020    | штангенциркуль, весы |
| 3 | Водопоглощение           | ГОСТ 12730.3-2020    | аналитические весы   |
| 4 | Прочность на сжатие      | ГОСТ 10180-2012      | ТП-1-100             |
| 5 | Теплопроводность         | ГОСТ 70076-99        | ИТП-МГ 4             |

### 2.1.12 Методика определения токсичности полученных композиционных материалов

Токсикологические свойств полученных лигноэпоксидных и лигноцементных материалов исследовали по методике ФР.1.39.2007.03222 с использованием в качестве тест-объектов низших ракообразных рода *Daphnia magna Straus*. Методика основана на определении смертности ракообразных в результате воздействия токсических веществ, присутствующих в водной вытяжке.

### **2.1.13 Метод математического планирования эксперимента**

Метод математического планирования эксперимента представляет собой совокупность приёмов и методов, позволяющих получить оптимальную информацию о сложных технологических процессах для исследования и совершенствования технологических процессов. Основой научного подхода оптимизации технологических процессов является их математическое планирование с использованием моделей анализа для изучения влияния основных параметров и условий проведения процессов.

В работе для изучения и обоснования полученных результатов, а также для определения оптимального состава многокомпонентных систем использовали метод математического планирования с использованием трехфакторного эксперимента в соответствии с симплекс-решетчатым планом типа «состав-свойство» для  $q = 3$  переменных, включающего  $N = 7$  опытов.

Обработка результатов эксперимента позволила получить модели поверхностей отклика исследуемых параметров, на основании которых определён оптимальный состав лигноцементных композиций.

### **2.1.14 Статистическая обработка полученных результатов**

Математическая и статистическая обработка полученных результатов осуществлялась с использованием программного пакета статистического анализа данных STATISTICA V. 13.5.0 и MS Excel [98].

## **2.2 Характеристика объекта исследования**

Объектом исследования являлись лигнинсодержащие отходы, образующиеся на целлюлозно-бумажных предприятиях Пермского края: ООО «Прикамский картон» и АО «Солкамскбумпром».

На предприятии ООО «Прикамский картон» производят тарный картон, для изготовления которого используют полуцеллюлозы, полученную путём варки древесины лиственных пород сульфитным способом. Процесс варки сопровождается образованием отработанных варочных растворов – сульфитных

щелоков, которые на предприятии упаривают с получением жидких лигносульфонатов (ЖЛС).

На предприятии АО «Солкамскбумпром» производят газетную бумагу, для изготовления которой используют бисульфитную целлюлозу, полученную путём варки хвойных пород древесины бисульфитным способом. Образующиеся в процессе варки щелока сушат с получением порошкообразных лигносульфонатов (ПЛС).

В качестве объекта исследования были выбраны:

- сульфитные щелока, образцы которых отбирались в варочном цехе ООО «Прикамский картон» (химический состав сульфитных щелоков представлен в таблице 2.5);

- жидкие лигносульфонаты, образцы которых были отобраны на участке упаривания щелоков;

- порошкообразные лигносульфонаты, образующиеся в результате сушки отработанных щелоков АО «Солкамскбумпром».

Таблица 2.5 – Химический состав сульфитных щелоков

| Показатель  | Единицы измерения                 | Значение |
|---|-----------------------------------|----------|
| Химическое потребление кислорода (ХПК)                  | мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> | 100800   |
| Биологическое потребление кислорода (БПК <sub>5</sub> ) | мгО <sub>2</sub> /л               | 7570     |
| Лигносульфоновые кислоты (ЛСК)                          | мг/дм <sup>3</sup>                | 5500     |
| Содержание взвешенных веществ                           | мг/дм <sup>3</sup>                | 11712    |
| Содержание ионов аммония                                | мг/дм <sup>3</sup>                | 748      |
| Содержание нитрат-ионов                                 | мг/дм <sup>3</sup>                | 540      |
| Содержание нитрит-ионов                                 | мг/дм <sup>3</sup>                | 0,34     |
| Концентрация ионов водорода, ед. рН                     | ед. рН                            | 5,1      |

Физико-химические свойства исследуемых жидких и порошкообразных лигносульфонатов (ЖЛС и ПЛС):

| ЖЛС  | ПЛС  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Древесина лиственных пород;</li> <li>• Вязкая жидкость карамельного цвета;</li> <li>• Массовая доля основного вещества - 50,28%;</li> <li>• Массовая доля сухих веществ - 21,2%;</li> <li>• Массовая доля золы к массе сухих веществ - 23,5%;</li> <li>• рН - 6,1 ед. рН;</li> <li>• Вязкость - 103 сп;</li> <li>• Массовая доля редуцирующих веществ - 5,6%;</li> <li>• Плотность - 1277 кг/м<sup>3</sup></li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Древесина хвойных пород;</li> <li>• Мучнистый порошок светло-желтого цвета;</li> <li>• Массовая доля основного вещества - 92,0%;</li> <li>• Массовая доля сухих веществ - 21,47%;</li> <li>• Массовая доля золы к массе сухих веществ - 22,3%;</li> <li>• рН - 4,6 ед. рН;</li> <li>• Массовая доля редуцирующих веществ - 12,46%;</li> <li>• Плотность - 473 кг/м<sup>3</sup></li> </ul> |

Анализ физико-химических свойств ЖЛС и ПЛС показал, что в ПЛС больше содержание редуцирующих веществ, что связано с высоким содержанием ионов гидросульфита в варочном растворе бисульфитной варки, который усиливает окисление сахаров. Повышенная величина рН бисульфитного варочного раствора также способствует частичному сульфонированию углеводов, содержание которых может достигать 5 % от массы органических веществ в щелоке.

Для определения реакционной активности ЛС был проведен ИК-спектроскопический анализ образцов. ИК-спектр представлен на рисунке 2.2, основные выявленные структурные фрагменты и соответствующие им валентные ( $\nu$ ) и деформационные колебания ( $\delta$ ) связей – в таблице 2.6.

Анализ ИК-спектра показал наличие в структуре ЛС свободных ОН-групп, характерных для межмолекулярных водородных связей, гидроксильных, фенольных и спиртовых групп. Наиболее ярко выражены полосы ароматических соединений и сульфо-групп, а также полосы, характеризующие наличие метоксильных групп. Присутствие различных видов групп свидетельствует о высокой реакционной способности ЛС.

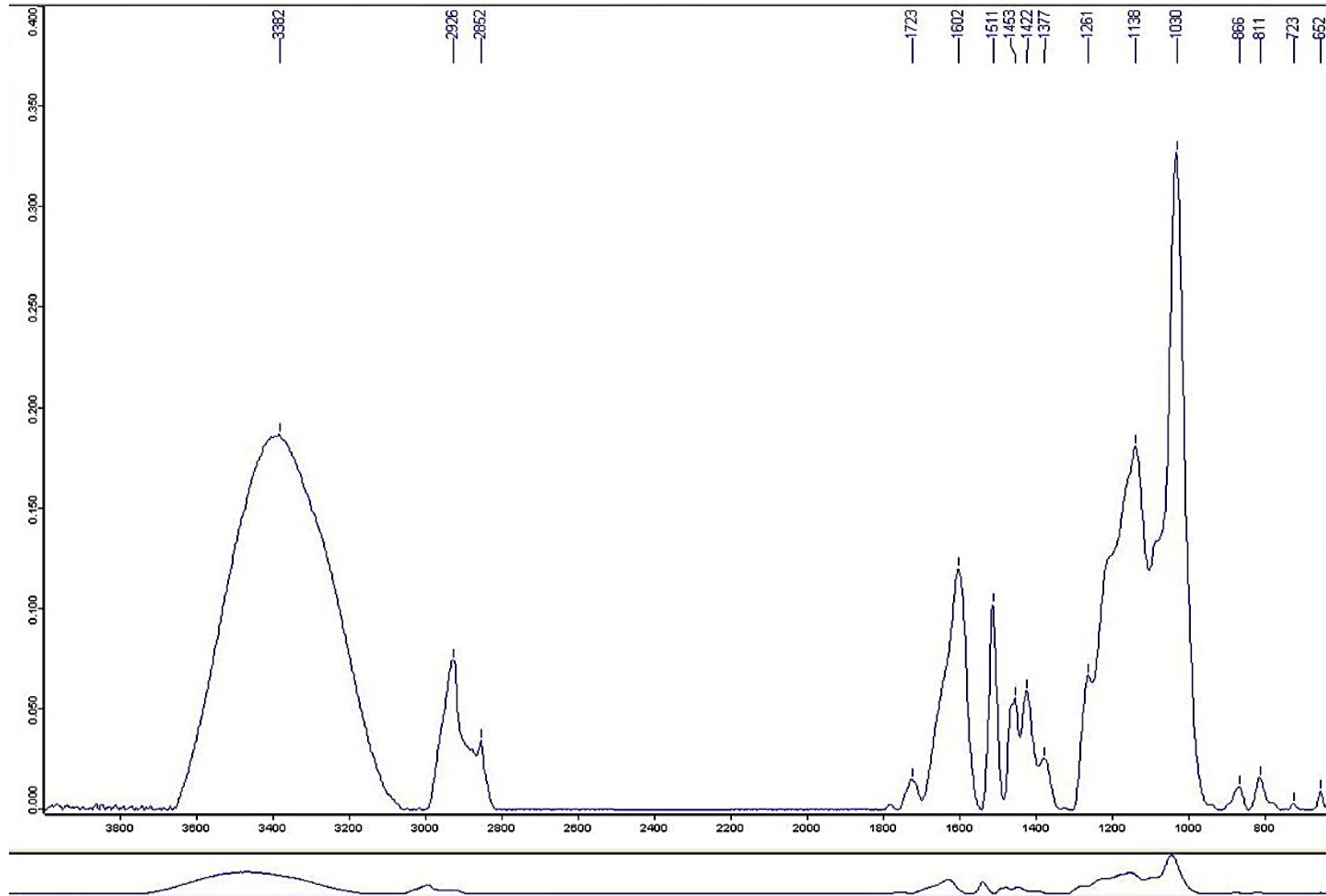


Рисунок 2.2 – ИК-спектрограмма лигносульфонатов

Таблица 2.6 – Основные выявленные структурные фрагменты и соответствующие им валентные и деформационные колебания связей

| Структурные фрагменты                 | Волновое число, см <sup>-1</sup> | Тип колебаний | Интенсивность поглощения |
|---------------------------------------|----------------------------------|---------------|--------------------------|
| Свободные ОН-группы                   | 3382                             | $\nu$         | сильная                  |
|                                       | 1422, 1377                       | $\delta$      | сильная                  |
| С-Н-связи                             | 2926, 2852                       | $\nu$         | сильная                  |
| Фенолы                                | 1453                             | $\nu$         | сильная                  |
| Ароматическое кольцо                  | 1602, 1511                       | $\nu$         | сильная                  |
| Метоксильные группы -OCH <sub>3</sub> | 1138                             | $\delta$      | сильная                  |
| Сульфо-группы -R-SO <sub>3</sub> H    | 1030                             | $\nu$         | сильная                  |
|                                       | 866, 811                         | $\delta$      | средняя                  |
|                                       | 723, 652                         | $\delta$      | средняя                  |

Для определения термостабильности ЛС и возможности применения их в производстве строительных материалов был проведён термический анализ образцов (термогравиметрия и дифференциально-сканирующая спектроскопия) в воздушной среде. Полученная термограмма представлена на рисунке 2.3.

Анализ результатов показал, что ЛС достаточно стабильны в интервале температур 20-150°C, потеря массы составляет менее 5%. Процессы окислительной деструкции образцов характеризуются двумя экзо-пиками. Первый пик (T=343,2°C) может быть связан с окислением низкомолекулярных редуцирующих веществ, второй пик (T=492,9°C) характеризует температуру воспламенения и горения ЛС. Общая потеря массы при температуре 700°C составляет 78%, зольный остаток – 22%.

Сравнение температур воспламенения ЛС с другими полимерными материалами, применяемыми в производстве строительных материалов (фенолформальдегидные смолы – 450°C, карбамидформальдегидные смолы – 395°C, эпоксидные смолы – 570°C, полипропилен – 350°C, древесные опилки – 275°C), показало возможность их использования.



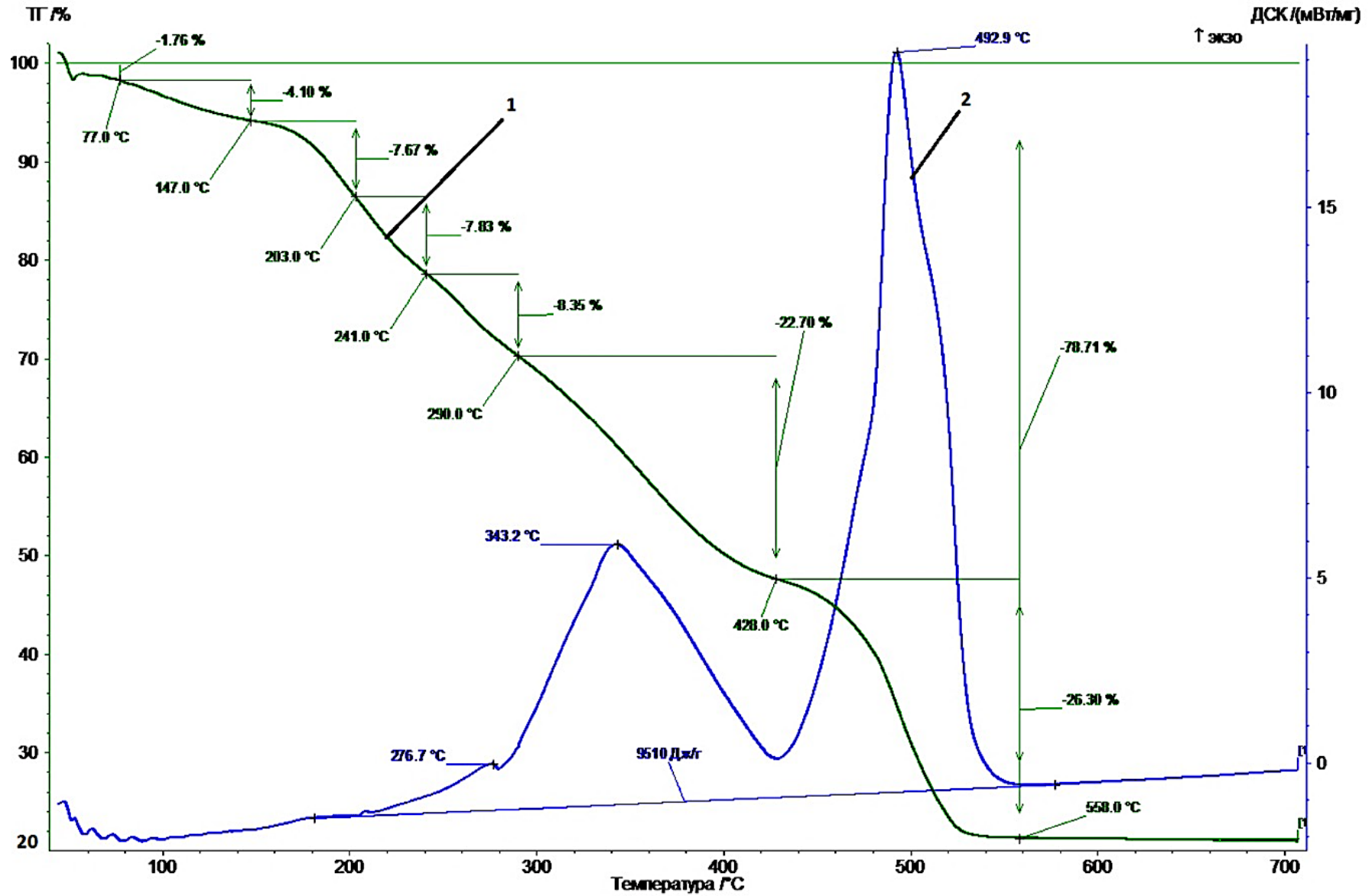


Рисунок 2.3 – Кривые ДСК и ТГ при термической деструкции лигносульфонатов: 1 – потеря массы, %; 2 – ДСК, мВт/мг

### ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ ПРИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ

Анализ химического состава образующихся сульфитных щелоков показал, что основным компонентом отработанных растворов являются трудноокисляемые лигносульфонаты, которые практически не подвергаются биологической деструкции, и сброс сульфитных щелоков и высококонцентрированных лигнинсодержащих сточных вод (промывные воды дефибратора) на очистные сооружения предприятия приводит к нарушению их работы, значительному снижению эффективности очистки сточных вод и загрязнению объектов гидросферы. Это обстоятельство приводит к необходимости поиска новых способов обезвреживания и переработки сульфитных щелоков.

Одним из способов является повышение биодоступности лигносульфонатов и щелоков. Косвенным критерием повышения биодоступности может служить соотношение БПК<sub>5</sub>/ХПК. Известно, что значение этого показателя свидетельствует о возможности очистки сточных вод биохимическим методом и, соответственно, о наличии в стоках биорезистентных примесей. Если соотношение БПК<sub>5</sub>/ХПК составляет менее 0,4, то очистка стоков биохимическими методами не рекомендуется и необходима предварительная обработка сточных вод физико-химическими методами.

Одним из способов решения проблемы снижения экологической нагрузки целлюлозно-бумажных предприятий на объекты гидросферы является повышение биодоступности сульфитных щелоков в результате их частичной деструкции окислительными реагентами, сопровождающейся повышением значения соотношения БПК<sub>5</sub>/ХПК, и с последующей их очисткой на биологических очистных сооружениях.

### **3.1 Теоретические аспекты процессов окислительной деструкции ароматических соединений с использованием реактива Фентона и озона**

В настоящее время в практику очистки сточных вод широко внедряются методы озонирования и окислительной деструкции с использованием реактива Фентона.

Озон является одним из наиболее сильных окисляющих реагентов (окислительный потенциал озона 2,07 В), что позволяет использовать его для очистки сточных вод и деструкции концентрированных растворов, содержащих трудноокисляемые органические соединения.

Исследованию процессов озонирования посвящено целый ряд публикаций и монографий [99, 100, 101]. Установлено, что окислительная способность озона обусловлена не только его высоким редокс-потенциалом, но и образованием при растворении в воде активных гидроксильных радикалов и пероксидных соединений, также обладающих окислительной способностью.

Известно, что озон способен окислять ароматические и высокомолекулярные соединения, структурное звено которых содержит ароматическое кольцо, разрывая их цепи и снижая молярную массу соединений, что приводит к увеличению их биоокислительной способности. Продуктами полной окислительной деструкции этих соединений являются карбоновые кислоты, в том числе, щавелевая и муравьиная [47, 100].

В работе [101] исследованы механизмы озонирования лигнинсодержащих соединений с использованием методов физико-химического анализа (ИКС, УФ-спектроскопия, гель-хроматография). Установлено, что процесс окислительной деструкции лигнина сопровождается формированием на поверхности матрицы фенольных, карбоксильных и карбонильных групп. Степень деструкции ароматической структуры зависит от дозы озона и рН среды.

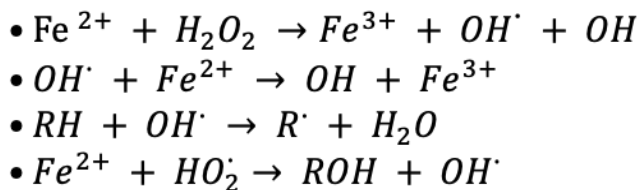
Проведённый анализ научно-технической информации по применению озона для очистки лигнинсодержащих сточных вод, представленный в первой главе, показал, что эффективность его применения зависит от ряда факторов: рН, присутствия пероксида водорода, дозы озона. Видимо, поэтому исследователями

были получены различные результаты по эффективности очистки сточных вод ЦБП.

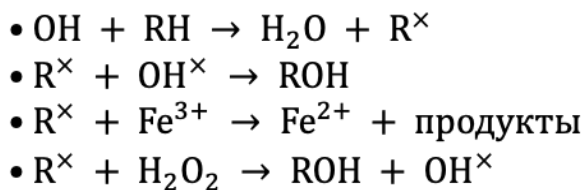
В этой связи необходимо проведение исследований по окислительной деструкции щелоков и выявления основных факторов, влияющих на эффективность процессов озонирования.

Для очистки сточных вод ЦБП в настоящее время используется и реактив Фентона. Реактив Фентона представляет собой окислительную систему, состоящую из пероксида водорода и ионов железа (II), в присутствии которого протекают процессы образования активных частиц и их взаимодействие с растворёнными в воде загрязняющими веществами.

Механизм взаимодействия реактива Фентона с загрязняющими веществами может быть представлен следующими реакциями [102]:



Процесс Фентона сопровождается образованием гидроксильных радикалов с окислительным потенциалом 2,8 В [103], способные окислять при комнатной температуре такие устойчивые соединения, как хлорфенолы, красители и др. Схема окисления гидроксильных радикалов в процессе Фентона:



Эффективность проведения окислительной деструкции с использованием реактива Фентона зависит от ряда факторов: температура процесса, pH среды, массовое и/или молярное соотношение пероксида водорода и ионов железа (II).

В работах [104, 105] показано, что для более эффективного окисления органических соединений (фенол и хлорорганических соединений) процесс должен протекать в кислой среде при pH 3-4 ед. pH. При таком значении pH в процессе окисления происходит разложение пероксида водорода с образованием активных

радикалов в растворе, которые усиливают каталитическую активность ионов водорода. Максимальная каталитическая активность раствора достигается при рН значении рН равной 2,8-3,0 ед. рН, после чего её эффективность снижается в результате осаждения гидроксида  $\text{Fe}^{3+}$  и разложения пероксида водорода с образованием  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Следует отметить, что подъём температуры в процессе окисления может привести к увеличению скорости разложения пероксида водорода, т.е. он не успевает вступить в реакцию с ионами железа, поэтому оптимальной температурой процесса является 22-24 °С.

Время, необходимое для окисления простых фенолов в процессе окислительной обработки реактивом Фентона, обычно составляет 30-60 минут. Для окисления более сложных высокомолекулярных соединений реакция может занять несколько часов, поэтому для эффективного окисления авторы работ [106] рекомендуют добавлять реагенты поэтапно.

Проведение процесса Фентона позволяет удалить до 80% сложных органических соединений сточных вод, в результате чего возможно дальнейшая обработка, например, биологическая.

В работах [107, 108, 109] показана возможность применения реактива Фентона для очистки сточных вод ЦБП. Однако недостаточно изучены факторы, влияющие на эффективность очистки стоков.

Проведённый анализ научно-технической литературы отсутствие информации о способах повышения биодоступности щелоков с целью дальнейшей их очистки на биологических очистных сооружениях.

Для решения этой проблемы были проведены исследования по частичной деструкции щелоков с использованием наиболее сильных окислителей - озона и реактива Фентона.

### **3.2 Экспериментальные исследование озонирования сульфитных щелоков**

В работе исследовалась возможность применения метода озонирования для деструкции сульфитных щелоков с целью повышения их биодоступности и дальнейшей очистке на биологических очистных сооружениях.

При проведении озонирования исходного щёлока наблюдалось высокое пенообразование, что можно объяснить высокой поверхностной активностью лигносульфонатов. Этот факт привел к необходимости разбавления щелоков.

В дальнейших исследованиях по озонированию растворов, содержащих лигносульфонаты, использовали щелока, предварительно разбавленные производственными сточными водами в соотношениях 1:10.

*Условия проведения процесса озонирования:*

объём исследуемого раствора – 250 мл;  
температура процесса – 18 – 20<sup>0</sup>С;  
концентрация подаваемого озона – 12– 42 мг/дм<sup>3</sup>;  
расход озono-кислородной смеси – 0,1 л/мин.

При проведении эксперимента концентрацию озона определяли на входе и выходе из контактного аппарата.

Исследовано влияние дозы поглощенного озона, времени контакта исследуемой пробы с озono-кислородной смесью и показателя рН на степень очистки сульфитных щелоков по показателям цветность, ХПК, БПК<sub>5</sub> и БПК<sub>5</sub>/ХПК. Доза озона варьировалась от 20 до 1000 мг/л, рН процесса изменяли от 2 до 12 ед. рН. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.1.

Полученные результаты показали, что при воздействии высокими дозами озона 102,5 – 980 мг/дм<sup>3</sup> значительно снижается цветность обрабатываемых растворов, что свидетельствует о деструкции лигносульфонатов в результате разрыва цепей с образованием неокрашенных олигомеров.

При обработке растворов небольшими дозами озона (20,5 мг/дм<sup>3</sup>) происходит увеличение значения ХПК. Данный факт позволил предположить, что при малых дозах озона окисляются только окрашивающие примеси щёлока с образованием большого количества низкомолекулярных соединений, которые более полно окисляются бихроматом, что и приводит к повышению ХПК раствора.

Таблица 3.1 – Результаты исследования влияния дозы озона на эффективность деструкции сульфитных щелоков

| №                                       | Время<br>контакта,<br>мин | С <sub>О<sub>3</sub></sub> ВХОД,<br>мг/дм <sup>3</sup> | С <sub>О<sub>3</sub></sub> ВЫХОД,<br>мг/дм <sup>3</sup> | α, %         | Доза<br>погл. О <sub>3</sub> ,<br>мг/дм <sup>3</sup> | Показатели очищенных |  |  | Соотношение<br>БПК <sub>5</sub> /ХПК |
|---|---------------------------|--|---|--------------|--|----------------------|--|--|--------------------------------------|
|   |                           |  |   |              |  | Цветность,<br>Ц°     | ХПК,<br>мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> | БПК <sub>5</sub> ,<br>мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> |                                      |
| <b>Щёлок, рН=5,1</b>                    |                           |  |   |              |  |                      |  |  |                                      |
| 0                                       | 0                         | 0  | 0   | 0            | 0  | 2500                 | 100800±5000                                | 7570±380   | 0,075                                |
| 1                                       | 20                        | 12,8   | 0   | 100          | 102,5  | 1000                 | 63 880 ±3200                               | 4731±240   | 0,074                                |
| <b>Разбавление щелоков 1:10, рН=5,8</b> |                           |  |   |              |  |                      |  |  |                                      |
| 0                                       | 0                         | 0  | 0   | 0            | 0  | 1000                 | 10 000±500                                 | 750±40   | 0,069                                |
| 1                                       | 4                         | 12,8   | 0   | 100          | 20,5   | 700                  | 11 424±570                                 | 890±45   | 0,056                                |
| 2                                       | 8                         | 12,8   | 0   | 100          | 41,5   | 600                  | 7050±350                                   | 1050±50  | 0,15                                 |
| 3                                       | 12                        | 12,8   | 0   | 100          | 61,5   | 500                  | 6720±340                                   | 1100±55  | 0,067                                |
| 4                                       | 20                        | 12,8   | 0   | 100          | 102,5  | 400                  | 6050±300                                   | 1120±55  | 0,067                                |
| <b>6</b>                                | <b>60</b>                 | <b>41,1</b>  | <b>4,6</b>  | <b>97,46</b> | <b>977,7</b>   | <b>300</b>           | <b>760±38</b>                              | <b>280±15</b>  | <b>0,4</b>                           |
| <b>Разбавление щелоков 1:10, рН=2</b>   |                           |  |   |              |  |                      |  |  |                                      |
| 6                                       | 30                        | 23,8   | 0   | 100          | 285  | 200                  | 5040±250                                   | 340,6±17   | 0,068                                |
| <b>Разбавление щелоков 1:10, рН=12</b>  |                           |  |   |              |  |                      |  |  |                                      |
| 7                                       | 20                        | 13,5   | 0   | 100          | 108,0  | 300                  | 4400±220                                   | 297,35±15  | 0,067                                |
| 8                                       | 30                        | 23,4   | 0   | 100          | 280,8  | 100                  | 3360±170                                   | 227,07±10  | 0,067                                |

\* α, % - степень поглощения озона

При более высоких дозах озона (977,7 мг/л) происходит деструкция трудноокисляемых высокомолекулярных соединений с образованием промежуточных продуктов, вследствие чего происходит снижение цветности щелоков и значений ХПК.

Проведённые исследования показали, что на степень очистки сульфитных щелоков по показателям цветность и ХПК большое влияние оказывают дозы озона. Наиболее эффективно применение метода озонирования при дозах озона 102,5 – 977,7 мг/дм<sup>3</sup>, при этом степень очистки по показателю ХПК составляет 94-99% в зависимости от исходного значения и цветности на 45-97%.

Известно, что соотношение БПК<sub>5</sub>/ХПК является показателем биоразлагаемости образующихся продуктов при окислительной обработке сточных вод. В работе исследовано влияние метода озонирования на биоразлагаемость продуктов разложения лигносульфонатов путём определения соотношения БПК<sub>5</sub>/ХПК до и после озонирования. Увеличение соотношения БПК<sub>5</sub>/ХПК после озонирования свидетельствуют об увеличении доли образующихся продуктов, поддающихся биоразложению.

На основании полученных результатов видно, что снижение ХПК после озонирования растворов при низких дозах озона (41,5-102,5 мг/дм<sup>3</sup>) незначительно 0,8-1,6 %, что объясняется разрушением лигносульфонатов с образованием фенолов. Повышение дозы озона (102,5-280 мг/дм<sup>3</sup>) приводит к снижению ХПК с 1,5 до 3,0 %, что говорит о разрушении фенолов с образованием простых кислот.

При высоких дозах озона (977,7 мг/дм<sup>3</sup>) соотношение БПК<sub>5</sub>/ХПК увеличивается с 0,07 до 0,4, что свидетельствует о деструкции лигносульфонатов и позволяет применить биологические методы очистки.

Известно, что на процесс озонирования значительное влияние оказывает величина рН среды. В работе было исследовано влияние величины рН при озонировании исследуемых растворов щелоков на эффективность снижения величины ХПК. Исследования проводили с использованием щелоков, разбавленных в соотношении 1:10, при следующих величинах рН среды: 2,0; 5,8



(рН необработанного щелока) и 12,0, при этом доза озона составляла – 280 мг/дм<sup>3</sup>. Результаты исследований представлены на рисунке 3.1.

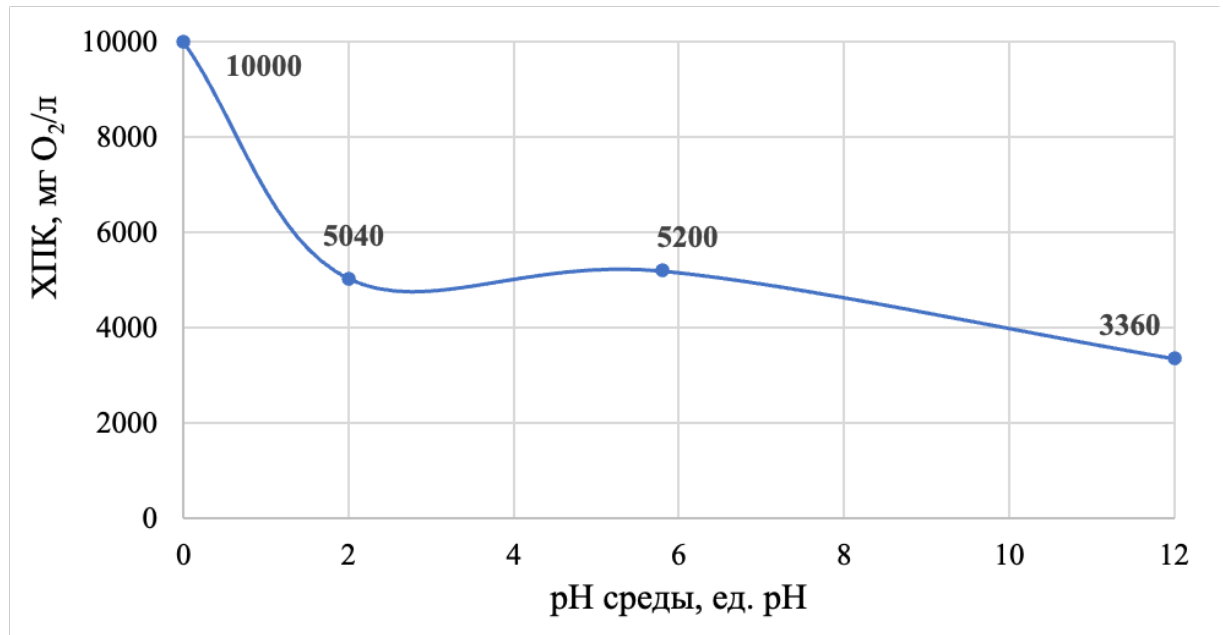


Рисунок 3.1 – Результаты исследования влияния величины рН на эффективность деструкции исследуемых щелоков

Установлено, что наиболее эффективно процесс протекает в щелочной среде. Снижения ХПК при рН 12 ед. рН составляет 66,4%, а при рН 2 ед. рН – 49,6%. При обработке растворов при рН 5,8 ед. рН и дозе озона 280 мг/дм<sup>3</sup> остаточная величина ХПК составляет 5200 мг/дм<sup>3</sup>, а при величине рН 12 ед. рН – 3360 мг/дм<sup>3</sup>. При озонировании рН снижается до 9,5-10 ед. рН.

Анализ полученных результатов по изменению величины соотношения БПК<sub>5</sub>/ХПК показал, что при малых дозах озона, оно практически не изменяется, и происходит пропорциональное снижение как величин ХПК, так и БПК<sub>5</sub>. Можно полагать, что при малых дозах озона происходит окисление легкоокисляемых соединений щелоков – сахара, гемицеллюлозы. При дозе озона 977 мг/л наблюдается существенное повышение этого соотношения с 0,69 до 0,4, что может свидетельствовать о деструкции структуры ЛС с образованием более биодоступных соединений.

Проведённые исследования показали принципиальную возможность применения метода озонирования для частичной деструкции сульфитных щелоков. Для снижения энергетических затрат целесообразно разбавлять щелока в 10 раз и

проводить озонирование небольшими дозами озона (100-200 мг/дм<sup>3</sup>) для снижения ХПК до 3000-6000 мг/дм<sup>3</sup>, а затем подавать сточные воды на общезаводские БОС. Более подробно результаты исследований изложены в работе [143].

### 3.3 Исследование процессов деструкции сульфитных щелоков с использованием реактива Фентона

Реактив Фентона представляет собой раствор, содержащий пероксид водорода и ионы железа (II) в определенном мольном соотношении в слабокислой среде. Наиболее эффективно процесс окислительной обработки реактивом Фентона протекает при молярном соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 1 : 2,5$  (1 : 3) или массовом соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 1 : 4,1$  (1 : 4,9). На эффективность процесса деструкции органических соединений оказывают влияние дозы пероксида водорода и ионов железа в обрабатываемом растворе.

#### *Условия проведения процесса*

Для исследования процессов окислительной обработки сульфитных щелоков реактивом Фентона щелока разбавляли в объёмном соотношении 1:5 и 1:10 производственными сточными водами цеха производства целлюлозы (сточные воды после дефибратора). Процесс проводили в статическом режиме при комнатной температуре. В пробу исследуемых образцов вводили реагенты реактива Фентона в заданном соотношении при перемешивании, время контакта пробы с реактивом составляло 1-3 часа. Объём исследуемого раствора – 100 см<sup>3</sup>.

|  |  |
|--|--|
| рН раствора                                    | – 3,0-3,5 ед. рН;                                  |
| Доза $\text{H}_2\text{O}_2$                    | – 0,75-9,6 см <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup> по ТП; |
| Доза $\text{Fe}^{2+}$                          | – 0,2-1,0 г/дм <sup>3</sup> ;                      |
| ХПК раствора 1 (разбавление 1:10)              | – 10 000±100 мг $\text{O}_2$ /дм <sup>3</sup> ;    |
| БПК <sub>5</sub> раствора 1 (разбавление 1:10) | – 757 мг $\text{O}_2$ /дм <sup>3</sup> ;           |
| ХПК раствора 2 (разбавление 1:5)               | – 20 000 ± 200 мг $\text{O}_2$ /дм <sup>3</sup> ;  |
| БПК <sub>5</sub> раствора 2 (разбавление 1:10) | – 1575 мг $\text{O}_2$ /дм <sup>3</sup> .          |

Исследуемые растворы щелоков характеризуются высокими значениями показателя ХПК. Соотношение БПК<sub>5</sub>/ХПК составляет 0,075, что свидетельствует о высоком содержании в щелоках биорезистентных примесей.

При проведении экспериментов исследовалось влияние доз реагентов на эффективность деструкции сульфитных щелоков. Контролировали процесс очистки по величине ХПК и БПК<sub>5</sub>.

Влияние дозы реагентов на эффективность окислительной деструкции сульфитных щелоков в процессе окислительной деструкции реактивом Фентона представлены в таблице 3.2.

Результаты исследований показали, что для эффективного окисления раствора с исходным значением ХПК 10 000 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> (разбавление 1:10) оптимальная доза пероксида водорода составляет 1,2 г/дм<sup>3</sup> (3,0 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> 38% пероксида водорода) на 1 дм<sup>3</sup> обрабатываемого раствора, а доза Fe<sup>2+</sup> составляет 0,2 г/дм<sup>3</sup>.

При такой концентрации и массовом соотношении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> равном 6 наблюдается наиболее высокая степень деструкции лигносульфонатов и снижение величины ХПК обрабатываемого раствора. Увеличение концентрации не приводит к значительному снижению ХПК раствора, а также наблюдается снижение скорости процесса.

Оптимальная концентрация пероксида водорода, необходимая для эффективной деструкции раствора с разбавлением 1:5 (исходное значение ХПК 20 000 мг/дм<sup>3</sup>), составляет 1,2 г/дм<sup>3</sup> или 3,0 см<sup>3</sup> товарного продукта (38% пероксида водорода) на 1 дм<sup>3</sup> обрабатываемого раствора.

Следует отметить, что при обработке раствора с разбавлением 1:5 скорость процесса была несколько ниже по сравнению с вышеописанным. Оптимальное время обработки - не менее 60 мин. Установлено, что процесс эффективен при массовом соотношении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> равном 3.

Проведённые исследования позволили установить возможность применения реактива Фентона для окислительной деструкции высококонцентрированных сточных вод, содержащих лигносульфонаты.

Таблица 3.2 – Влияние дозы реагентов на эффективность окислительной деструкции сульфитных щелоков в процессе окислительной деструкции реактивом Фентона

| Вариант                         | Доза реагента, г/дм <sup>3</sup> |                  | Доза реагента                                   |  | Массовое соотношение H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> | ХПК, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> | БПК <sub>5</sub> , мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> | БПК <sub>5</sub> /ХПК | Э, %        |
|---------------------------------|----------------------------------|------------------|---|--|--|---|---|-----------------------|-------------|
|                                 | ЖК*                              | Fe <sup>2+</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> г/дм <sup>3</sup> | см <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup> по ТП** |  |   |   |                       |             |
| <b>Разбавление щелоков 1:10</b> |                                  |                  |   |  |  |   |   |                       |             |
| Вариант 1                       | 5,0                              | 1,0              | 2,0   | 5,0                                      | 2,0  | 3360±170                                | 1243,2±62   | 0,37                  | 66,4        |
| Вариант 2                       | <b>1,0</b>                       | <b>0,2</b>       | <b>1,2</b>                                      | <b>3,0</b>                               | <b>6,0</b>   | <b>2690±135</b>                         | <b>1210,5±60</b>                                      | <b>0,45</b>           | <b>73,0</b> |
| Вариант 3                       | 2,5                              | 0,5              | 1,0   | 2,5                                      | 2,0  | 3700±180                                | 1036±50   | 0,28                  | 63,0        |
| <b>Разбавление щелоков 1:5</b>  |                                  |                  |   |  |  |   |   |                       |             |
| Вариант 4                       | 5,0                              | 1,0              | 4,0   | 9,6                                      | 4,0  | 3190±160                                | 1435,5±70   | 0,45                  | 84          |
| Вариант 5                       | <b>2,0</b>                       | <b>0,4</b>       | <b>1,2</b>                                      | <b>3,0</b>                               | <b>3,0</b>   | <b>3733±186</b>                         | <b>1680±85</b>  | <b>0,45</b>           | <b>79</b>   |

\*ЖК – железный купорос

\*\*ТП – товарный продукт – 38% раствор пероксида водорода

\*\*\*Э,% - эффективность очистки

При проведении окислительной обработки исследуемых растворов установлено повышение БПК<sub>5</sub> обработанных растворов. Отношение БПК<sub>5</sub>/ХПК увеличилось с 0,075 до 0,45, что позволяет полагать о значительном снижении биорезистентности лигносульфонатов и возможности их очистки на биологических очистных сооружениях. Результаты исследований процессов очистки концентрированных лигнинсодержащих сточных вод с использованием реактива Фентона представлены в работе [145].

Для подтверждения факта повышения биодоступности обработанных растворов, снижения содержания в них биорезистентных примесей были проведены исследования по их биохимической очистке в лабораторном аэротенке с использованием активного ила, отобранного на очистных сооружениях предприятия. Длительность обработки составляла 10 часов, доза ила 2,0 г/л. Исследования проводили при разбавлении обработанного щелока сточной водой в соотношении 1:5 (раствор 1). Для сравнения эффективности очистки использовался также модельный раствор, содержащий необработанные щелока и сточную воду в соотношении 1:50 (раствор 2).

Длительность обработки в модельном аэротенке составляла 10 часов, контролировали процесс по изменению величины ХПК модельных растворов. Полученные следующие результаты представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Изменение величины ХПК модельных растворов

| Модельный раствор | ХПК до очистки, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> | ХПК после очистки, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> |
|-------------------|--|---|
| 1                 | 2400±120   | 95±5  |
| 2                 | 2200±110   | 1100±5  |

Проведённые эксперименты показали, что использование предварительной реагентной обработки щелоков позволило значительно повысить эффективность очистки сточных вод на 91%. Несмотря на равные значения показателя ХПК в исходных сточных водах, ХПК после очистки значительно ниже, что объясняется снижением содержания в воде трудноокисляемых примесей.

### Выводы по 3 главе

1. Проведённые исследования позволили разработать способ снижения экологической нагрузки сульфитных щелоков на водные объекты окружающей среды путём повышения их биодоступности в процессе окислительной деструкции реактивом Фентона или озоном с последующей очисткой на биологических очистных сооружениях, что подтверждается значительным снижением показателя ХПК с 100800 мг  $O_2/дм^3$  до 760 мг  $O_2/дм^3$ .

2. Установлена возможность применения метода озонирования сульфитных щелоков. Определены оптимальные условия проведения процесса с учётом экономической и технологической эффективности метода: разбавление щелоков производственными сточными водами в объёмном соотношении 1:10, рН 12,5 ед. рН, доза озона 100-200 мл/дм<sup>3</sup>. Эффективность очистки при выбранных условиях составляет 94-97 %.

3. Обоснована возможность повышения биодоступности сульфитных щелоков с применением окислительного реагента – реактива Фентона. Установлены закономерности и химизм процессов деструкции сульфитных щелоков в результате окислительной обработки реактивом Фентона. Показано, что при взаимодействии реактива Фентона при оптимальных условиях (доза  $H_2O_2$  1,2 г/дм<sup>3</sup>; доза  $Fe^{2+}$  0,4 мг/дм<sup>3</sup>; разбавление щелоков 1:5) показатель ХПК снижается с 20 000 мг $O_2/дм^3$  до 4 200 мг $O_2/дм^3$ . При выбранных условиях эффективность очистки концентрированных растворов по ХПК составляет 79%.

## **ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **4.1 Исследование закономерностей получения композиционных строительных материалов на основе порошкообразных лигносульфонатов и эпоксидной смолы**

#### **4.1.1 Обоснование выбора связующего для получения композиционных материалов на основе порошкообразных лигносульфонатов**

Композиционный материал представляет собой смесь, состоящую из двух и более компонентов с различными физическими и химическими свойствами. К таким материалам относятся древесностружечные и древесноволокнистые плиты (ДСП, ДВП), которые находят широкое применение в мебельной промышленности, строительстве и других областях народного хозяйства из-за их стабильных физико-механических свойств и возможности использования в качестве наполнителя отходов лесопиления [110, 111].

Следует отметить, что при получении ДСП чаще всего используют фенолформальдегидные и карбамидформальдегидные смолы. Известно, что процесс эксплуатации материалов на основе этих смол сопровождается эмиссиями фенола и формальдегида в объекты окружающей среды [112], при этом физико-механические показатели таких материалов недостаточно высокие. В связи с этим, необходима разработка способов получения композиционных строительных материалов с использованием более экологически безопасного связующего.

В настоящее время в практику производства композиционных строительных материалов широко вовлекаются эпоксидные смолы, которые в отверждённом состоянии нетоксичны, обладают высокими эксплуатационными характеристиками, химической стойкостью и долговечностью [113, 114].

В работах [115, 116, 117] показано получение композиционных материалов из техногенных, сельскохозяйственных и органических отходов с использованием в качестве связующего эпоксидной смолы.

Эпоксидная смола представляет собой химическое соединение, содержащее два или более эпоксидных мономеров, имеющий плотную структуру кольца С-О-С (рисунок 4.1). Во время полимеризации отвердитель открывает кольца С-О-С, и связи перестраиваются, чтобы объединить мономеры в трехмерную сеть.

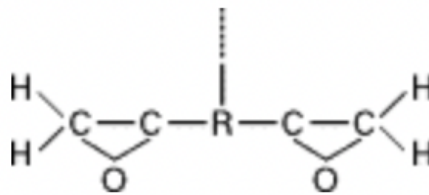


Рисунок 4.1 – Структура эпоксидного мономера

Эпоксидная смола характеризуется высокой реакционной способностью и может полимеризоваться широким спектром отверждающих реагентов, способствующих образованию трехмерной сетчатой структуры между макромолекулами эпоксидной смолы, благодаря чему эпоксидная смола приобретает необходимые эксплуатационные характеристики.

Отвердители эпоксидной смолы подразделяются на сшивающие, отверждающее действие которых происходит с образованием новых межмолекулярных эфирных связей, и катализаторы, под действием которых протекает реакция полимеризации с раскрытием эпоксидных связей и образованием трёхмерной сетчатой структуры [118, 119].

Катализаторами процесса отверждения эпоксидной смолы являются третичные амины, кислоты Льюиса, комплексы  $\text{BF}_3$ , которые путём ионной полимеризацией ускоряют получение полиэфирных структур.

Распространёнными отвердителями в промышленной практике являются алифатические и ароматические амины, а также карбоновые ангидриды. Эти отвердители реагируют непосредственно с группами эпоксидной смолы, таким образом, что процесс отверждения преобразует низкомолекулярную смолу в её



терморективную форму, представляющую собой трехмерную структуру (рисунок 4.2).

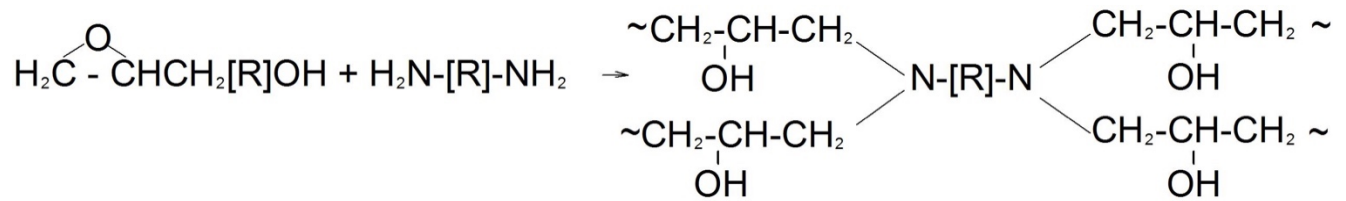
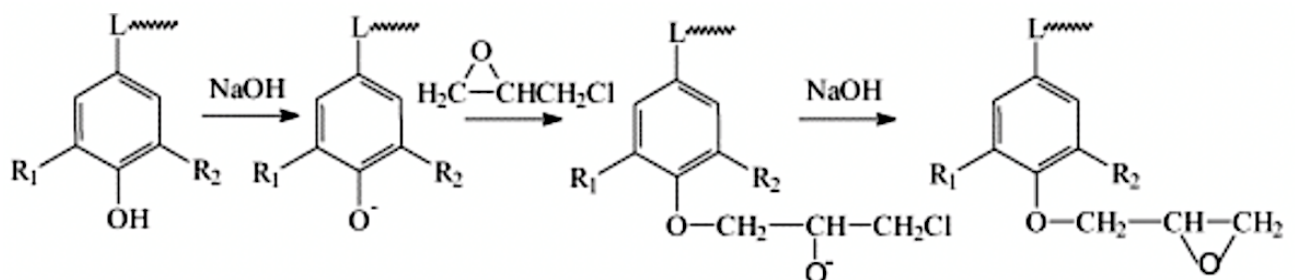


Рисунок 4.2 – Отверждение эпоксидной смолы в присутствии  
полиэтиленполиамина

Преимущество алифатического амина в том, что он может отверждать эпоксидные смолы при комнатной температуре. Другие аминовые отвердители требуют нагревания в процессе отверждения [120].

В работе в качестве отвердителя выбрали широко применяемый в промышленной практике полиэтиленполиамин (ПЭПА). Основными преимуществами ПЭПА является его невысокая стоимость и доступность [121,122]. Следует отметить, что ПЭПА обладает высокой токсичностью и относится к 2 классу опасности, что объясняется эмиссиями этилендиамина при отверждении эпоксидной смолы, который способен угнетать нервную систему, нарушать работу органов дыхания и вызывать язвенные дерматиты. Определение возможности замены или снижения содержания ПЭПА при отверждении ЭС позволит значительно повысить безопасность производства эпоксидных композиционных материалов.

В работах [123, 124] показано, что лигносульфонаты способны участвовать в реакциях эпоксидирования по следующей схеме:



В процессе эпоксидирования принимают участие фенольные группы, характерные для лигносульфонатов, что позволило полагать о возможности их использования в качестве отвердителя эпоксидных смол.

Кроме алифатических полиаминов в промышленной практике в качестве отвердителя эпоксидной смолы используются фенолы [125]. Этот факт также позволил полагать о возможности получения композиционных материалов на основе лигносульфонатов с использованием в качестве связующего эпоксидной смолы, при этом лигносульфонат может выполнять роль как отвердителя, так и наполнителя в составе композиции.

#### 4.1.2 Исследование возможности использования лигносульфоната в качестве отвердителя эпоксидной смолы

В работе исследован процесс отверждения эпоксидной смолы в присутствии ПЛС. Процесс отверждения контролировали по показателю поверхностной прочности полученных образцов, которую определяли в соответствии ГОСТ 22690-2015 на приборе ИПС-МГ4, позволяющим определить прочность поверхности при ударном воздействии, и по времени отверждения. Результаты исследований представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты исследования процесса отверждения эпоксидной смолы в присутствии ПЛС

| № | ЭС, гр | ПЭПА, % от массы ЭД-20 | ПЛС, % от массы ЭД | Время отверждения, час | Поверхностная прочность, МПа |
|---|--------|------------------------|--------------------|------------------------|------------------------------|
| 1 | 1000   | 10                     | 0                  | 24                     | 11,6±0,58                    |
| 2 | 1000   | 5                      | 5                  | 24                     | 11,6±0,58                    |
| 3 | 1000   | 3,33                   | 6,67               | 30                     | 10,9±0,55                    |
| 4 | 1000   | 2,5                    | 7,5                | 48                     | 9,0±0,45                     |
| 5 | 1000   | 2,0                    | 8,0                | 72                     | 8,3±0,41                     |
| 6 | 1000   | 1,7                    | 8,3                | 120                    | 7,7±0,39                     |
| 7 | 1000   | 0                      | 10                 | не отвердилось         | 0                            |

При уменьшении доли ПЭПА на 50 % время отверждения смолы соответствует стандартному (24 часа) и не наблюдается снижение поверхностной прочности материала. При замене ПЭПА на 66,7% ПЛС несколько увеличивается

время отверждения, и при этом поверхностная прочность образца снижается незначительно (на 6%).

Проведённые исследования показали возможность на 50-66,7% снизить содержание ПЭПА при отвержении композиций без потери физико-механических свойств полученных материалов, что подтверждает гипотезу о взаимодействии ЛС с ЭС.

Известно, что косвенным способом определения возможных взаимодействий между компонентами в сложных композициях является метод термического анализа [126]. Метод также позволяет определить термостабильность полученных образцов.

Для обоснования механизма полимеризации эпоксидной смолы лигносульфонатом и определения возможности взаимодействия ПЛС с эпоксидной смолой был проведён термический анализ следующих образцов:

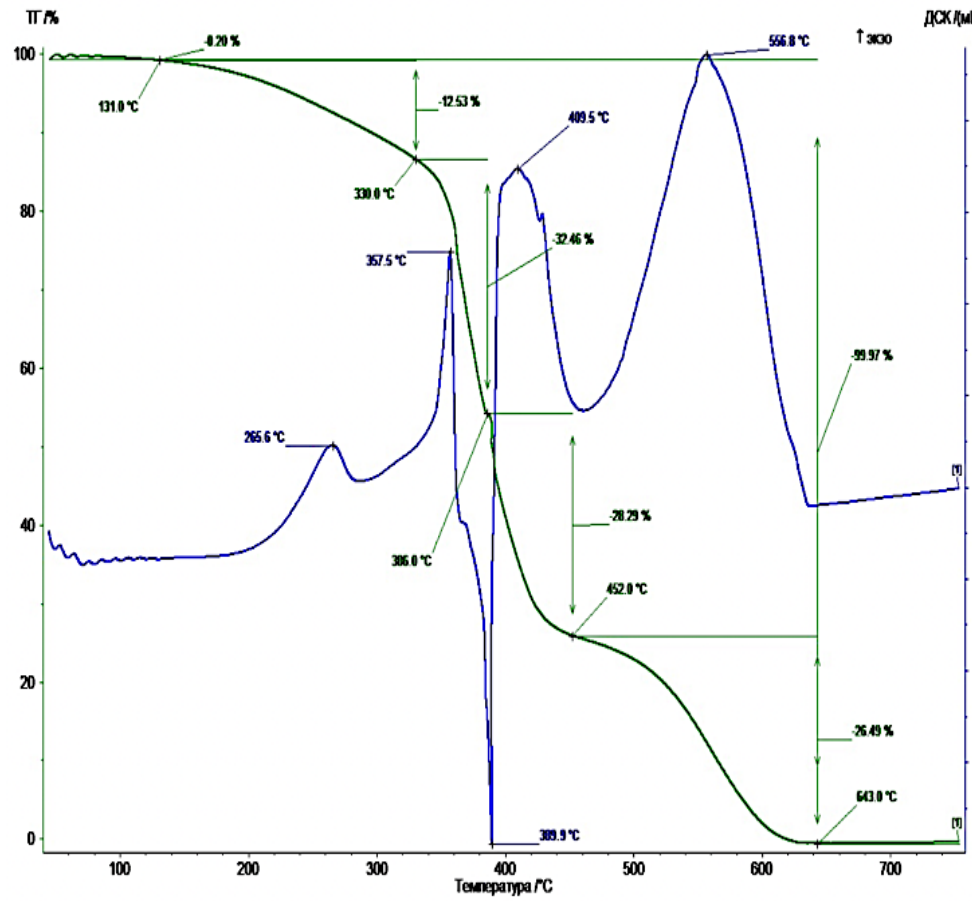
- эпоксидной смолы, отверждённой ПЭПА (образец 1),
- эпоксидной смолы, отверждённая в присутствии ПЛС (образец 2).

Исследования проводили на воздухе в интервале температур 25-700 °С, при скорости нагрева 10°С/мин на приборе NETZSCH Jupiter. В результате исследования установлены основные термоэффекты и убыль массы при их деструкции. Кривые ДСК и ТГ представлены на рисунке 4.3.

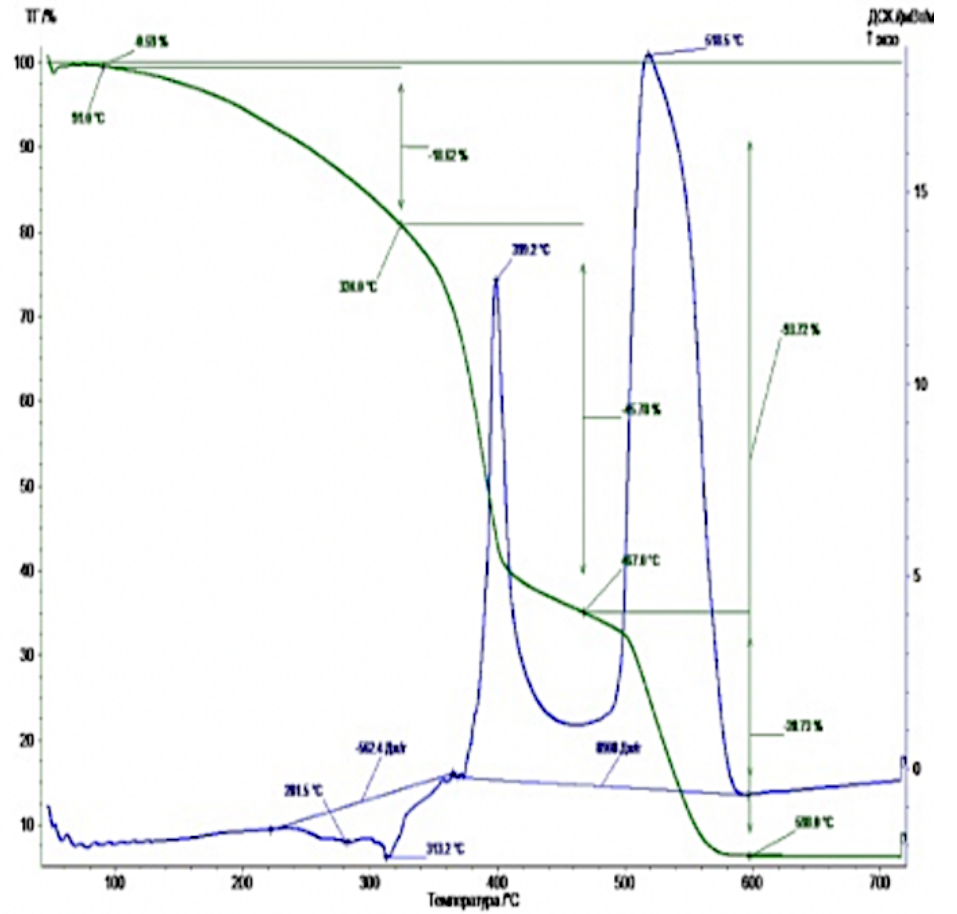
#### *Обсуждение результатов термического анализа образцов*

##### Образец 1 (эпоксидная смола, отверждённая ПЭПА)

Процесс термического окисления и разложения образца на воздухе начинается при температуре 131,8°С и в интервале температур 130-386°С сопровождается двумя ярко выраженными экзо-эффектами, характеризующими окисление компонентов композиции, первый экзопик наблюдается при температуре 265,6°С, второй – при  $T=357,5^{\circ}\text{C}$ , при этом потеря массы составляет 45%. При температуре 389,9°С наблюдается эндопик, который характеризует деструкцию компонентов, разрушение связей в композиции и затем происходит горение образца в области температур 500-650°С с экзопиками при температурах 439,5°С и 556,8°С. Общая потеря массы составляет 99,97%.



а)



б)

Рисунок 4.3 – Кривые ДСК и ТГ при термической деструкции образцов:

а) эпоксидная смола, отверждённая ПЭПА; б) эпоксидная смола, отверждённая в присутствии ПЛС

## Образец 2 (эпоксидная смола, отверждённая в присутствии ПЛС)

Процесс термического окисления и разложения образца на воздухе начинается при температуре 91°C, в интервале температур 300-320°C наблюдается эндопик (312,2°C), свидетельствующий о разрушении связей в композиции, дальнейшее нагревание образца сопровождается двумя экзо-эффектами при температуре 399,2°C и 518,5°C. Потеря массы в области температур 91-467°C составляет 64,99%, и в интервале температур 468-600°C – 28,73%. Общая потеря массы при температуре 600°C – 93,72%.

Сравнение кривых ДСК и термоэффектов исследуемых образцов показывает выраженные различия в процессах их термической деструкции, что косвенно доказывает возможность взаимодействия ПЛС с ЭС. На кривой ДСК образца 2 (ЭС, отверждённая в присутствии ПЛС) присутствует эндопик при  $T=313,2^{\circ}\text{C}$  (тепловой поток  $E = -562,4\text{Дж/г}$ ), не характерный для образца 1 – эпоксидной смолы, отверждённой в присутствии ПЭПА (рисунок а). Этот эндотермический эффект может быть связан с разрушением связей между ЭС и ПЛС. Значение потери массы образцов при фиксированных температурах представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Значение потери массы образцов при фиксированных температурах

| Образец   | Температура, °C |       |       |       |       |       |
|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|           | 100             | 200   | 330   | 400   | 450   | 600   |
| Образец 1 | 0               | 0,2   | 12,73 | 45,19 | 73,48 | 99,97 |
| Образец 2 | 0,51            | 2,1   | 18,72 | 46,78 | 65,5  | 93,72 |
| ПЛС       | 1,76            | 12,56 | 28,74 | 51,44 | 55,0  | 77,74 |

Как видно из представленных данных, введение ПЛС в состав композиции не оказывает значительного влияния на термостабильность ЭС. Можно отметить, что ЭС, отверждённая в присутствии ПЛС, более стабильна при температуре 450°C. Например, при температуре 450 °C потеря массы образца 1 составляет 73,48 %, а образца 2 (ЭС, отверждённая в присутствии ПЛС) – 65,5%.

На основании научно-технической информации и полученных результатов нами предложен возможный механизм отверждения ЭС в присутствии ПЛС, который представлен на рисунке 4.4.

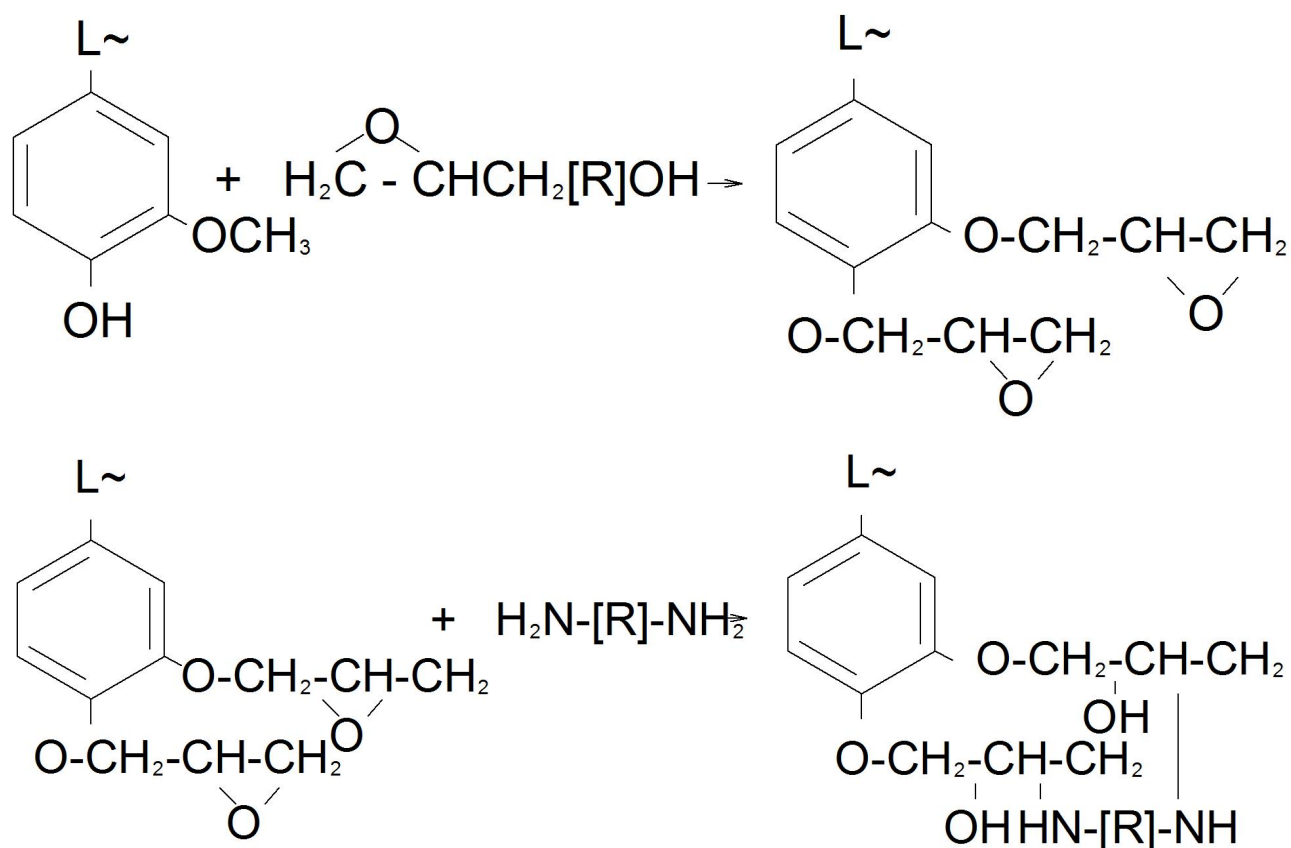


Рисунок 4.4 – Возможный механизм полимеризации эпоксидной смолы лигносульфонатом

Предполагается, что формирование сетчатой структуры происходит в результате взаимодействия эпоксидных групп с фенольными и метоксильными группами ЛС. В результате реакции полимеризации эпоксидной смолы формируется сшитый полимер, что обеспечивает высокую прочность и химическую стойкость полученных композитов.

Более подробно результаты по применению ПЛС в качестве отвердителя эпоксидной смолы представлены в работе [140].

### 4.1.3 Исследование физико-химических и механических свойств лигноэпоксидных композиций

При получении лигноэпоксидных композиций (ЛЭК) ПЛС выполняет роль дисперсного наполнителя и отвердителя. В работе исследовано влияние доли ПЛС в составе композиции на их физико-механические свойства. Состав полученных композиций представлен в таблице 4.3. Результаты исследования физико-механических свойств ЛЭК, представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.3 – Состав лигноэпоксидных композиций

| № | ПЛС, масс. % | ЭС, гр | ПЭПА, масс. % |
|---|--------------|--------|---------------|
| 1 | 0            | 1000   | 10            |
| 2 | 15           | 1000   | 4,25          |
| 3 | 20           | 1000   | 4,0           |
| 4 | 30           | 1000   | 3,5           |
| 5 | 40           | 1000   | 3,0           |
| 6 | 50           | 1000   | 2,5           |

Таблица 4.4 – Результаты исследования физико-механических свойств  
лигноэпоксидных композиций

| № | Доля ПЛС в составе композиции, масс. % | Водопоглощение, % | Прочность на сжатие, МПа | Прочность на изгиб, МПа |
|---|--|-------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 | 0                                      | 0,15              | 121,4                    | 93,7                    |
| 2 | 10                                     | 0,5               | 107,76                   | 68,2                    |
| 3 | 20                                     | 1,03              | 74,2                     | 49,83                   |
| 4 | 30                                     | 1,6               | 53,2                     | 33,66                   |
| 5 | 40                                     | 4,58              | 45,1                     | 28,95                   |
| 6 | 50                                     | 8,2               | 22,88                    | 9,8                     |

Результаты исследований показали, что физико-механические свойства ЛЭК напрямую зависят от доли ПЛС в составе композиции. С увеличением доли ПЛС происходит снижение физико-механических свойств полученных композиций.

Наиболее резкое снижение показателя водопоглощения наблюдается при содержании ПЛС более 40%.

Полученные лигноэпоксидные композиционные материалы могут быть альтернативной заменой древесностружечным плитам, полученным на основе фенолформальдегидных и карбамидформальдегидных смол. Для этого полученный материал должен соответствовать требованиям ГОСТ 10632-2014.

Определение оптимального состава полученных композиций было проведено в соответствии с установленными пределами промышленных образцов древесностружечных плит первого сорта марки П-А. Результаты исследования представлены на рисунке 4.5, полученные образцы лигноэпоксидных композиционных материалов – на рисунке 4.6.

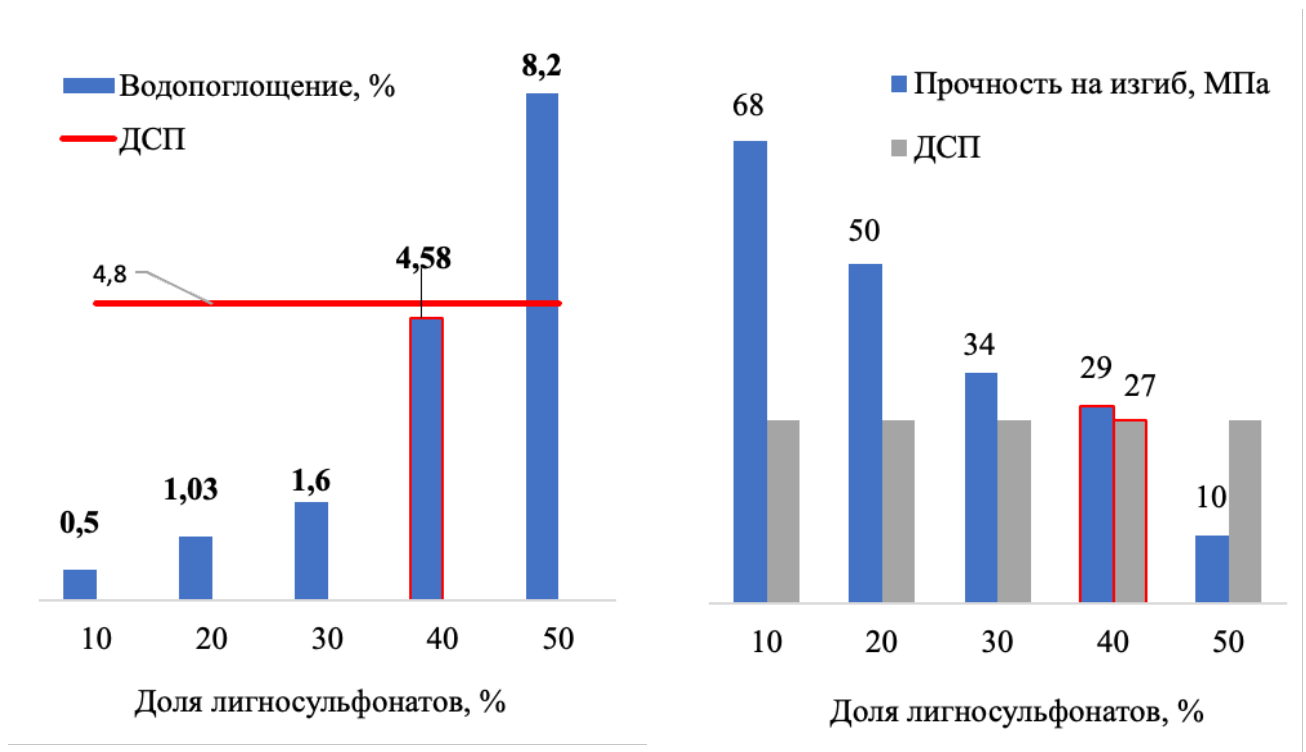


Рисунок 4.5 – Результаты исследований оптимального состава ЛЭК в соответствии с установленными пределами

Анализ данных показал, что оптимальной долей ЛС в композиции является 40%, при этом полученный материал по физико-механическим показателям превосходит промышленный образец древесностружечной плиты высшего сорта.



Установлен оптимальный состав лигноэпоксидной композиции: ЭД-20 – 60-70 % масс.; ПЛС – 30-40 % масс.; ПЭПА – 6-7 % масс.

Механические свойства полученных композиций: водопоглощение – 4,58 %; прочность на изгиб – 28,95 МПа, прочность на сжатие – 45,1 МПа.



Рисунок 4.6 – Лигноэпоксидные материалы

Проведён сравнительный анализ свойств ЛЭК (доля ПЛС – 40%) с известными композиционными строительными материалами – древесностружечными плитами (ДСП) на основе фенолформальдегидной смолы и древесно-эпоксидными композициями (ДЭК), полученными на основе древесных опилок и резиновой крошки [127]. Полученные результаты сравнительного анализа представлены на рисунке 4.7.

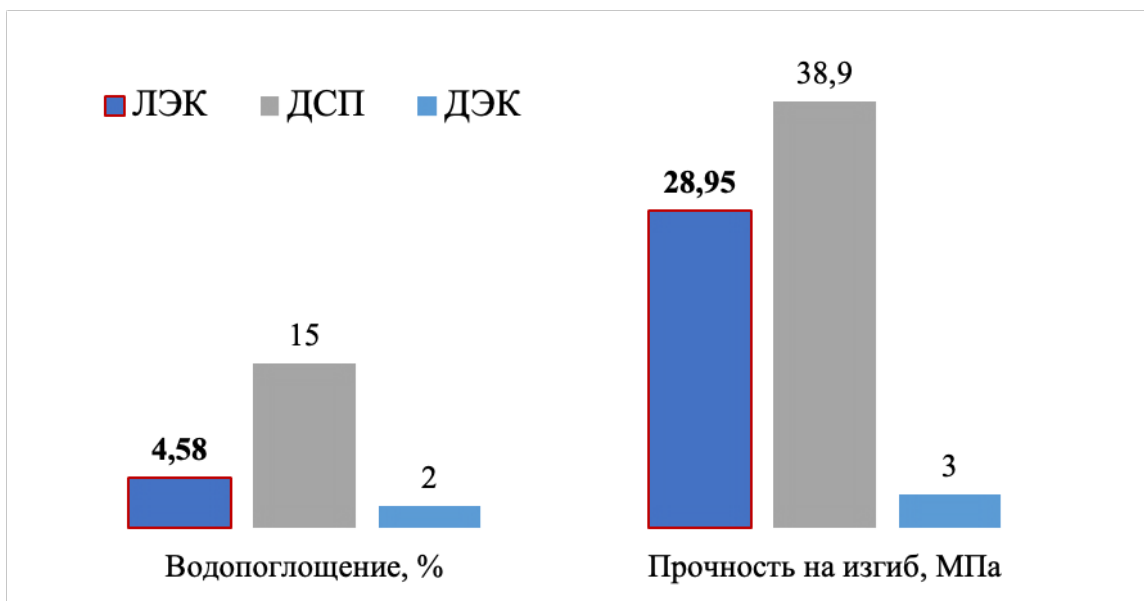


Рисунок 4.7 – Сравнительный анализ свойств ЛЭК, ДСП и ДЭК

Установлено, что по показателю водопоглощения лигноэпоксидные композиции значительно превосходят промышленные образцы древесностружечных плит, но в 2 раза уступают древесно-эпоксидным композициям. По механическим свойствам лигноэпоксидные композиции сравнимы с древесностружечными плитами и в 10 раз превышают прочность на изгиб древесно-эпоксидной композиции.

Более подробно результаты по применению ПЛС в качестве наполнителя эпоксидной смолы представлены в работе [141].

#### **4.1.4 Определение биостойкости и токсичности лигноэпоксидных композиций**

Важным показателем для композиционных материалов, используемых в строительстве и других областях народного хозяйства, является их биостойкость. Одним из наиболее распространенных методов определения биостойкости композиционных материалов на основе полимеров считается почвенный метод [96], для проведения которого была приготовлена модельная почва для инкубирования образцов, состоящая из навоза крупного рогатого скота, торфа и песка в соотношении 1:1:1. рН почвы составляла 6-7,5 ед. рН. Испытуемые образцы помещали в приготовленную смесь и выдерживали в течение 90 суток при температуре 24-26 °С. Затем у образцов определяли прочность на сжатие.

В работе исследована биостойкость лигноэпоксидных композиций и промышленного образца древесностружечной плиты (ДСП). Оценку степени повреждения поверхности образцов проводили по изменению механической прочности и степени биообрастания. Результаты исследований механической прочности образцов после инкубирования представлены в таблице 4.5. Результаты исследований биообрастания образцов после инкубирования представлены на рисунке 4.8.

После проведения физико-механических испытаний исследуемых образцов установлено снижение механических показателей, что свидетельствует о частичной деструкции материалов.

Таблица 4.5 – Результаты исследования механической прочности образцов после инкубирования в почве в течение 90 суток.

| Композиция                  | Прочность на сжатие до испытания, МПа | Прочность на сжатие после испытания, МПа |
|-----------------------------|---------------------------------------|--|
| ЭД-20 (0 % ПЛС)             | 121,4                                 | 120,8                                    |
| Образец 1 (15 % ПЛС)        | 107,76                                | 106,7                                    |
| Образец 2 (20 % ПЛС)        | 74,2                                  | 72,7                                     |
| Образец 3 (30 % ПЛС)        | 53,2                                  | 51,6                                     |
| <b>Образец 4 (40 % ПЛС)</b> | <b>45,1</b>                           | <b>43,6</b>                              |
| Образец 5 (50 % ПЛС)        | 22,88                                 | 20,5                                     |
| <b>ДСП</b>                  | <b>19,6</b>                           | <b>5,88</b>                              |

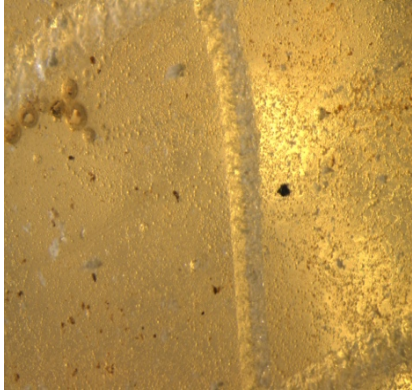
Наибольшей степенью разрушения характеризуется промышленный образец древесностружечной плиты. В результате инкубирования образца ДСП в почве прочность на сжатие снизилась на 70%. У образца 4, полученного по оптимальному составу, после инкубирования в почве прочность на сжатие изменилась на 3 % и составила 43,6 МПа.

Изучение микроструктуры образцов проводили с увеличением микроскопа х350. Исследование показало, что все образцы в той или иной степени подверглись разрушению.

Наиболее сильное повреждение поверхности наблюдается у образца ДСП. В результате инкубирования образца в почве произошло утолщение древесных волокон, связи между ними ослабли, что привело к разрушению образца. Также наблюдается начальные признаки проявления микробной деструкции, характеризующейся слизиобразованием.

Изучение микроструктуры полученных лигноэпоксидных композиций показало, что исследуемые образцы характеризуются совокупностью начальных признаков разрушения – изменение цвета, появление пористости на поверхности, однако данные изменения не приводят к значительному снижению прочностных характеристик исследуемых образцов. Видимой микробной деструкции у образцов

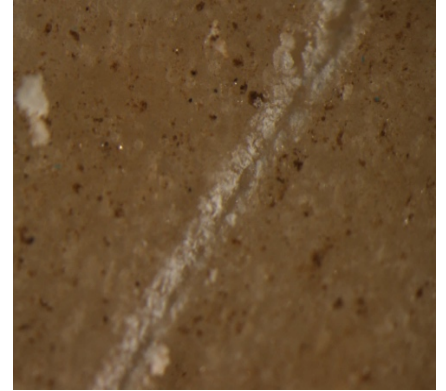
не наблюдается, что может свидетельствовать о биорезистентности полученных материалов.



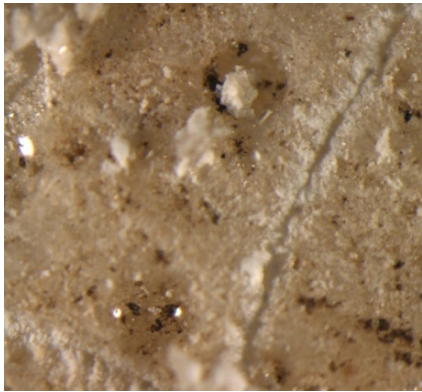
ЭД-20



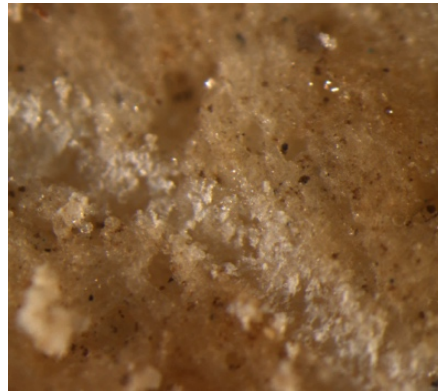
Образец 1 (15 % ПЛС)



Образец 2 (20 % ПЛС)



Образец 3 (30 % ПЛС)



Образец 4 (40 % ПЛС)



Образец 5 (50 % ПЛС)



ДСП

Рисунок 4.8 – Результаты исследований микроструктуры образцов после инкубирования в почве в течение 90 дней (x350)

Для оценки биостойкости проведены испытания образцов в водной среде. Испытуемые образцы помещали в водопроводную воду и выдерживали в течение 90 суток при температуре 24-26 °С. Оценку степени повреждения поверхности

образцов проводили по степени биообрастания. Результаты исследований биообрастания образцов после инкубирования в воде представлены на рисунке 4.9.

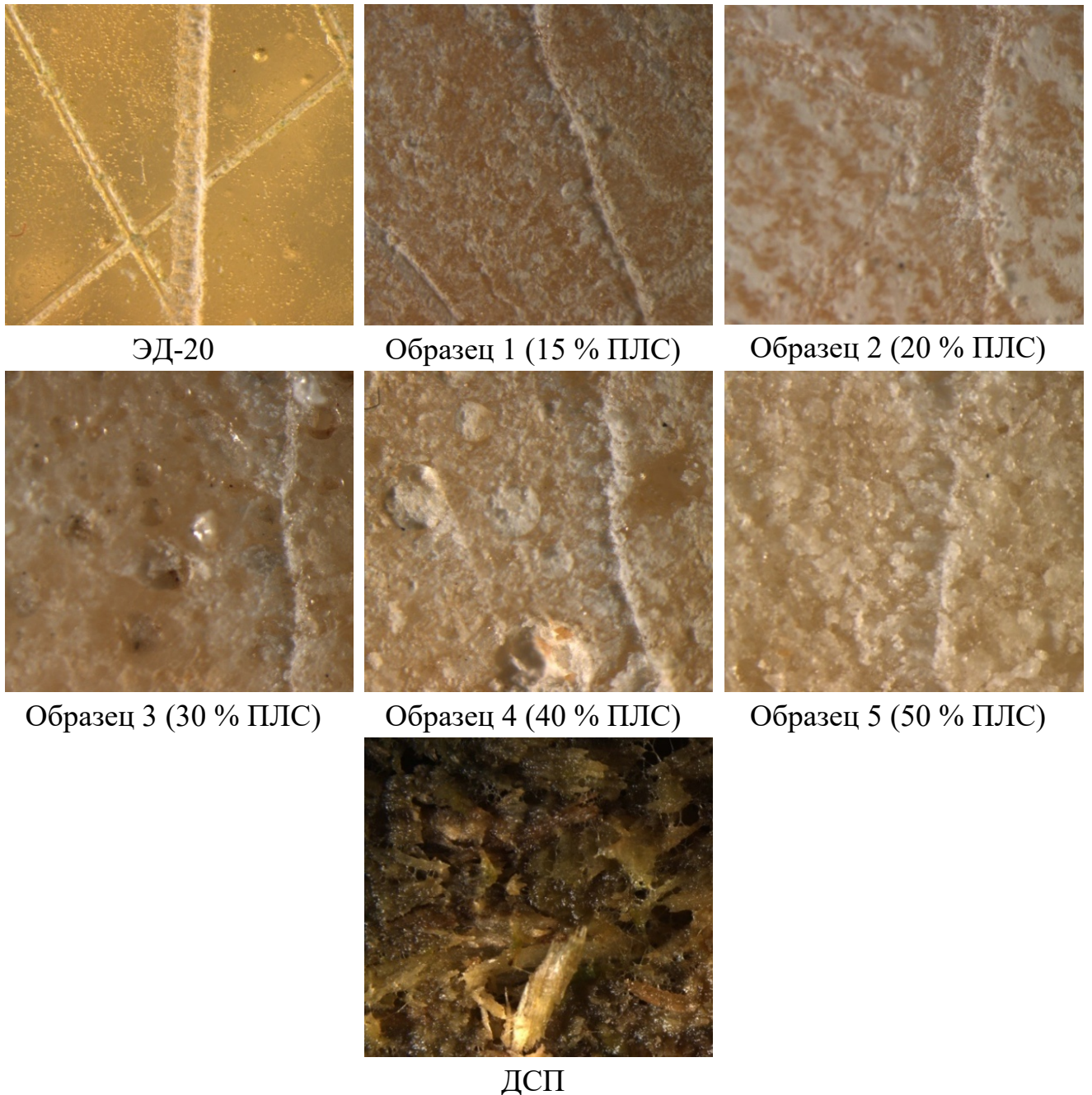


Рисунок 4.9 – Результат исследований микроструктуры образцов после инкубирования в воде в течение 90 дней (x350)

Исследование структуры образцов после инкубирования в воде показало, что у всех образцов, кроме ДСП, микробной деструкции не наблюдается, видна полная сохранность структуры материала. У исследуемых образцов, также как при почвенном методе, наблюдается изменение цвета и появление пористости

поверхности, при этом в водной среде структура материала сохранилась лучше, чем в почве.

Исследование микроструктуры ДСП показало, что поверхность полностью покрыта мицелиями грибов, проникающих в тело образца, вследствие чего происходит глубокое повреждение волокон, их расслоение и распад на отдельные фракции.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что полученные лигноэпоксидные композиции в отличие от ДСП являются биорезистентными материалами и могут быть использованы в качестве древесных плит, террасной доски и др.

Возможность использования строительных материалов в промышленной практике определяется их токсичностью. В работе были исследованы токсикологические свойства лигноэпоксидных композиций оптимального состава методом биотестирования по методике ФР.1.39.2007.03222, в которой в качестве тест-объектов используются низших ракообразных – *Daphnia magna Straus*. Результаты исследований представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты исследований острой токсичности дафний

| Шифр пробы | Исследуемая концентрация экстракта | Время от начала биотестирования | Количество выживших особей |      | Смертность дафний в опыте, % к контролю |
|------------|------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|------|---|
|            |                                    |                                 | Культивируемая вода        | Опыт |   |
| ЛЭК        | 5                                  | 96 часов                        | 30                         | 30   | 0                                       |
|            | 10                                 |                                 | 30                         | 30   | 0                                       |
|            | 25                                 |                                 | 30                         | 30   | 0                                       |
|            | 50                                 |                                 | 30                         | 28   | 6,7                                     |
|            | 100                                |                                 | 30                         | 27   | 10                                      |

Анализ полученных данных показал, что смертность ракообразных дафний не превышает 10%. Данный факт свидетельствует о том, что образцы лигноэпоксидных композиций не оказывают острого токсического воздействия.

Проведённые исследования по утилизации ПЛС с получением лигноэпоксидных композиций показали, что лигноэпоксидные материалы

биорезистентны, экологически безопасны и по эксплуатационным характеристикам не уступают промышленным образцам древесностружечных плит и древесно-эпоксидных композитов.

### **Выводы по разделу:**

1. Предложен способ утилизации ПЛС с получением композиционных материалов с использованием в качестве связующего более экологически безопасной эпоксидной смолы марки ЭД-20.

2. Установлено, что введение в композицию ПЛС позволяет на 50-68% снизить содержание широко применяемого в промышленности и обладающего токсичными свойствами отвердителя - полиэтиленполиамина (ПЭПА).

3. На основании исследований влияния доли ПЛС на формирование физико-химических и механических свойств определён оптимальный состав лигноэпоксидных композиций: ЭД-20 – 60-70 % масс.; ПЛС – 30-40 % масс.; ПЭПА – 3-3,5 % масс. Проведённый сравнительный анализ свойств лигноэпоксидных композиций с промышленными образцами древесностружечных плит и древесно-эпоксидными композициями показал, что полученные материалы по основным эксплуатационным характеристикам сопоставимы с аналогами.

4. Доказано, что полученные композиции проявляет длительную биостойкость при сохранении эксплуатационных характеристик и не обладает токсичными свойствами.

5. На основании проведённых исследований обоснована возможность использования полученных лигноэпоксидных композиций в качестве строительных материалов, которые могут служить альтернативой древесностружечным и древесноволокнистым материалам.

## **4.2 Исследование закономерностей получения композиционных строительных материалов на основе жидких лигносульфонатов**

### **4.2.1 Обоснование выбора вяжущего для получения лигноцементных композиций**

Известно, что одним из основных вяжущих при производстве строительных материалов и конструкций является цемент, который при смешивании с водой образует пластичное тесто, твердеющий в результате физико-химических процессов. Чаще всего цементы используются для получения бетонов, широко используемых в гражданском и промышленном строительстве, а также для получения конструкционных цементных материалов (арболит, опилкобетон, цементно-стружечные плиты).

Одним из наиболее важных показателей качества цемента является, так называемая активность цемента, которая определяется показателем фактического предела прочности образца, изготовленного для анализа и испытанного в заданных условиях, в возрасте 28 суток нормального твердения. Марки цемента устанавливаются с учётом предела прочности на сжатие. В зависимости от назначения готового материала и его эксплуатационных характеристик выбирается цемент и его доля в составе композиции [128].

Физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики готовых цементных материалов зависят не только от марки цемента, но и от состава композиции. Для придания цементным материалам заданных характеристик используют различные химические добавки, обладающие пластифицирующими, диспергирующими и адгезионными свойствами.

Лигносульфонаты обладают уникальными поверхностно-активными и коллоидными свойствами, что позволяет использовать их в качестве пластификаторов, диспергаторов, гидрофобизаторов. Известно их использование в цементных композициях на основе портландцемента. Однако их доля в составе материалов не превышает 1% [129, 130].



Разработка способов получения качественных лигноцементных композиционных материалов позволит расширить области применения ЛС и решить проблему утилизации накопленных отходов.

Основным недостатком, сдерживающим использование ЛС в производстве строительных материалов, является их высокая водорастворимость, которая объясняется наличием в его структуре анионных сульфогрупп [131], поэтому необходимо модифицирование ЛС, позволяющее перевести сульфогруппы в малорастворимое состояние.

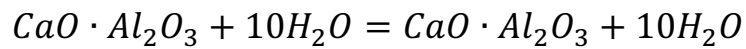
В работах [132, 133] показано, что ЛС могут образовывать труднорастворимые соединения с алюминатами щелочных и щелочноземельных металлов. Известно, что алюминаты кальция являются основным компонентом глинозёмистых цементов.

Глинозёмистые цементы представляют собой быстротвердеющее гидравлическое вяжущее, состоящее в основном из алюминатов кальция, которые представлены в виде моноалюмината кальция  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , диалюмината кальция  $\text{CaAl}_4\text{O}_6$  и гептаалюмината кальция  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{18}$  [134]. По химико-минералогическому составу глинозёмистые цементы подразделяют на глинозёмистые (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет не менее 35 %), высокоглинозёмистые I (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – не менее 60 %) и высокоглинозёмистые II (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – не менее 70 %).

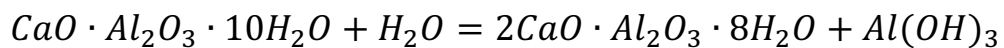
Глинозёмистые и высокоглинозёмистые цементы относятся к быстротвердеющим цементам. Максимальный набор прочности глинозёмистых цементов, состав которых представлен моноалюминатом кальция, наблюдается на 1 и 3 сутки. После 3-х суток твердение замедляется. Следует отметить, что с увеличением содержания однокальциевого алюмината особо ранняя прочность возрастает. Высокоглинозёмистые цементы, минералогический состав которых представлен диалюминатом кальция, характеризуются несколько замедленным твердением в первые сутки и более плавным нарастанием прочности с увеличением её во времени.

Высокоглинозёмистые цементы (ВГЦ) получают путём обжига шихты, состоящей из технического глинозёма и карбоната кальция, имеющий в составе 85-90 %  $Ca_2$  и небольшое количество  $Ca$  и  $C_2AS$ . Преимуществами высокоглинозёмистых цементов перед другими видами цементов являются: быстрое твердение цементной смеси в ранние сроки, высокие физико-механические показатели, стойкость в агрессивных средах и высокая огнеупорность.

Твердение ВГЦ происходит в результате процессов гидратации и гидролиза. Гидратация однокальциевого алюмината протекает по схеме:



В результате этого процесса образуется гидроалюминат, который в дальнейшем гидролизуется:



Процесс схватывания ВГЦ протекает в интервале температур 22-30°C. При более высоких температурах гидроалюминаты ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ ) переходят в гидроалюминат  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  с выделением  $Al(OH)_3$  и воды [135].

Анализ структуры ЛС показал наличие сульфогрупп в его макромолекуле, что позволило полагать о возможности его взаимодействия (хемосорбционное, ионнообменное) с ионами кальция, образующимся в процессе гидратации глинозёмистых цементов.

В работе в качестве вяжущего был использован высокоглинозёмистый цемент марки ВГЦ-II, производимый на ОАО «Пашийский металлургическо-цементный завод». Выбор марки цемента обусловлен наиболее высоким содержанием в нём алюминатов кальция.

Высокоглинозёмистый цемент марки ВГЦ-II имеет следующий химический состав:

| CaO, % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % | SiO <sub>2</sub> , % | MgO, % | SO <sub>3</sub> , % | TiO <sub>2</sub> , % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % |
|--------|------------------------------------|----------------------|--------|---------------------|----------------------|------------------------------------|
| 28     | 1,0                                | 1,5                  | 1,0    | 2,0                 | 0,05                 | 70                                 |

## Физико-механические свойства ВГЦ-II:

прочность на сжатие – 24,3 МПа;  
 водопоглощение – 7,1 %;  
 тонкость помола (ГОСТ 6613) – не более 10 %;  
 плотность – 2100 кг/м<sup>3</sup>;

Для определения фазового состава ВГЦ был проведён рентгенофазовый анализ образцов на рентгеновском дифрактометре XRD-700 фирмы «Shimadzu» (Япония). Дифрактограмма показана на рисунке 4.10.

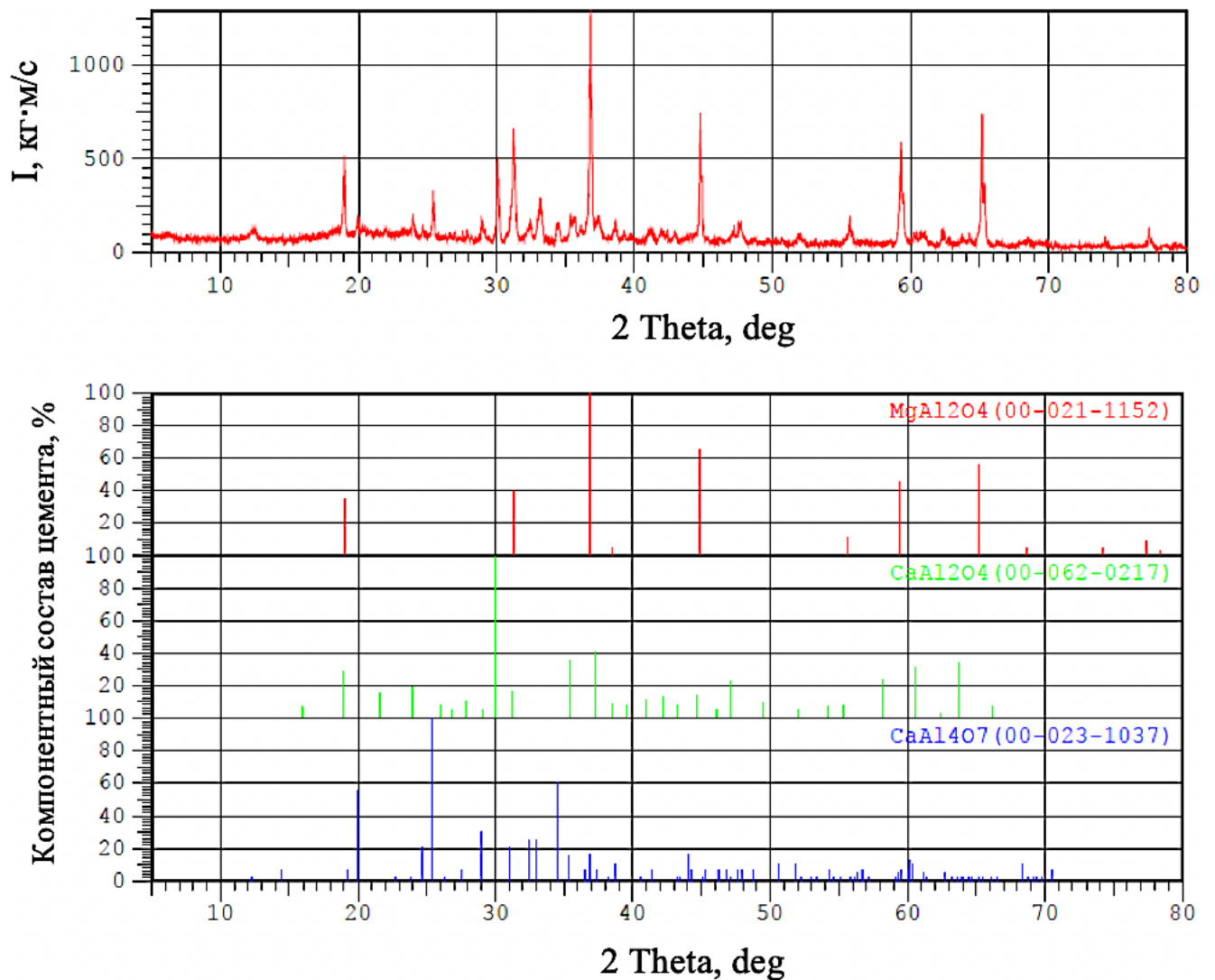


Рисунок 4.10 – Дифрактограмма высокоглинозёмистого цемента

I – интенсивность пика в импульсах, 2 Theta – угол дифракции рентгеновского луча в градусах (deg)

Проведённый рентгенофазовый анализ позволил определить структурно-фазовое состояние алюминатов кальция, входящих в состав высокоглинозёмистого цемента.

Анализ полученных данных показал, что структурно фазовое состояние ВГЦ представлено в основном алюминатами кальция и магния. Алюминат магния ( $MgAl_2O_4$ ) представлен структурой «Spinel»; алюминаты кальция ( $CaAl_2O_4$ ) – структурами минерала «Krotite» и минерала «Grossite» ( $CaAl_4O_7$ ). Приложение А. В таблице 4.7 представлены параметры структурно-фазового состояния алюминатов кальция и магния в высокоглинозёмистом цементе.

Таблица 4.7 – Параметры структурно-фазового состояния алюминатов кальция и магния в высокоглинозёмистом цементе

| Тип структуры                 | Пространственная группа | Сингония | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Параметры ячейки |        |        |
|-------------------------------|-------------------------|----------|------------------------------|------------------|--------|--------|
|                               |                         |          |                              | a, Å             | b, Å   | c, Å   |
| «Spinel»<br>$MgAl_2O_4$       | Fd-3m                   | куб.     | 3,57-3,72                    | 8,0898           | 8,0898 | 8,0898 |
| «Krotite»<br>$CaAl_2O_4$      | P2 <sub>1</sub> /n      | монокл.  | 2,94                         | 8,6996           | 8,0994 | 15,217 |
| «Grossite»<br>( $CaAl_4O_7$ ) | C <sub>2</sub> /c       | монокл.  | 2,88                         | 12,94            | 8,91   | 5,44   |

Анализ научно-технической информации показал, что кристаллическая структура минерала «Spinel» представляет собой кубическую решетку, узлами которой являются ионов кислорода, в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которых располагаются ионы  $Mg^{+2}$  и  $Al^{+3}$  (рисунок 4.11). Следует отметить, что кристаллы минерала «Spinel» не обладают гидратационной активностью [136].

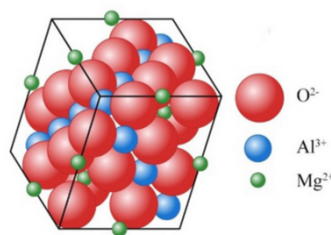


Рисунок 4.11 – Структура минерала «Spinel»

Кристаллическая структура минерала «Krotite» содержит устойчивые анионные комплексы в виде тетраэдров  $[AlO_4]^{5-}$ , в вершинах которых располагаются атомы кислорода, а в центре – атомы алюминия. В пустотах каркаса тетраэдра находятся атомы кальция (рисунок 4.12) [137].

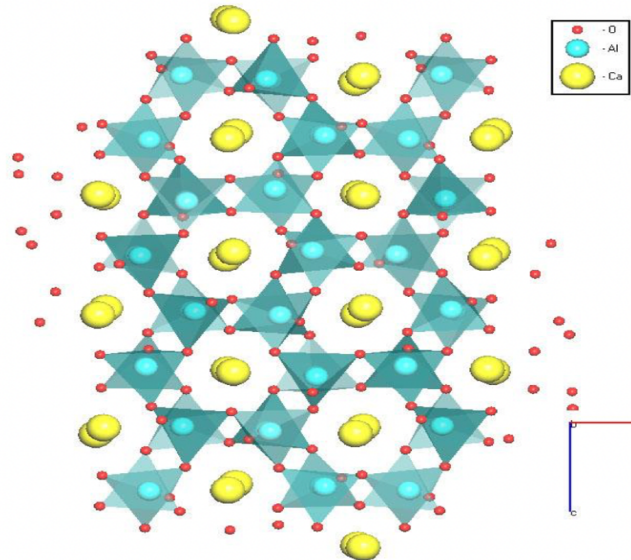


Рисунок 4.12 – Структура минерала «Krotite»:

красный – атомы кислорода, зеленый – атомы алюминия, жёлтый – атомы кальция

Структура минерала «Grossite» содержит двусосные положительные комплексы, в которых атомы алюминия тетраэдрально скоординированы атомами кислорода, а атомы кальция находятся в пустотах решётки (рисунок 4.13) [138].

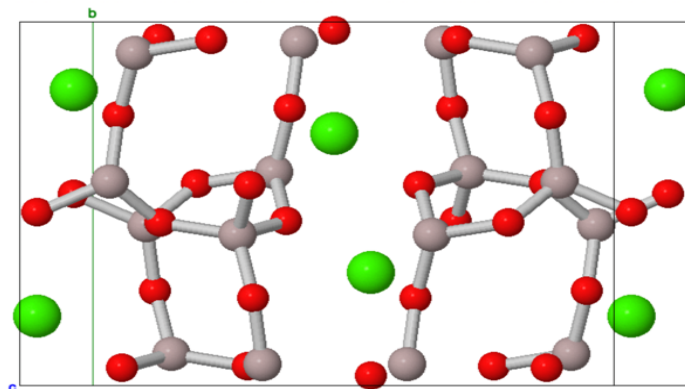


Рисунок 4.13 – Структура минерала «Grossite»:

красный - атомы кислорода, зеленый – атомы кальция, серый - атомы алюминия

Проведённый анализ структуры алюминатов кальция, входящих в состав высокоглинозёмистого цемента, позволил полагать, о возможности взаимодействия сульфо-групп ЛС с алюминатами кальция по хемосорбционному или ионообменному механизму (обмен ионов натрия или водорода ЛС на ионы кальция и встраивание полимера в структуру цементных композиций).

#### 4.2.2 Получение и исследование физико-химических и механических свойств лигноцементных композиций

Для определения возможности использования жидких лигносульфонатов (ЖЛС) при получении композиционных строительных материалов были проведены исследования влияния доли ЖЛС на сроки схватывания цементной композиции. Время начала схватывания цементного теста, приготовленного с различным содержанием ЖЛС (20 %, 40 %, 60 % от массы цемента), определяли с помощью прибора Вика. Результаты исследований процесса схватывания высокоглинозёмистого цемента в присутствии ЖЛС представлены на рисунке 4.14.

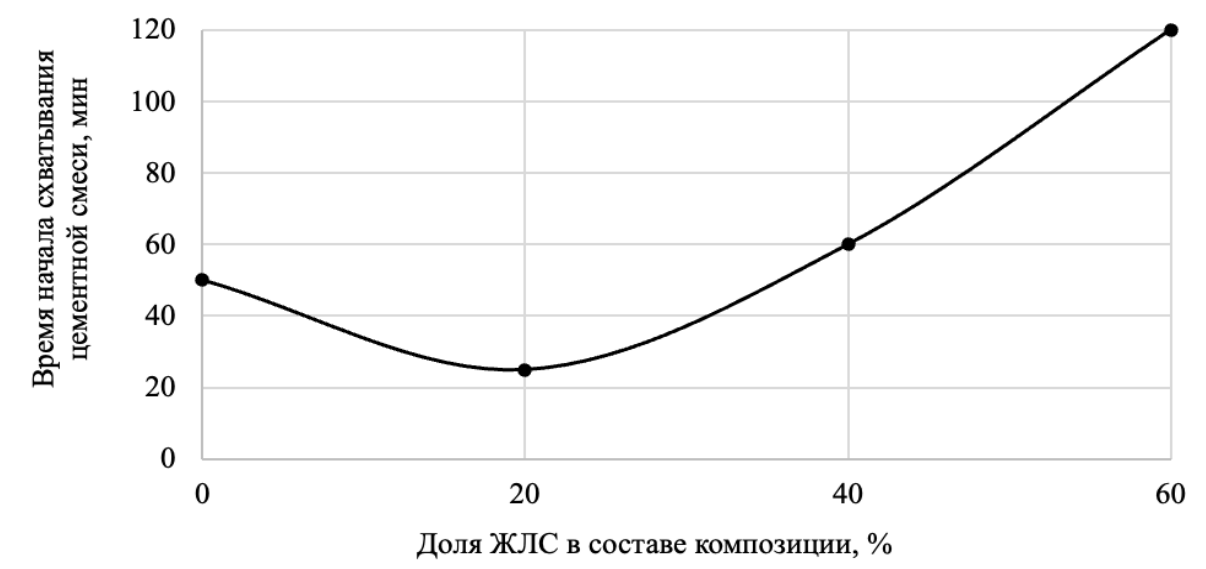


Рисунок 4.14 – Результаты исследований процесса схватывания высокоглинозёмистого цемента в присутствии ЖЛС

Анализ полученных данных показал, что введение в состав композиции 20% ЖЛС приводит к ускорению времени начала схватывания смеси в сравнении с

исходным образцом (без добавления ЖЛС), что позволяет полагать об ускорении процесса гидратации алюмината кальция, приводящей к ложному схватыванию цемента, что может привести к снижению прочностных характеристик готового цемента. Увеличение доли ЖЛС до 40% в цементной смеси сопровождается незначительным повышением времени схватывания цементного теста. Значительное замедление начала схватывания цементной смеси наблюдается при доле ЖЛС 60 %.

Проведённый эксперимент показал возможность использования ЛС для получения лигноцементных композиций с использованием ВГЦ. При этом доля ЛС может составлять от 20 до 60%.

Наиболее перспективно использование ЛС для получения композиционных цементно-стружечных блоков типа арболита и опилкобетона, в состав которых входят древесные отходы. Композиты используются для укрепления стен, для возведения несущих конструкций зданий и сооружений, в малоэтажном строительстве, а также в качестве теплоизоляционного материала.

Особенностью этих материалов является низкая плотность, повышенная звуко- и теплоизоляция, низкая горючесть и стойкость к воздействию гнили и микроорганизмов, а также возможность использования для их получения отходов лесопиления.

Для получения подобных композиций на основе ЖЛС нами был выбран и обоснован компонентный состав: высокоглинозёмистый цемент, жидкие лигносульфонаты и отходы производства гофрированного картона в виде распушённой макулатуры, которая позволит снизить плотность материала и увеличить его теплопроводность.

Свойства полученных образцов зависят от состава композиций. Для определения оптимального состава многокомпонентной системы был проведён многофакторный эксперимент, в котором была выбрана модель второй степени в соответствии с симплекс-решетчатым планом типа «состав-свойство» для  $q = 3$  переменных, включающего  $N = 6$  опытов. Пределы варьирования факторов установлены в соответствии с физико-механическими показателями цементно-

стружечных блоков (арболита), соответствующих ГОСТ 18222-84. Результаты реализации многофакторного эксперимента представлены в таблице 4.8.

Условия оптимизации:

Водопоглощение –  $\leq 8-12$  %;

Прочность на сжатие –  $\geq 3,5$  МПа;

Плотность –  $\leq 1100$  кг/м<sup>3</sup>

Таблица 4.8 – Результаты реализации многофакторного эксперимента

| № | Концентрация, дол. ед.            |                                |                                       |                |                |                | Водопоглощение,<br>%<br>(Y <sub>1</sub> ) | Прочность<br>на сжатие,<br>МПа<br>(Y <sub>2</sub> ) | Плотность,<br>кг/м <sup>3</sup><br>(Y <sub>3</sub> ) |
|---|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|---|---|--|
|   | компонентов                       |                                |                                       | компонентов    |                |                |   |   |  |
|   | Цемент,<br>%<br>(X <sub>1</sub> ) | ЖЛС,<br>%<br>(X <sub>2</sub> ) | Макулатура,<br>%<br>(X <sub>3</sub> ) | Z <sub>1</sub> | Z <sub>2</sub> | Z <sub>3</sub> |   |   |  |
| 1 | 60                                | 20                             | 20                                    | 1              | 0              | 0              | 3,43                                      | 18,95   | 1945   |
| 2 | 20                                | 60                             | 20                                    | 0              | 1              | 0              | 4,21                                      | 4,96  | 1632   |
| 3 | 20                                | 20                             | 60                                    | 0              | 0              | 1              | 5,7                                       | 6,97  | 1050   |
| 4 | 40                                | 40                             | 20                                    | 0,5            | 0,5            | 0              | 1,81                                      | 9,16  | 1705   |
| 5 | 20                                | 40                             | 40                                    | 0,5            | 0              | 0,5            | 2,74                                      | 5,73  | 1525   |
| 6 | 40                                | 20                             | 40                                    | 0              | 0,5            | 0,5            | 3,77                                      | 5,68  | 1445   |
| 7 | 33,3                              | 33,3                           | 33,3                                  | 0,33           | 0,33           | 0,33           | 2,75                                      | 6,36  | 1528   |

Для каждого Y вычислены значения коэффициентов, проверена их статистическая значимость и получены следующие модели:

1) Для Y<sub>1</sub>:

$$\hat{y} = 3,43Z_1 + 4,21Z_2 + 6,7Z_3 - 8,04Z_1Z_2 - 9,3Z_1Z_3 - 6,74Z_2Z_3.$$

При проверке адекватности модели определено значение  $t_{расч.}$  для проверочной точки - опыта 7 (при  $r = 2$ ,  $S_0 = 1,2$ ,  $\varepsilon = 0,4$ ), которое равно соответственно 2,1.

Таким образом, в проверочной точке  $t_{расч.} < t_{табл. 0,05;7} = 2,36$ . Это свидетельствует об адекватности модели экспериментальным данным.



2) Для  $Y_2$ :

$$\hat{y} = 18,95Z_1 + 4,96Z_2 + 6,97Z_3 - 11,18Z_1Z_2 - 28,92Z_1Z_3 - 1,14Z_2Z_3.$$

При проверке адекватности модели определено значение  $t_{расч.}$  для проверочной точки - опыта 7 (при  $r = 2$ ,  $S_0 = 1,2$ ,  $\varepsilon = 0,4$ ), которое равно соответственно 2,12.

Таким образом, в проверочной точке  $t_{расч.} < t_{табл. 0,05;7} = 2,36$ . Это свидетельствует об адекватности модели экспериментальным данным.

3) Для  $Y_3$ :

$$\hat{y} = 1945Z_1 + 1632Z_2 + 1360Z_3 - 334Z_1Z_2 - 510Z_1Z_3 - 204Z_2Z_3.$$

При проверке адекватности модели определено значение  $t_{расч.}$  для проверочной точки - опыта 7 (при  $r = 2$ ,  $S_0 = 1,2$ ,  $\varepsilon = 0,4$ ), которое равно соответственно 0,62.

Таким образом, в проверочной точке  $t_{расч.} < t_{табл. 0,05;7} = 2,36$ . Это свидетельствует об адекватности модели экспериментальным данным.

Методом математического планирования эксперимента установлена связь между составом лигноцементной композиции и её физико-механическими свойствами и получены зависимости изменения показателей водопоглощения, прочности при сжатии и плотности от состава компонентов в лигноцементной смеси (рисунок 4.15).

Построенные поверхности отклика функций позволили оценить изменение физико-механических свойств полученных образцов и определить оптимальный состав лигноцементной композиции: ВГЦ-II – 20-35 % масс.; ЖЛС – 20-25 % масс; макулатура – 55-60 % масс.

Анализ полученных данных показал, что при доле ЖЛС в лигноцементной смеси 20-30% наблюдается наибольшее значение показателя прочности на сжатие (рис. 16). На показатель водопоглощения оказывает влияние как содержание в композиции ЖЛС, так и макулатуры, при этом область наименьших значений показателя водопоглощения наблюдается при содержании ЖЛС от 25 до 45% и

содержание макулатуры – 20-25%. С повышением доли макулатуры происходит снижение плотности лигноцементных композиций (рис. 1в).

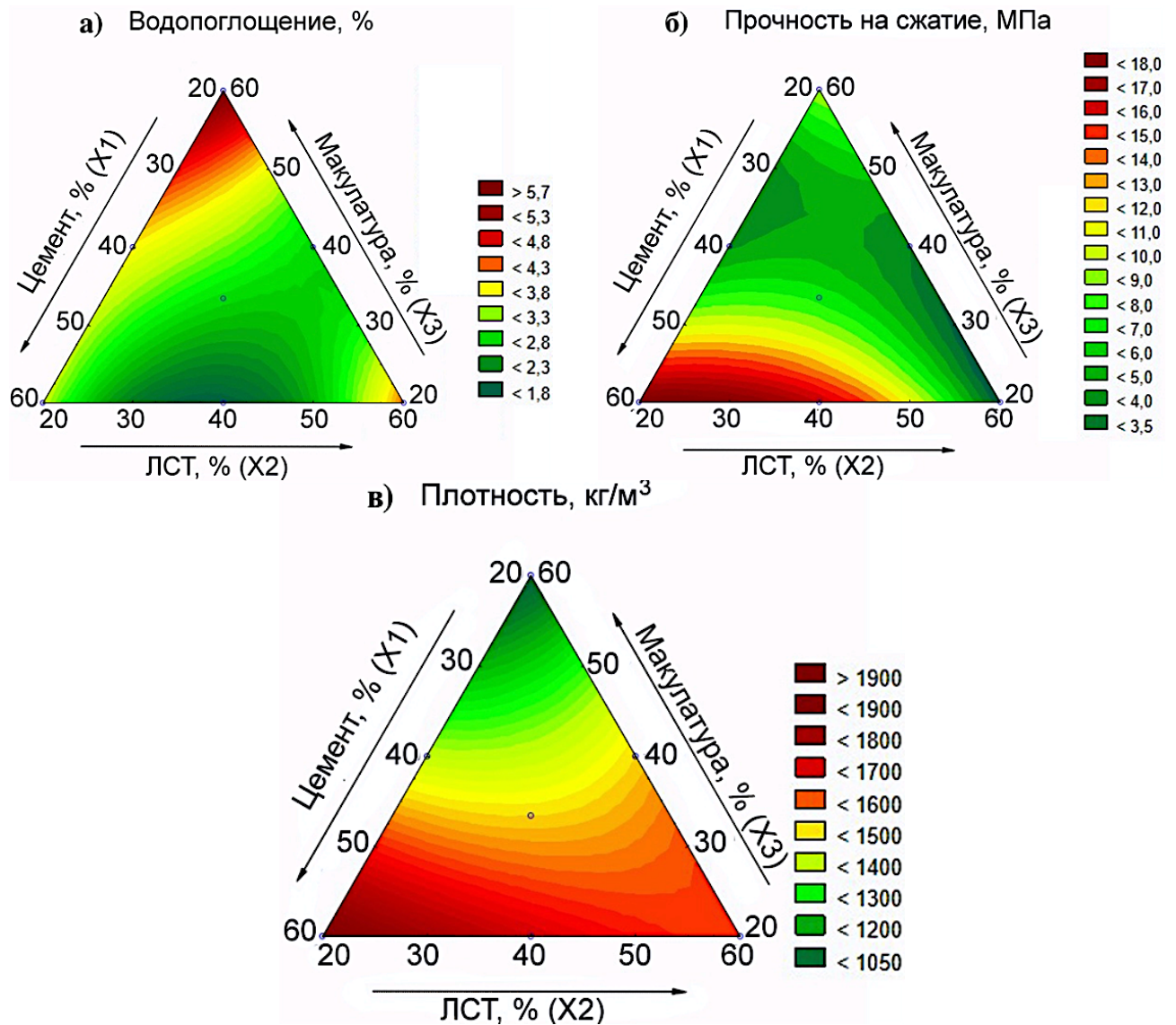


Рисунок 4.15 – Проекция функций отклика на плоскость:

- 1а – зависимость показателя водопоглощения от состава цементной смеси;  
 1б – зависимость разрушающего усилия при сжатии от состава цементной смеси;  
 1в – зависимость плотности полученных образцов от состава цементной смеси

Ярко выраженное снижение показателя водопоглощения лигноцементных композиций оптимального состава по сравнению с исходным образцом высокоглинозёмистого цемента (водопоглощение ВГЦ-II – 7,1 % масс.; лигноцементной композиции – 5,7 %) можно объяснить повышенной гидрофобностью полученных образцов.

Известно, что лигносульфонаты обладают свойствами поверхностно-активных веществ, в которых сульфо-группы –  $\text{HSO}_3$  проявляют гидрофильные свойства. Снижение показателя водопоглощения полученных лигноцементных композиций позволило полагать о связывании сульфо-групп ЖЛС с алюминатом кальция, входящий в состав высокоглинозёмистого цемента.

Для выяснения механизма взаимодействия ЖЛС с ВГЦ был проведен анализ фазового состава образца оптимального состава (рисунок 4.16). Для сравнения дифрактограмма исходного образца цемента представлена на рисунке 4.17.

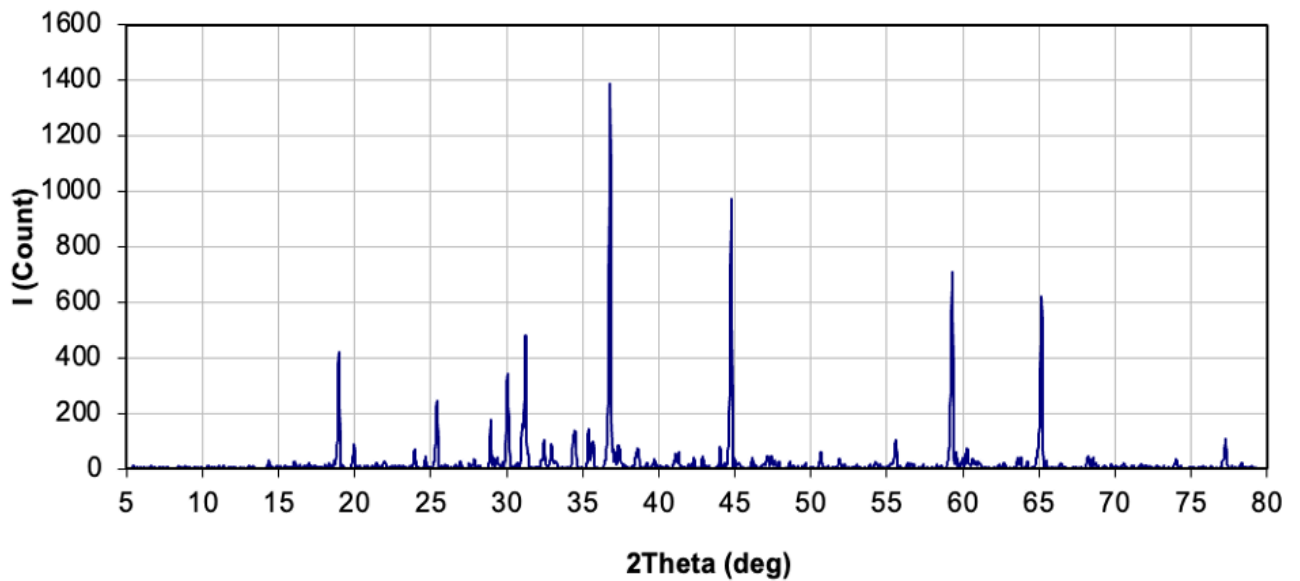


Рисунок 4.16 – Дифрактограмма лигноцементной композиции: I – интенсивность пика в импульсах, 2 Theta – угол дифракции рентгеновского луча в градусах (deg)

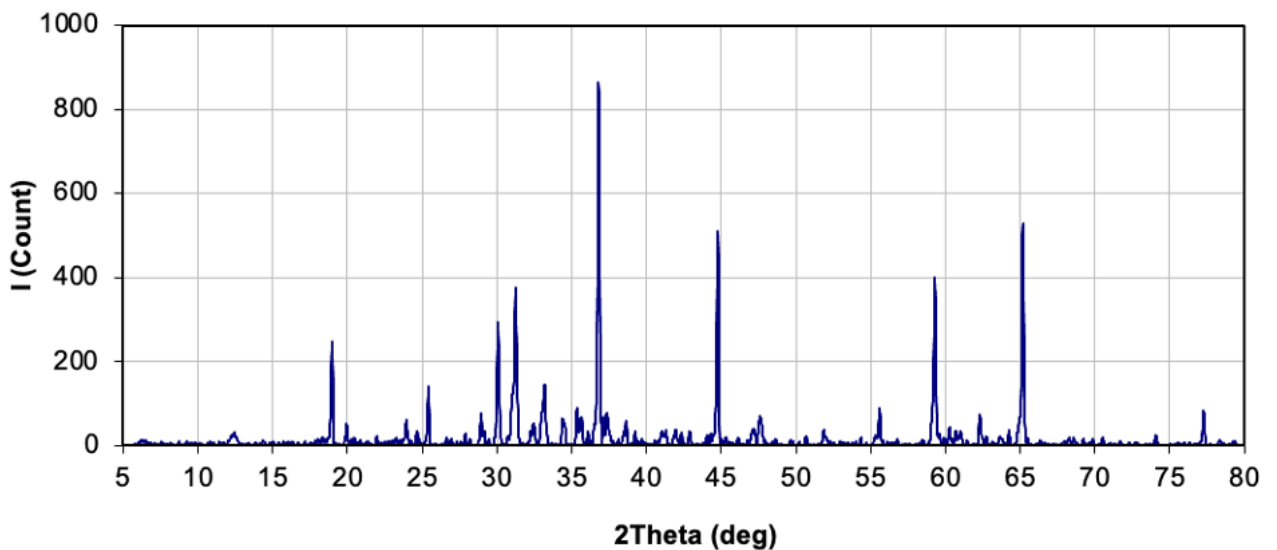
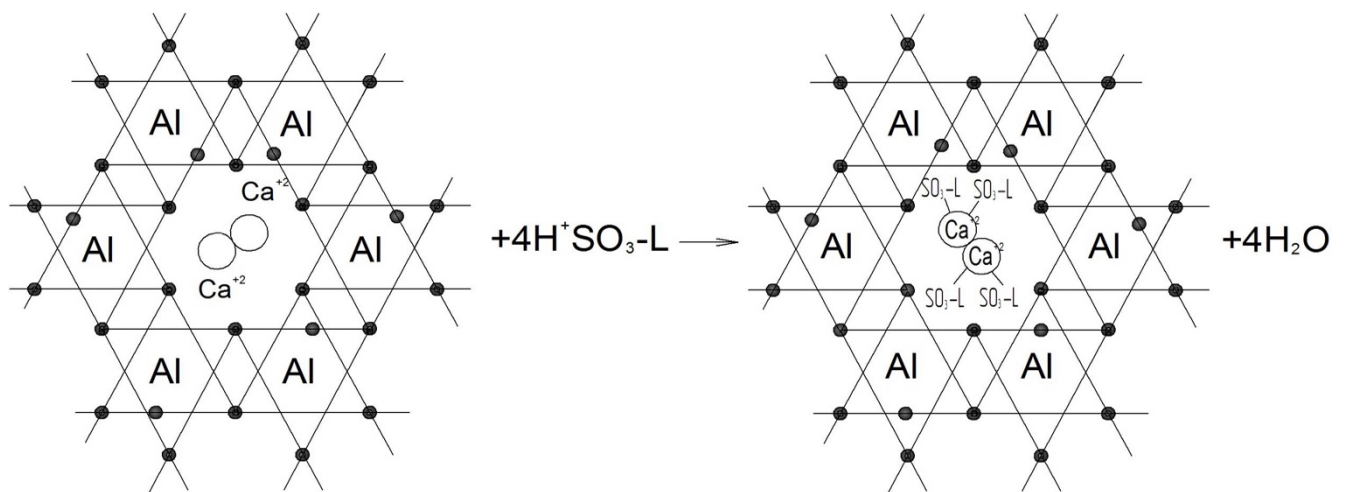


Рисунок 4.17 – Дифрактограмма высокоглинозёмистого цемента

Анализ полученных дифрактограмм образцов показал, что добавление ЖЛС в состав композиции приводит к изменению пиковой интенсивности кристаллических фаз образца в рентгеновских паттернах, при этом наблюдается формирование одних и тех же фаз, что и у высокоглинозёмистого цемента, указывающих на одинаковый процесс гидратации. Известно, что интенсивность пиков зависит от проникающей способности рентгеновский лучей, которая определяется плотностью поглощающего вещества [139]. Таким образом, увеличение пиковой интенсивности в образце оптимального состава происходит в результате уплотнения его структуры, что можно объяснить возникновением новых связей между анионами ЖЛС и катионами кристаллической решётки. Анионы лигносульфоната ( $\text{H}^+ \text{SO}_3\text{-L}^-$  или  $\text{Na}^+ \text{SO}_3\text{-L}^-$ ) могут вступать в ионный обмен с катионами кальция, встраиваясь в кристаллическую структуру алюмината кальция, заполняя свободное пространство, что приводит к изменению плотности упаковки. Данный факт подтверждается уменьшением показателя водопоглощения полученного образца.

Гипотетический механизм взаимодействия ЖЛС с диалюминатами кальция структуры «Krotite» представлен на рисунке 4.18.



• - атомы кислорода ( $\text{O}_2$ )

Рисунок 4.18 – Гипотетический механизм взаимодействия лигносульфонатов с алюминатами кальция

Представленный механизм позволил обосновать взаимодействие ЖЛС с составляющими высокоглинозёмистого цемента, сопровождающееся повышением

гидрофобности полученных композиций в результате связывания сульфогрупп ЖЛС с алюминатами кальция.

Проведён сравнительный анализ свойств лигноцементных композиций (ЛЦК), полученных при оптимальных условиях, с известными цементно-стружечными блоками, широко используемыми в строительстве – опилкобетон (ГОСТ 6133-99) и арболит (ГОСТ 19222-84), который показал, что полученные лигноцементные композиции по основным характеристикам сопоставимы с известными промышленными образцами, и могут быть использованы в строительстве в качестве конструкционного материала. Результаты исследования представлены на рисунке 4.19, полученные образцы лигноцементных материалов – рисунок 4.20.

Анализ данных показал, что водопоглощение полученных ЛЦК в 1,5 раза ниже, чем у промышленных образцов опилкобетона и арболита. Прочность на сжатие полученных композиций в 2 раза выше, чем у сравниваемых образцов. Важным показателем цементных композиционных материалов на основе древесного сырья является плотность и теплопроводность.

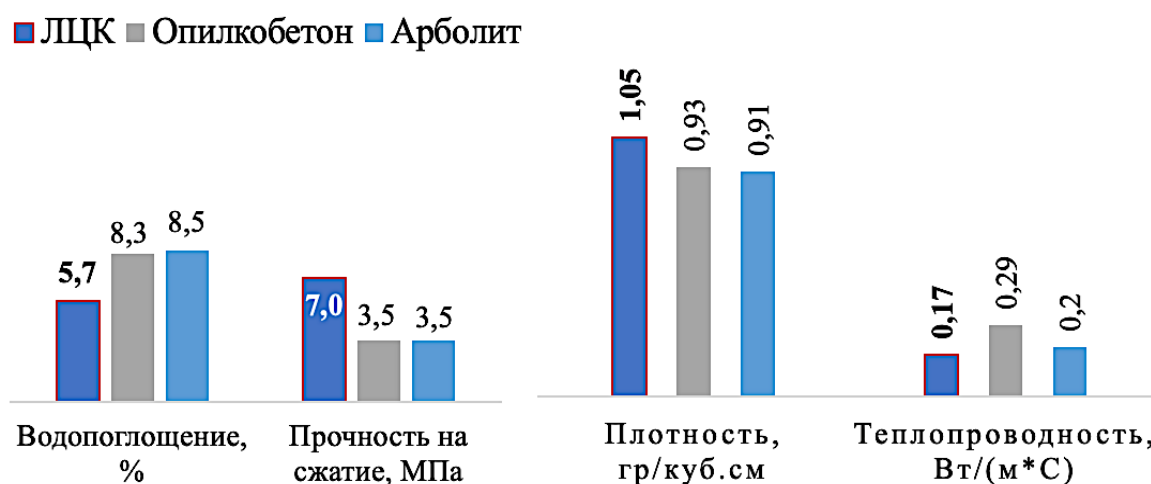


Рисунок 4.19 – Сравнительный анализ физико-механических свойств лигноцементных композиций (ЛЦК), опилкобетона и арболита

Результаты сравнительного анализа показали, что плотность и теплопроводность полученных ЛЦК сопоставимы с промышленными образцами цементно-стружечных блоков (опилкобетоном и арболитом).

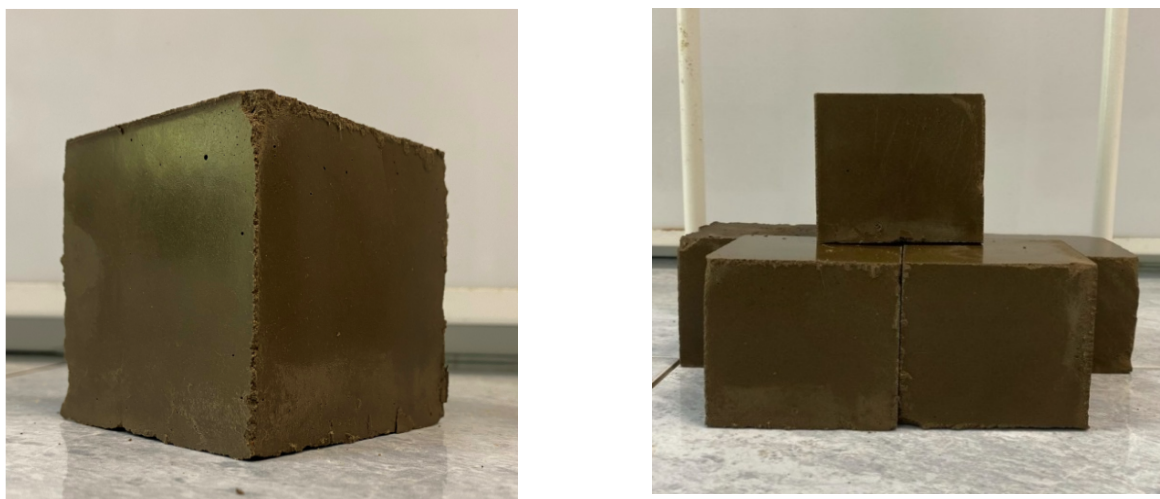


Рисунок 4.20 – Лигноцементные композиции

Полученные лигноэпоксидные композиции обладают низкой плотностью, достаточной прочностью, низкими водопоглощением и теплопроводностью и могут быть использованы в качестве конструкционного материала для возведения стен зданий и сооружений.

При производстве строительных материалов важным показателем является токсичность полученных материалов. В работе была исследована токсичность полученных лигноцементных композиций. Результаты исследований представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Результаты исследований острой токсичности дафний

| Шифр пробы | Исследуемая концентрация экстракта | Время от начала биотестирования | Количество выживших особей |      | Смертность дафний в опыте, % к контролю |
|------------|------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|------|---|
|            |                                    |                                 | Культивируемая вода        | Опыт |   |
| ЛЦК        | 5                                  | 96 часов                        | 30                         | 29   | 3,3                                     |
|            | 10                                 |                                 | 30                         | 30   | 0                                       |
|            | 25                                 |                                 | 30                         | 28   | 6,7                                     |
|            | 50                                 |                                 | 30                         | 30   | 0                                       |
|            | 100                                |                                 | 30                         | 30   | 0                                       |

Анализ полученных данных показал, что смертность дафний не превышает 10%, что свидетельствует о том, что образцы лигноцементных композиций не оказывают острого токсического воздействия.

Проведённые исследования утилизации ЖЛС с получением лигноцементных композиций показали, что полученные материалы экологически безопасны и по эксплуатационным характеристикам не уступают промышленным образцам арболита и опилкобетона.

Более подробно процессы получения и исследования свойств лигноцементных композиций представлены в работе [142.]

### **4.3 Эколого-экономическая оценка предложенного способа утилизации жидких лигносульфонатов с получением лигноцементных композиционных строительных материалов**

#### **4.3.1 Технические решения по утилизации жидких лигносульфонатов с получением лигноцементных композиционных материалов**

На основании проведённого анализа технологий получения композиционных строительных материалов на основе цемента [147, 148] и полученных результатов исследований нами предложена схема утилизации ЖЛС с получением лигноцементных композиционных материалов, представленная на рисунке 4.21.



Рисунок 4.21 – Предполагаемая схема утилизации ЖЛС с получением лигноцементных блоков

Основными стадиями процесса получения ЛЦК являются смешение основных компонентов в заданных пропорциях, заливка в формы определённого размера и конфигурации, выдержка в формах в соответствии с требованиями к срокам схватывания высокоглинозёмистого цемента.

#### 4.3.2 Оценка общей эффективности затрат на проведение природоохранных мероприятий по переработке лигносульфонатов

Оценка эффективности природоохранных мероприятий складывается из величины предотвращенного экологического ущерба и экономического результата от внедрения природоохранных мероприятий [149].

Для оценки экологической эффективности разработанных способов утилизации лигносульфонатов проведён расчёт предполагаемого предотвращенного экологического ущерба в результате утилизации лигносульфонатов с получением композиционных строительных материалов согласно методике определения предотвращенного экологического ущерба [150].

Предотвращенный экологический ущерб земельным ресурсам рассчитывается по формуле 4.1:

$$U_{\text{пр}}^{\text{п}} = H_{\text{с}} \cdot S \cdot K_{\text{э}} \cdot K_{\text{п}} \quad (4.1), \text{ где}$$

| Норматив стоимости земель<br>$H_{\text{с}}$ , млн. руб./га | Площадь земель,<br>$S$ , га | Коэффициент экологической значимости территории, $K_{\text{э}}$ | Коэффициент для особо охраняемых территорий, $K_{\text{п}}$ |
|--|-----------------------------|---|---|
| 105  | 1,0                         | 1,9   | 1,5   |

Предполагаемый предотвращенный экологический ущерб земельным ресурсам от загрязнения 1 га земель составит 299,25 млн. руб./год.

При техногенном накоплении лигносульфонатов в окружающей среде они подвергаются медленной деструкции под действие осадков, УФ-лучей и микроорганизмов с образованием опасных химических соединений - полиароматических соединений и фенолов. Полураспад фенолов в почве составляет 23 дня, поэтому эффективнее рассчитать экологический ущерб от



загрязнения земель полиароматическими веществами, которые относятся ко 2 классу опасности.

Предполагаемый предотвращенный экологический ущерб от загрязнения земель химическим веществом 2-го класса опасности в течение отчетного периода рассчитывается по формуле 4.2.

$$У_{\text{прх}}^{\text{п}} = \sum_{i=1}^N (H_c \cdot S_i \cdot K_э \cdot K_{\text{п}}) \cdot K_{\text{Ха}} \quad (4.2), \text{ где}$$

| Норматив стоимости земель $H_c$ , млн. руб./га; | Площадь земель $S$ , га | Коэффициент экологической значимости земель, $K_э$ | Коэффициент особо охраняемых территорий, $K_{\text{п}}$ | Коэффициент предотвращения загрязнения химическими веществами, $K_{\text{Ха}}$ |
|---|-------------------------|--|---|--|
| 105   | 1,0                     | 1,9  | 1,5   | 3  |

Предполагаемый предотвращенный экологический ущерб от загрязнения 1 га земель химическими веществами, образующиеся в процессе деструкции лигносульфонатов, составит 897,77 млн. руб./год.

Экономический эффект от природоохранных мероприятий рассчитывается по формуле 4.3:

$$П = Д + \Delta У \quad (4.3),$$

где  $Д$  – чистая прибыль с учётом налога на прибыль;

$\Delta У$  – предотвращенный экологический ущерб;

Для оценки экономического эффекта от внедрения природоохранных мероприятий по утилизации ЖЛС с получением ЛЦБ (в соответствии с текущими ценами) были проведены ориентировочные расчёты капитальных и эксплуатационных затрат и определены основные технико-экономические показатели производства.

Расчёты были проведены с учётом создания производства по получению лигноцементных блоков мощностью 50 000 м<sup>3</sup>/год по готовому продукту.

К капитальным затратам были отнесены затраты на приобретение основного технологического оборудования. При расчёте ориентировочных капитальных затрат подбор оборудования осуществляли в соответствии со стандартным технологическим оборудованием, широко используемым в практике производства

композиционных строительных материалов. В таблице 4.10 представлены капитальные затраты и соответствующие им амортизационные отчисления.

Таблица 4.10 – Ориентировочная стоимость технологического оборудования

| Наименование оборудования  | Кол-во | Цена за ед., руб. | Стоимость, руб. | Амортизационный фонд |                 |
|----------------------------|--------|-------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
|                            |        |                   |                 | Норма, %             | Сумма, руб.     |
| Бункер накопитель-дозатор  | 3      | 29000             | 87000           | 14,286               | 12428,82        |
| Планетарный бетономеситель | 1      | 98000             | 98000           | 14,286               | 14000,28        |
| Вибропресс СГС-1           | 1      | 56000             | 56000           | 14,286               | 8000,16         |
| Вибротранспортер           | 1      | 110 000           | 110 000         | 14,286               | 15 714,6        |
| Штабелеукладчик ХМ-SNB-034 | 1      | 54 000            | 54 000          | 14,286               | 7 714,44        |
| Комплект оснастки          | 3      | 5 000             | 15 000          | 14,286               | 2142,9          |
| <b>Итого</b>               |        | <b>352 000</b>    | <b>420 000</b>  |                      | <b>60 001,2</b> |

В таблице 4.11 представлены затраты на сырьё для производства 1 м<sup>3</sup> лигноцементных блоков.

Таблица 4.11 – Затраты на сырьё для производства 1 м<sup>3</sup> ЛЦБ

| Наименование | Ед. изм. | Расход сырья на 1 м <sup>3</sup> | Цена, за ед. руб. | Стоимость за 1 м <sup>3</sup> , руб. |
|--------------|----------|----------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| ЖЛС          | кг       | 210                              | 0                 | 0                                    |
| ВГЦ-II       | кг       | 210                              | 20,9              | 4389,0                               |
| Макулатура   | кг       | 630                              | 0                 | 0                                    |
| <b>Итого</b> |          | -                                | -                 | <b>4389,0</b>                        |

При мощности производственного цеха 50 000 м<sup>3</sup>/год затраты на сырьё составят 219 450 000 руб/год.

Ориентировочные эксплуатационные расходы, необходимые для обеспечения работоспособности производственных фондов представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Эксплуатационные расходы производства

| Статьи затрат                                     | Стоимость, руб.       |
|---|-----------------------|
| Стоимость сырья                                   | 219 450 000,00        |
| Заработная плата рабочих                          | 12 500 000, 00        |
| Страховые взносы                                  | 4 125 000,00          |
| Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования | 12 465 500,00         |
| Общепроизводственные расходы, 30 %                | 74 562 000,00         |
| Общехозяйственные расходы, 0,8%                   | 2 585 000,00          |
| <b>Итого</b>                                      | <b>325 687 500,00</b> |

На основании полученных данных определена себестоимость 1 м<sup>3</sup> лигноцементных блоков, которая составила 6513,75 руб/м<sup>3</sup>.

Основные технико-экономические показатели производства ЛЦБ представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Технико-экономические показатели технологии утилизации ЖЛС

| Показатель  | Ед. изм.            | Величина             |
|---|---------------------|----------------------|
| Капитальные затраты                                   | руб.                | 420 000              |
| Мощность производства                                 | м <sup>3</sup> /год | 50 000               |
| Стоимость сырья:<br>- ВГЦ-II                          | руб/т               | 20 900               |
| Расходные нормы:<br>- ЖЛС<br>- ВГЦ-II<br>- Макулатура | т/м <sup>3</sup>    | 0,21<br>0,21<br>0,63 |
| Себестоимость 1 м <sup>3</sup> ЛЦБ                    | руб/м <sup>3</sup>  | 6513,75              |
| Цена реализации 1 м <sup>3</sup> ЛЦБ                  | руб/м <sup>3</sup>  | 7 000,0              |

Ожидаемый доход от внедрения технологии по утилизации ЖЛС с получением лигноцементных блоков рассчитывается по формуле 4.4:

$$\Pi = B \cdot (Ц - С) \quad (4.4)$$

*Исходные данные для расчёта:*

| Объём выпускаемой продукции (B), м <sup>3</sup> /год | Цена 1 м <sup>3</sup> ЛЦБ (Ц), руб/м <sup>3</sup> | Себестоимость ЛЦБ (С), руб/м <sup>3</sup> |
|--|---|---|
| 50000  | 7000  | 6513,75                                   |

Ожидаемый доход от внедрения технологии по утилизации ЖЛС с получением лигноцементных блоков составит 24 312 500 рублей.

Чистая прибыль с учётом налога на прибыль составит 19 450 000 рублей.

Полный годовой экономический эффект от природоохранных мероприятий рассчитывается по формуле 4.3:

$$\Pi = Д + \Delta У \quad (4.3),$$

где Д – чистая прибыль с учётом налога на прибыль – 19 450 000 рублей;

$\Delta У$  – предотвращенный экологический ущерб – 897,77 млн рублей;

Полный годовой экономический эффект от природоохранных мероприятий по утилизации ЖЛС:

$$\Pi = 19\,450\,000 + 897\,770\,000 = 914\,714\,800 \text{ руб.}$$

Коэффициент общей эффективности природоохранных затрат при утилизации ЖЛС рассчитывается по формуле 4.5:

$$\mathcal{E}_3 = \frac{\mathcal{E}}{C + E_n \cdot K} \quad (4.5),$$

где  $\mathcal{E}$  – полный годовой экономический эффект от природоохранных мероприятий – 914 714 800 рублей;

С – эксплуатационные затраты – 325 687 500 рублей;

К – капитальные затраты – 420 000 рублей;

$E_n$  – норматив эффективности капитальных вложений – 0,15.

$$\mathcal{E}_3 = \frac{914\,714\,800}{325\,687\,500 + 0,15 \cdot 420\,000} = 2,82$$

Как видно из представленных данных, коэффициент общей эффективности природоохранных затрат составляет 2,8, что свидетельствует об экономической эффективности инвестиций в проект по утилизации жидких лигносульфонатов с получением лигноцементных строительных материалов

Проведён сравнительный анализ себестоимости лигноцементных блоков с известными композиционными строительными материалами – арболит и опилкобетон. Результаты сравнительного анализа представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Сравнительный анализ себестоимости лигноцементных блоков с промышленными образцами опилкобетона и арболита

| Материал    | Физико-механические показатели |                          | Себестоимость<br>1 м <sup>3</sup> материала |
|-------------|--------------------------------|--------------------------|---|
|             | водопоглощение, %              | прочность на сжатие, МПа |   |
| ЛЦК         | 6,0                            | 7,0                      | 6513,75                                     |
| опилкобетон | 8,0                            | 3,5                      | 4854,17                                     |
| арболит     | 8,5                            | 3,5                      | 5409,17                                     |

Проведённый сравнительный анализ материалов показал, что себестоимость ЛЦБ сравнима с промышленными образцами арболита и опилкобетона, при этом полученные материалы экологически безопасны и обладают более высокими эксплуатационными характеристиками в сравнении с аналогами.

Предложенный способ утилизации ЖЛС с получением лигноцементных композиционных материалов позволяет не только снизить экологическую нагрузку на объекты окружающей среды, но и получить конкурентноспособные строительные материалы.

### **Выводы по разделу:**

1. Предложен способ утилизации ЖЛС с получением цементных композиционных материалов. Исследованы химический состав, физико-химические и физико-механические свойства высокоглинозёмистого цемента и обосновано его использование в качестве вяжущего при получении лигноэпоксидных композиций.

2. Исследовано влияние состава лигноцементных композиций на их физико-механические свойства. Методом математического планирования эксперимента определён оптимальный состав композиции: ВГЦ-II – 20-25 % масс.; ЖЛС – 20-25 % масс; макулатура – 55-60 % масс.

3. Установлены закономерности процесса получения композиционного материала и обоснован возможный механизм взаимодействия ЖЛС с алюминатом кальция. Показано, что процесс взаимодействия протекает по ионообменному механизму, при этом анионы лигносульфоната ( $\text{H}^+\text{SO}_3\text{-L}^-$  или  $\text{Na}^+\text{SO}_3\text{-L}^-$ ) замещаются катионами кальция, встраиваясь в кристаллическую структуру алюмината кальция.

4. Методом биотестирования доказано, что полученный материал не токсичен.

5. Предложена схема утилизации ЖЛС с получением цементных композиционных материалов. Рассчитан предотвращённый экологический ущерб при размещении ЛС в окружающей среде за счёт а) предотвращения деструкции с выделением загрязняющих веществ и б) загрязнения земель. Проведена эколого-экономическая оценка эффективности разработанного способа, которая свидетельствует об экономической целесообразности инвестиций в проект по утилизации ПЛС и ЖЛС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведена геоэкологическая оценка воздействия ЛС на компоненты окружающей среды. Показано, что техногенное накопление ЛС в окружающей среде является источником длительного негативного воздействия на геосферные оболочки Земли. Процессы медленной химической и биохимической деструкции отходов сопровождаются эмиссиями загрязняющих веществ в атмосферу (метан, углекислый газ, сероводород и др.); образующиеся продукты деструкции ЛС (фенол, крезол, ароматические соединения и др.) экологически опасны для объектов гидросферы и почвенного покрова. Рассчитан размер вреда, причинённого почве при размещении 1 т ЛС, который составляет 880 млн. рублей.

2. Разработан способ снижения экологической нагрузки производств сульфитной целлюлозы на водные объекты, заключающийся в повышении биодоступности щелоков в результате их реагентной обработки озоном или реактивом Фентона. Установлено, что использование реактива Фентона или озона позволяет повысить соотношение БПК<sub>5</sub>/ХПК с 0,075 до 0,4 и снизить показатель ХПК с 100800 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> до 760 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

3. Предложен способ утилизации ПЛС с получением экологически безопасных композиционных строительных материалов с использованием в качестве связующего – эпоксидной смолы марки ЭД-20. Доказано, что использование ПЛС позволяет на 50-68% снизить содержание отвердителя - полиэтиленполиамина (ПЭПА), обладающего токсичными свойствами. Установлена зависимость физико-химических и механических свойств полученных композиций от доли ПЛС и определён оптимальный состав композиций (ЭД-20 – 60-70% масс.; ПЛС – 30-40% масс.; ПЭПА – 3-3,5% масс.), по свойствам сравнимый с промышленными образцами древесностружечных плит.

4. Предложен способ утилизации ЖЛС с получением лигноцементных композиционных строительных материалов. Методом математического планирования установлена связь между составом и физико-механическими свойствами лигноцементной композиции и определён её оптимальный состав: ВГЦ-II – 20-25 % масс.; ЖЛС – 20-25 % масс.; распушённая макулатура 55-60 %

масс. Показано, что свойства полученных лигноцементных материалов сопоставимы с промышленными образцами арболита и опилкобетона. Методом биотестирования с использованием в качестве тест-объектов *Daphnia magna Straus* доказано, что полученный лигноцементный материал нетоксичен.

5. Проведена эколого-экономическая оценка предложенных способов утилизации ПЛС и ЖЛС с получением композиционных строительных материалов. Рассчитан предотвращённый экологический ущерб при размещении ЛС в окружающей среде за счёт а) предотвращения деструкции с выделением загрязняющих веществ и б) загрязнения земель. Расчёты показали, что при высвобождении 1 га земель предотвращённый ущерб соответственно может составить 299,25 и 897,77 млн. руб/год. Рассчитан коэффициент общей эффективности затрат на проведение природоохранных мероприятий по утилизации ПЛС и ЖЛС, который составляет 2,8, что свидетельствует об экономической целесообразности инвестиций в проект по утилизации ПЛС и ЖЛС.



**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ЛС – лигносульфонат

ПЛС – порошкообразный лигносульфонат

ЖЛС – жидкий лигносульфонат

ЛЭК – лигноэпоксидные композиции

ЛЦК – лигноцементные композиции

ЛЦБ – лигноцементные блоки

ДВП – древесноволокнистые плиты

ДСП – древесностружечные плиты

ДЭК – древесно-эпоксидные композиции

ЭВ – экстрактивные вещества

РВ – редуцирующие вещества

ВГЦ – высокоглинозёмистый цемент

ЭД – эпоксидная диановая смола

ЭС – эпоксидная смола

ПЭПА – полиэтиленполиамин

ЦСП – цементно-стружечная плита

ФФС – фенолформальдегидная смола

КФС – карбамидформальдегидная смола

ТГА – термогравиметрический анализ

ПДК – предельно-допустимая концентрация

ХПК – химическое потребление кислорода

БПК – биологическое потребление кислорода

ИКС – инфракрасная спектроскопия

ЦБП – целлюлозно-бумажная промышленность

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Российский статистический ежегодник. 2021: Стат. сб. / Росстат. – М., 2021 – 692 с.
2. Кряжев А. М. Наилучшие доступные технологии - основа развития целлюлозно-бумажной промышленности и лесопромышленного комплекса России в XXI веке. - СПб., 2020. - 90 с. - URL: <http://ecoline.ru/bat-basis-for-development-of-pulp-and-paper-industry-and-forestry-of-russia-in-21-century> / (дата обращения: 08.12.2022).
3. Богомолов, Б.Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: учебник для вузов / Б. Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов, А.А. Соколова и др. - М.: Лесная промышленность, 1989. – 360 с.
4. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 224 с.
5. Купряшкина Н. В. В центре внимания вопросы экологии сульфитно-целлюлозного производства // Бумажная промышленность. – 1990. № 4. с. 4 - 5.
6. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
7. Постникова М. В., Носкова О. А. Химия древесины и синтетических полимеров: Конспект лекций. Перм. гос. техн. ун-т. 2003. Ч. 1. – 60 с.
8. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.
9. Дудкин, М.С. Гемичеселлюлозы / Дудкин М.С., Громов В.С., Ведерников Н.А. и др. // Рига: Зинатне.1991. – 488 с.
10. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная пром-сть, 1978. – 368 с.
11. Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемичеселлюлоз. М.: Лесн. пром-сть, 1972. – 440 с.
12. Терентьева, Э. П., Удовенко Н. К., Павлова Е. А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие : Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова. - СПбГТУРП. - СПб., 2015. Ч. 2. – 83 с.

13. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А., Химия лигнина, М.: Лесная промышленность, 1964. – 864 с.
14. Гравитис, Я. А. Строение лигнина как полимера. Структура и образование лигнина с точки зрения теории ветвящихся процессов / Я.А. Гравитис, В.Г. Озоль- Калнин // Химия древесины. – 1977. № 3. - С. 24-30.
15. Сарканен, К. В. Лигнины: структура, свойства и реакции // К. В. Сарканен, К.Х. Людвиг; пер. с англ. - М.: Лесная промышленность, 1981. – 402 с.
16. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. - М.: Лесная промышленность, 1973. – 400 с.
17. Окулова Е.О., Гурьев А.В. Определение породного состава целлюлозы и полуцеллюлозы из лиственной древесины / Лесной журнал. – 2016. № 2. С. 121-130.
18. Hagglund, E., Chemistry of Wood. New York. 1951. – 831 p.
19. Непенин Ю. Н. Производство сульфатной целлюлозы : учеб. пособие для вузов / Ю.Н. Непенин. - 2-е изд., перераб. - М.: Лесная промышленность, 1990. – 600 с.
20. Шорыгина, Н.Н. Реакционная способность лигнина : учеб. / Н.Н. Шорыгина, В.М. Резников. – Наука, 1976. – 368 с.
21. Смирнов Р.Е. Производство сульфитных волокнистых полуфабрикатов. / учебное пособие, С-Петербургский государственный технологический ун-т растительных полимеров - СПб., 2010. – 146 с.
22. Gellerstedt, G. The reactions of lignin during sulfite pulping // Svensk Papperstidning. – 1976. V. 79. P. 537-543.
23. Kaufmann, Z. Über die chemischen Vorgänge beim Aufschluss von Holznach dem Sulfite prozess // ETH-Bibliothek, Zurich, Switzerland. – 1951. 100 p.
24. Афанасьев Н. И., Тельтевская С. Е., Макаревич Н. А., Парфенова Л.Н. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 162 с.

25. Богомолов, Б.Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: учебник для вузов / Б. Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов, А.А. Соколова и др. - М.: Лесная промышленность, 1989. – 360 с.
26. Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Никитин Н.И. - М.-Л.: Из-во Академии Наук СССР, 1962. – 711 с.
27. Christensen T., Basic biochemical processes in landfills // Sanitary Landfilling: Process, Technology and environmental impact / T. Christensen, R. Cossu, R. Stiegmann. – London: Academic Press, 1989. – 220 p.
28. Bjorklund A. Environmental systems analysis waste management / AFR report, 1998.
29. Управление отходами. Сточные воды и биогаз полигона захоронения твердых бытовых отходов : монография / Я.И. Вайсман [и др.] ; под ред. Я.И. Вайсмана. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. – 259 с.
30. С. И. Хачева. Пути микогенного разложения древесины в лесных экосистемах особо охраняемых природных территорий республики Абхазия / Ученые записки Казанского университета. – 2015. Т. 157. №1. С. 75-89.
31. Новожилов, Е.В. Оценка биоресурса сульфитных щелоков как сырья для производства кормовых дрожжей / Е.В. Новожилов // Лесной журнал. – 1999. № 6. С. 179-188.
32. Tamara Llano, Cristina Rueda, Elena Dosal, Ana Andrés, Alberto Coz. Multi-criteria analysis of detoxification alternatives: Techno-economic and socio-environmental assessment // Biomass and Bioenergy. – 2021. № 54. P. 10. 106274.
33. Rueda, C. Biorefinery options to valorize the spent liquor from sulfite pulping / C. Rueda, P. A. Calve, G. Moncalian, G. Ruiz, A. Coz. // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2015. V. 12. P. 2218-2226.
34. Jagannadh Satyavolu, Jogi Ganesh Dattatreya Tadimetri, Rajeeva Thilakarathne. Xylose production and the associated integration for biocoal production // Energy Conversion and Management. – 2021. № 10. P. 100073.
35. Maria E. Vallejos, Maria C. Area. Xylitol as Bioproduct from the Agro and Forest Biorefinery // Food Bioconversion. – 2017. P. 411-432.

36. Tao Li, Sudhakar Takkellapati. The current and emerging sources of technical lignins and their applications // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. – 2018. V. 12. Iss. 5. P. 756-787.
37. Rita Branco, Luísa Serafim, Ana Xavier. Second Generation Bioethanol Production: On the Use of Pulp and Paper Industry Wastes as Feedstock // *Fermentation*. – 2018. V.5. Iss. 1. P. 1-30.
38. Xiang You, Adriaan van Heiningen, Herbert Sixta, Mikhail Iakovlev. Kinetics of SO<sub>2</sub>–ethanol–water (AVAP) fractionation of sugarcane straw // *Bioresource Technology*. – 2016. № 212. P. 111-119.
39. Tamara Llano, Natalia Quijorna, Ana Andrés, Alberto Coz. Sugar, acid and furfural quantification in a sulphite pulp mill: Feedstock, product and hydrolysate analysis by HPLC/RID // *Biotechnology Reports*. – 2017. № 15. P. 75-83.
40. Fernando Pérez-García, Arthur Burgardt, Dina R. Kallman, Volker F. Wendisch, Nadav Bar. Dynamic Co-Cultivation Process of *Corynebacterium glutamicum* Strains for the Fermentative Production of Riboflavin // *Fermentation*. – 2021. V.7. Iss.1. P. 1-22.
41. Гоготов А.Ф., Бабкин В.А. Лигнин – Потенциальный источник ценных низкомолекулярных соединений // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 1994. Т. 2. № 2. С. 597–603.
42. Тарабанько В.Е., Иванченко Н.М., Коропачинская Н.В., Кузнецов Б.Н. Исследование процессов переработки древесины и лигносульфонатов в продукты тонкого органического синтеза // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 1996. Т. 4. № 4. С. 405–418.
43. Emsley J. Plant a tree for chemistry. // *New Scientist*. – 1987. V. 116. Iss. 1581. P. 39–42.
44. Пат. Способ получения ванилина: патент: № 1497994 РФ / Булат А.Д., Некрасов С.В., Пассет Б.В., Фошкин В.Г., заявл. 04.03.87; опубл. 10.11.95.
45. Pat. 4075248 USA. Production of syringaldehyde from hardwood waste pulping liquors / Marshall H.B., Vincent D.L. // IPC C 07 C 45/00. Publ. 21.02.78.

46. Y. Laleh, H. Fariborz. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission // *Journal of Environmental Management*. – 2015. V.1. Iss. 158. P. 146-157.
47. Hubbe M. A., Metts J. R., Hermosilla D., Blanco M. A., Yerushalmi L., Haghghat F., Lindholm-Lehto, P., Khodaparast, Z., Kamali, M. Waste water treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities // *BioRes*. – 2016. V.11. Iss. 3. P. 7953-8091.
48. Boguniewicz-Zablocka, Iwona Klosok-Bazan. Original Research Sustainable Processing of Paper Industry Water and Wastewater: A Case Study on the Condition of Limited Freshwater Resources // *Polish Journal of Environmental Studies* – 2020. V. 29. Iss. 3. P. 2063-2070.
49. Goletic, S., Avdic, N. The Cellulose and Paper Industry Wastewater Treatment // *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*. – 2012. №6. P. 46-49.
50. Cabrera M.N. Pulp Mill Wastewater: Characteristics and Treatment // Submitted. – 2016. № 7. P.119-139.
51. Драгинский, В/ Л. Озонирование в процессах очистки воды / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, В. Г. Самойлович. - Москва : ДеЛиПринт, 2007. – 395 с.
52. Thompson G, Swain J, Kay M, Forster CF. The treatment of pulp and paper mill effluent: A review. *Bioresour Technol*. – 2001. V. 77. Iss. 3. P. 275–86.
53. Chen, I. Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles / I Chen, J. Ma, X. Li, J. Zhang, J. Fang, Y. Guan, P. Xie // *Environmental Science and Technology*. – 2011. № 45. P. 3925-3930.
54. Li, W. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products / W. Li, V. Nanaboina, Q. Zhou, G.V. Korshin // *Water Research*. – 2012. № 46. P. 403-412.

55. Kinetic and mechanistic investigation of mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process / N. Bensalah, A. Khodary, A. Abdel-Wahab // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. № 189. P. 479- 485.

56. Свинороев Ю.А. Новые литейные связующие на лигносульфатной основе / Ю.А. Свинороев, К.Г. Семенов, В.В. Чернов // *Современные материалы, техники и технологии*. – 2017. № 1. С. 184-189.

57. Лигносульфонаты в литейной технологии / Булгакова А. И. // *Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: Сборник научных трудов*. Вып. 12 *Материалы Всероссийской Красноярск*, июнь, 2006 - Красноярск, 2006. – С. 9.

58. Пат. Жидкая самотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней: патент: № 990397 СССР / Давшан М.Л., Давшан Г.Л., Московченко В.Н., Жучков В.П., заявл. 14.10.81; публ. 23.01.83

59. Пат. Жидкая самотвердеющая смесь для изготовления литейных стержней и форм: патент: № 31156802 СССР / Большаков Л.А., Малакуцко В.В., Бесчасный Б.С., Давшан Г.Л., заявл. 11.09.83; опубл. 23.05.85.

60. Chen G., Zhang J Yang N.-W, Ma Y.-F. The evaluation of sodium hydroxymethyl lignosulfonate as an ecofriendly drilling fluid additive // *Petroleum Science and Technology*. – 2014. V.32. Iss. 15. P. 1816-1823.

61. Гаврилов, Б.М. Импортозамещающие лигнополимерные реагенты для буровых растворов / Б.М. Гаврилов, Е.Н. Молканова, О.М. Щербаева: сб. науч. тр. / ОАО НПО «Бурение». - Краснодар, 2003. Вып.9. – С. 38-50.

62. Кистер, Э.Г. Химическая обработка буровых растворов / Э.Г. Кистер. - М.: Недра, 1972. – 392 с.

63. Пат. Способ получения лигносульфонатного реагента для буровых растворов: патент: № 2152419 / Вахрушев Л.П., Пеньков А.И., Растегаев Б.А., Кошелев В.Н., Дубакин А.С., Архипов А.И., Иванов В.Д., заявл. 07.09.98, публ. 10.07.2000.

64. Пат. Способ приготовления реагента «лигнотин» для буровых растворов: патент: № 2106383 / Гаврилов Б.М., Мойса Ю.Н., Коновалов Е.А.,

Рябокони А.А., Ибрагимов Ф.Б., Рудь Н.Т., Щербаева О.М., Колесов А.И., заяв. 04.04.97, публ. 10.03.1998.

65. Пат. Способ приготовления реагента для обработки буровых растворов: патент: №2211852 / Акчурин Х.И., Нигматуллина А.Г., Нигматуллин Ф.Н., Колесов С.В., Мартыанова С.В., Комкова Л.П. – 10.09.2003.

66. Пат. Способ получения бурового реагента: патент: №2375404 / Кудашева Ф. Х., Бадикова А.Д., Тептерева Г.А., Куляшова И.Н., Гимаев Р.Н., Бикбулатов Р.Х., Небит А.Н., Юлбарисов И.М. – 10.12.2009.

67. Смирнов А. Д. Использование технических лигносульфонатов для консервирования зеленых кормов при производстве молока и мяса крупного рогатого скота: автореф. дис. канд. с.-х. наук. СПб., 1997. – 20 с.

68. Пат. Способ получения консерванта для силосования зеленых кормов: патент: № 2038810 / Кучин Н.Н., Крылов Е.А. – 09.07.1995.

69. Пат. Способ производства гранулированных кормов: патент: 2038808 / Кучин Н.Н., Крылов Е.А., Колесова Л.Г. – 09.07.1995.

70. Пат. Способ производства гранулированных кормов: патент: № 2038808 РФ / Кучин Н.Н., Крылов Е.А., Колесова Л.Г. – 09.07.1995.

71. Пат. Способ получения органического удобрения: патент: № 1052505 СССР / Гришкова Л.А., Кашюба В.Ю., Стацкявичюс М.Ф., Суховей З.И., заяв. 13.05.82, публ. 07.11.83.

72. Sahan A. The effect of lignosulfonates on concretes produced with cements of variable fineness and calcium aluminate content // Construction and Building Materials. – 2017. V. 131. P. 347-360.

73. B.O. Myrvold. A new model for the structure of lignosulphonates / Ind. Crops Prod. – 2008. P. 214–219.

74. Origin and industrial applications of lignosulfonates with a focus on their use as superplasticizers in concrete / Damien Breilly [and others] // Construction and Building Materials. – 2021. V. 301. P. 1-52.

75. Flatt R. Understanding the rheology of concrete / R. Flatt, I. Schober. - Woodhead Publishing Limited, 2012. – 364 p.



76. Li, K.; Geng, X. Formaldehyde-Free Wood Adhesives from Decayed Wood // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2005. V. 26. P. 529–532.
77. Jang, Y.; Huang, J.; Li, K. A New Formaldehyde-Free Wood Adhesive from Renewable Materials // *International Journal Adhesion and Adhesives*. – 2011. V. 31. P. 754–759.
78. Gong, X.; Liu, T.; Yu, S.; Meng, Y.; Lu, J.; Cheng, Y.; Wang, H. The Preparation and Performance of a Novel Lignin-Based Adhesive without Formaldehyde // *Industrial Crops and Products*. – 2020. V. 153. P. 112593.
79. Çetin, N.S.; Özmen, N. Use of Organosolv Lignin in Phenol-Formaldehyde Resins for Particleboard Production: II. Particleboard Production and Properties // *International Journal Adhesion and Adhesives*. – 2002. V. 22. P. 481–486.
80. Zhang, W.; Ma, Y.; Wang, C.; Li, S.; Zhang, M.; Chu, F. Preparation and Properties of Lignin-Phenol-Formaldehyde Resins Based on Different Biorefinery Residues of Agricultural Biomass // *Industrial Crops and Products*. – 2013. V. 43. P. 326–333.
81. Qiao, W.; Li, S.; Guo, G.; Han, S.; Ren, S.; Ma, Y. Synthesis and Characterization of Phenol-Formaldehyde Resin Using Enzymatic Hydrolysis Lignin // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. V. 21. P. 1417–1422.
82. Kalami, S.; Arefmanesh, M.; Master, E.; Nejad, M. Replacing 100% of Phenol in Phenolic Adhesive Formulations with Lignin // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. V. 134. P. 45124.
83. Raquez, J.M.; Deleglise, M.; Lacrampe, M.F.; Krawczak, P. Thermosetting (Bio)Materials Derived from Renewable Resources: A Critical Review // *Progress in Polymer Science*. – 2010. V. 35. P. 487–509.
84. Wang, M.; Leitch, M.; Xu, C. Synthesis of Phenol-Formaldehyde Resol Resins Using Organosolv Pine Lignins // *European Polymer Journal* – 2009. V. 45. P. 3380–3388.
85. Jing, Z.; Lihong, H.; Bingchuan, L.; Caiying, B.; Puyou, J.; Yonghong, Z. Preparation and Characterization of Novolac Phenol-Formaldehyde Resins with

Enzymatic Hydrolysis Lignin // Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineers – 2015. V. 54. P. 178–182.

86. El Mansouri, N.E.E.; Salvado, J. Structural Characterization of Technical Lignins for the Production of Adhesives: Application to Lignosulfonate, Kraft, Soda-Anthraquinone, Organosolv and Ethanol Process Lignins. // Industrial Crops and Products. – 2006. V. 24. P. 8-16.

87. Pang, B.; Yang, S.; Fang, W.; Yuan, T.Q.; Argyropoulos, D.S.; Sun, R.C. / Structure-Property Relationships for Technical Lignins for the Production of Lignin-Phenol-Formaldehyde Resins // Industrial Crops and Products. – 2017. V. 108. P. 316–326.

88. Г.С. Варанкина, Д.С. Русаков, А.В. Иванова, А.М. Иванов. Снижение токсичности древесных клееных материалов на основе модифицированных лигносульфонатами карбамидоформальдегидных смол/ Системы. Методы. Технологии. – 2016. № 3. С. 154-160.

89. Formaldehyde emissions from particle board made with phenol–urea–formaldehyde resin prepared by different synthesis methods / J. Kim, J-H. Lee, S. Jeong, S. Lim // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2015. V. 28. Iss. 19. P. 2090–2130.

90. Formaldehyde and VOC emissions from plywood panels bonded with bio-oil phenolic resin / L. Jia, J. Chu, J. Li, J. Ren, P. Huang, D. Li // Environmental Pollution. – 2020. V. 264. P. 114819.

91. Petar Antov, George I. Mantanis and Viktor Savov. Development of Wood Composites from Recycled Fibres Bonded with Magnesium Lignosulfonate / Forests. – 2020. V.11. Iss. 6. P. 2-11.

92. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа В.И. Ивлев, Н.Е. Фомин, В.А. Юдин [и др.] – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – 44 с.

93. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт; пер. с англ. под ред. В.А. Степанова и В.А. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

94. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

95. Вилков, Л.В. Физические методы исследования в химии / Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин – М.: Мир. – 2006. – 683 с.
96. Методы оценки биостойкости материалов / Е.Л. Пехташева, А.Н. Неверов, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина, Н.Е. Темникова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. Т. 15. № 8. С. 163-166.
97. Ковба, Л.А. Рентгенофазовый анализ / Л.А. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. - 183 с.
98. Пен, Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. –Красноярск: СибГТУ-Кларетианум, 2003. – 246 с.
99. Орлов В.А. Озонирование воды. М., Стройиздат, 1984. – 86 с.
100. Ковалева В.В. Окислительная деструкция лигнина и лигноцеллюлозных материалов под действием озона: Автореф, дис. канд. техн. – Москва, 2000. – 18 с.
101. Ксенофонтова М.М. Окисление лигнинов озоном в присутствии ионов переходных металлов и перекиси водорода: Автореф, дис. канд. техн. – Москва, 2003. – 23 с.
102. Bacardit, J. Effect of salinity on the photo-Fenton process. Industrial & Engineering Chemistry Research / J.Bacardit, J.Stotzner, E.Chamarro// Bibliography. – 2007. № 46. P. 7615 - 7619.
103. Chong, M. N. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review / M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint // Water Research. – 2010. V. 44. P. 2997-3027.
104. Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles / I. Chen, J. Ma, X. Li, J. Zhang, J. Fang, Y. Guan, P.Xie // Environmental Science and Technology. – 2011. № 45. P. 3925-3930.
105. Li, W. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products / W. Li, V.Nanaboina, Q. Zhou, G.V.Korshin // Water Research. – 2012. № 46. P. 403-412.

106. Bensalah, N. Kinetic and mechanistic investigation of mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process / N. Bensalah, A. Khodary, A. Abdel-Wahab // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. № 189. P. 479-485.
107. Salsabilla A. Yani<sup>1</sup>, Tuty Emilia Agustina<sup>1</sup>, M. Fitri Hadiah<sup>1</sup>. Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater by using Fenton Method // *Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry*. – 2020. V. 5. Iss. 2. P. 49-53.
108. The Fenton oxidation of biologically treated paper and pulp mill effluents performance and kinetic study / Brink A., Sheridan C.M., Harding K.G. // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2017. V. 107. P. 206-215.
109. Fenton Degradation of Lignin Wastewater in a Batch Process for Pulp and Paper Industry: Kinetic and Economic Aspect / Riadi L., Miracle T., Hartawati M. // *International Journal of Engineering and Technology*. – 2019. V. 11. № 5. P. 1102-1107.
110. R. Mirski, D. Dukarska, A. Derkowski, R. Czarnecki, D. Dziurka. By-products of sawmill industry as raw materials for manufacture of chip-sawdust boards / *Journak of Building Engineering*. – 2020. V. 32. P. 101460.
111. V. Ihnat, H. Lübke, A. Russ. Waste agglomerated wood materials as a secondary raw material for chipboards and fiberboards. Part I. Preparation and characterization of wood chips in terms of their reuse // *Wood Research*. – 2017. V. 62. P. 45-56.
112. Salthammer, T.; Mentese, S.; Marutzky, R. Formaldehyde in the Indoor Environment // *Chemical Reviews*. – 2010. V. 110. P. 2536-2572.
113. Кислова, Ю. Российский рынок эпоксидных смол / Ю. Кислова // *Композитный мир*. – 2009. № 12. С. 20-21.
114. Бобылев, А.А. Состояние и перспективы развития эпоксидных материалов. Специальные смолы. / В.А. Бобылев // *Композитный мир*. – 2006. № 6. С. 14-17.
115. New polymer compositions based on epoxy resin filled with man-made waste / Sorokin V.V., Sharapov O.N., Shun'kin N.M., Kiryushina N.Yu. // *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. – 2019. №. 6. P. 8-13.

116. Chelyshev I.A., Panova L.G. The use of crop production methods as fillers of polymer compositions // *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta.* – 2016. №. 1. P. 41-46 (in Russian).

117. Maysuradze N.V., Abdrakhmanova L.A. Filling of epoxy compositions with dispersed organo-inorganic waste // *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta.* – 2015. №. 18. P. 179-181.

118. Швед, Е.Н. Эпоксидные композиции холодного ангидридного отверждения на основе ЭД-20 / Е.Н. Швед [и др.] // *Пластические массы.* – 2011. №. 10. С. 8-10.

119. Pham HQ, Marks MJ. Epoxy resins. *Encyclopedia of industrial chemistry* // Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH. – 2012. P. 156-238.

120. Gonzalez M.G., Cabanelas J.C., Baselga J. Applications of FTIR on epoxy resins – identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake // In: Theophile T, editor. *Infrared spectroscopy-materials science, engineering and technology.* Rijeka Croatia: In Tech Publisher. – 2012. P. 261-284.

121. Ratna D. *Handbook of thermoset resins* // Shropshire UK: Smithers Publisher. – 2009. P. 424.

122. Amaral C, Rodriguez R, Garcia F, Junior L, Caralho E. Impact of aliphatic amine comonomers on DGEBA epoxy network properties // *Polymer Engineering Science.* – 2013. V. 54. Iss. 9. P. 2132-2140.

123. Furkan H. Isikgor, C. Remzi Becer. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers // *Polymer Chemistry.* – 2015. V. 6. Iss. 25. P. 4497-4559.

124. Hong Pan, Gang Sun, Tao Zhao. Synthesis and characterization of aminated lignin // *International Journal of Biological Macromolecules.* – 2013. V. 59. P. 221-226.

125. Daejung Kim, Dai-Soo Lee, Youn-Sik Lee. Curing Behavior of an Epoxy Resin with Hardener Formulations Composed of MDI-phenol Adduct and Diethylenetriamine // *Polymer Korea.* – 2018. №. 42. P. 1-7.

126. Yoo MJ, Kim SH, Park SD, Lee WS, Sun JW, Choi JH, et al. Investigation of curing kinetics of various cycloaliphatic epoxy resins using dynamic thermal analysis // *European Polymer Journal*. – 2010. V. 46. Iss. 5. P. 1158-1162.

127. Пат. Древесно-эпоксидные композиции: патент: № 228829 РФ / Ярцев В.П., Киселева О.А., Лоттс Н.С., заявл. 20.05.05, публ. 10.12.06.

128. Микульский В.Г., Горчаков Г.И., Козлов В.В., Куприянов В.Н., Орентлихер Л.П., Рахимов Р.З., Сахаров Г.П., Хрулев В.М. Строительные материалы (Материаловедение. Строительные материалы). – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2007. – 519 с.

129. Influence of gluconate, lignosulfonate or glucose on the C3A hydration in the presence of gypsum with or without lime / Maria Colleparidi, Saveria Monosi, Giacomo Moriconi, MarcoPauri // *Cement and Concrete Research*. – 1984. V. 14. Iss. 1. P.105-112.

130. Lukasz Klapiszewski, Izabela Klapiszewska, Agnieszka Slosarczyk, Teofil Jesionowski. Lignin-Based Hybrid Admixtures and their Role in Cement Composite Fabrication // *Molecules*. – 2019. № 24. P. 3544.

131. Ruwoldt J. A Critical. Review of the Physicochemical Properties of Lignosulfonates: Chemical Structure and Behavior in Aqueous Solution, at Surfaces and Interfaces // *Surfaces*. – 2020. V. 3. Iss. 4. P. 622-648.

132. Lukasz Klapiszewski, Artur Jamrozik, Beata Strzemiecka, Iwona Koltsov, Bartlomiej Borek, Danuta Matykiewicz, Adam Voelkel, Teofil Jesionowski. Characteristics of Multifunctional, Eco-Friendly Lignin-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hybrid Fillers and Their Influence on the Properties of Composites for Abrasive Tools // *Molecules*. – 2017. № 22. P. 1920.

133. Смазывающие вещества, содержащие лигносульфонат, способ их получения и применения [Текст] : пат. 2554873 Рос. Фед. : МПК С 10 М С2/11.

134. Pöllmann, H. Calcium aluminate cements – raw materials, differences, hydration and properties // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2012. V. 74. Iss. 1. P. 1-82.

135. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные минеральные вяжущие материалы. – Москва: Инфора-Инженерия, 2011. – 544 с.
136. Bonewitz, R. Rocks and minerals. 2012. 2nd ed. London: DK Publishing.
137. Mikouchi T, Zolensky M, Ivanova M. et al. A new high-pressure calcium aluminum oxide from the Northwest Africa 470 CH3 chondrite characterized using electron backscatter diffraction analysis // American Mineralogist. – 2009. V. 94. P. 746–750.
138. Saout G.Le., Kocaba V., Scrivener K.L. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement // Cement and Concrete Research. – 2011. №. 41. P. 133-148.
139. Абызов, А.М. Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ на минидифрактометре «Дифрей» : учебное пособие / А.М. Абызов. – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2008. – 96 с.
140. Использование лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности для получения лигноэпоксидных композиционных материалов / Жуланова А.Е. // Экология и промышленность России. – 2023. Т. 27. №3. С. 18-23.
141. Утилизация лигносульфонатов с получением композиционных строительных материалов / Жуланова А.Е., Глушаноква И.С. // Теоретическая и прикладная экология. – 2022. №1. С. 134-139.
142. Лигноцементные композиции на основе лигнисодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности / Жуланова А.Е., Глушанкова И.С. // Экология и промышленность России. – 2021. Т. 26. №9. С. 32-36.
143. Стратегия обращения с отходами целлюлозно-бумажной промышленности, содержащими лигносульфонаты / Глушанкова И.С., Жуланова А.Е., Ардуанова А.М., Миков А.Г. // Безопасность в техносфере. – 2020. № 3. С. 28-32.
144. Выбор реагентов для локальной очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства / Глушанкова И.С., Михайлова А.М., Жуланова А.Е. // Вопросы современной науки и практики. – 2020. №2 (76). С. 09-15.

145. Способы утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности / Жуланова А.Е., Глушанкова И.С. // Технологии переработки отходов с получением новой продукции : материалы III Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, г. Киров, 24 нояб. 2021 г. / Вят. гос. ун-т, Федер. гос. унит. предприятие "Федер. экол. оператор", Информ. центр по атом. энергии Кирова [и др.]. - Киров : Вят. гос. ун-т, 2021.

146. Об утверждении методики исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды [Электронный ресурс]: приказ МПР РФ от 08.07.2010 № 238. – Доступ из справ.-правовой системы Консультант-Плюс.

147. Технология композиционных материалов и изделий / С. И. Конаков // Технология деревообработки : СЛИ. – Сыктывкар, 2008. – 48 с.

148. Сафин Р.Р. Усовершенствование технологии производства ДПК / Р.Р. Сафин, Р.В. Салимгараева, К.В. Бикмуллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. № 5. С. 191-193.

149. Экономические основы экологии: учебник. – СПб: Спец. лит-ра, 1997 – 30 с.

150. Методика определения предотвращенного экологического ущерба 30.11.1999. – 41 с.



## РАСШИФРОВКА РЕЗУЛЬТАТОВ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА МАРКИ ВГЦ-II

### Результаты рентгенофазового анализа образца «ВГЦ-II»

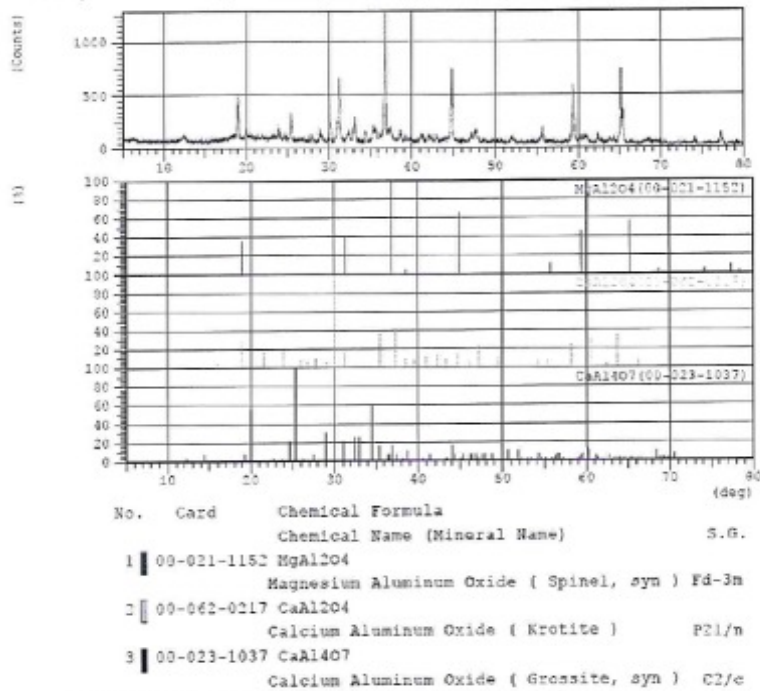
Исследование фазового состава образца проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 японской фирмы «Shimadzu». Обработка рентгенограмм производилась с использованием программного обеспечения «XRD 6000/7000 Ver. 5.21».

Условия проведения анализа (съемки образца на дифрактометре):

| Диапазон угла сканирования<br>2θ, град | Рентгеновская трубка | Напряжение трубки, кВ | Ток трубки, мА | Скорость сканирования, град/мин | Шаг сканирования, град | Щели     |          |        |
|--|----------------------|-----------------------|----------------|---------------------------------|------------------------|----------|----------|--------|
|  |                      |                       |                |                                 |                        | DS, град | SS, град | RS, мм |
| от 5 до 80                             | Cu                   | 30                    | 30             | 0,8                             | 0,02                   | 1        | 1        | 0,15   |

Для отделения КВ составляющей рентгеновского излучения при проведении анализа использовался монохроматор.

Рисунок 1 - Результаты расшифровки рентгенограммы образца «ВГЦ-II».



В образце «ВГЦ-II» идентифицированы фазы:

- MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (структура минерала «Spinel», пространственная группа Fd-3m);
- CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (структура минерала «Krotite», пространственная группа P21/n);
- CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (структура минерала «Grossite», пространственная группа C2/c).

В таблице 1 представлена информация об идентифицированных пиках на дифрактограмме образца «ВГЦ-II».

Таблица 1 – Информация о пиках на дифрактограмме образца «ВГЦ-II».

| № пика | $\langle 2\theta \rangle$ | $\langle d \rangle$ | $\langle I \rangle$ | $\langle I/I_0 \rangle$ |
|--------|---------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| 1      | 19,0295                   | 4,65997             | 247                 | 29                      |
| 2      | 20,0154                   | 4,4326              | 53                  | 6                       |
| 3      | 23,9956                   | 3,70561             | 61                  | 7                       |
| 4      | 24,7106                   | 3,59998             | 36                  | 4                       |
| 5      | 25,4623                   | 3,49538             | 141                 | 16                      |
| 6      | 28,9912                   | 3,07744             | 76                  | 9                       |
| 7      | 29,1844                   | 3,0575              | 35                  | 4                       |
| 8      | 30,1162                   | 2,96499             | 293                 | 34                      |
| 9      | 31,0221                   | 2,88044             | 93                  | 11                      |
| 10     | 31,2893                   | 2,85645             | 377                 | 44                      |
| 11     | 32,2806                   | 2,77096             | 36                  | 4                       |
| 12     | 32,5004                   | 2,75272             | 54                  | 6                       |
| 13     | 32,9799                   | 2,71378             | 59                  | 7                       |
| 14     | 33,1769                   | 2,69812             | 145                 | 17                      |
| 15     | 34,4184                   | 2,60358             | 65                  | 8                       |
| 16     | 34,5983                   | 2,59046             | 48                  | 6                       |
| 17     | 35,4097                   | 2,53293             | 90                  | 10                      |
| 18     | 35,6574                   | 2,5159              | 67                  | 8                       |
| 19     | 36,8381                   | 2,43793             | 864                 | 100                     |
| 20     | 37,181                    | 2,41623             | 67                  | 8                       |
| 21     | 37,4134                   | 2,40176             | 78                  | 9                       |
| 22     | 38,6706                   | 2,32652             | 58                  | 7                       |
| 23     | 41,188                    | 2,18995             | 39                  | 5                       |
| 24     | 41,9558                   | 2,15163             | 38                  | 4                       |
| 25     | 42,9276                   | 2,10514             | 36                  | 4                       |
| 26     | 44,797                    | 2,02154             | 512                 | 59                      |
| 27     | 47,1096                   | 1,92755             | 39                  | 5                       |
| 28     | 47,6576                   | 1,90666             | 70                  | 8                       |
| 29     | 51,9102                   | 1,76002             | 37                  | 4                       |
| 30     | 55,6175                   | 1,65116             | 90                  | 10                      |
| 31     | 59,3246                   | 1,55652             | 400                 | 46                      |
| 32     | 60,2792                   | 1,53413             | 43                  | 5                       |
| 33     | 60,7584                   | 1,52317             | 36                  | 4                       |
| 34     | 61,0425                   | 1,51676             | 35                  | 4                       |
| 35     | 62,3308                   | 1,48847             | 74                  | 9                       |
| 36     | 64,2761                   | 1,44804             | 38                  | 4                       |
| 37     | 65,206                    | 1,42962             | 530                 | 61                      |
| 38     | 77,2947                   | 1,23342             | 83                  | 10                      |

В таблице: No – порядковый номер пика,  $\langle 2\theta \rangle$  – угол дифракции рентгеновского луча в градусах,  $\langle d \rangle$  – межплоскостное расстояние в ангстремах,  $\langle I \rangle$  – интенсивность пика в импульсах,  $\langle I/I_0 \rangle$  – отношение интенсивности данного пика к интенсивности максимального пика в %.

## РАСШИФРОВКА РЕЗУЛЬТАТОВ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА ЛИГНОЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

### Результаты рентгенофазового анализа образца «ЛЦК».

Исследование фазового состава образца проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 японской фирмы «Shimadzu». Обработка рентгенограмм производилась с использованием программного обеспечения «XRD 6000/7000 Ver. 5.21».

Условия проведения анализа (съемки образца на дифрактометре):

| Диапазон угла сканирования 2θ, град | Рентгеновская трубка | Напряжение трубки, кВ | Ток трубки, mA | Скорость сканирования, град/мин | Шаг сканирования, град | Щели     |          |        |
|-------------------------------------|----------------------|-----------------------|----------------|---------------------------------|------------------------|----------|----------|--------|
|                                     |                      |                       |                |                                 |                        | DS, град | SS, град | RS, мм |
| от 5 до 80                          | Cu                   | 30                    | 30             | 0,8                             | 0,02                   | 1        | 1        | 0,15   |

Для отделения Kβ составляющей рентгеновского излучения при проведении анализа использовался монохроматор.

На рисунке 1 представлены результаты расшифровки рентгенограммы образца «ЛЦК».

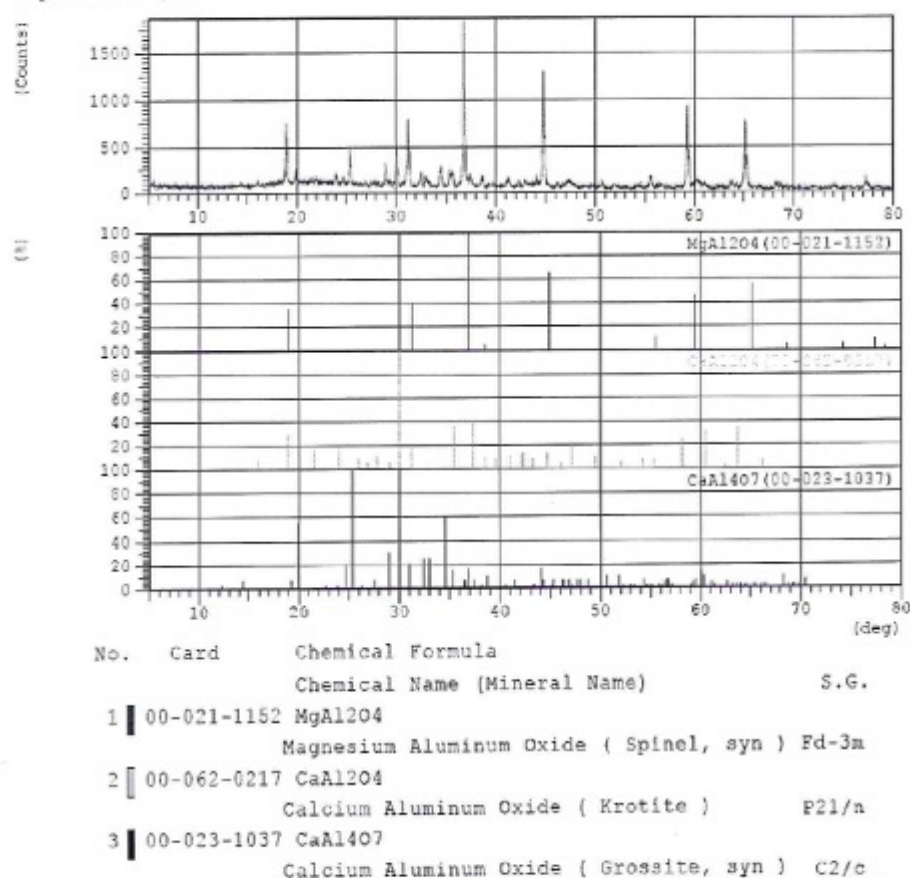


Рисунок 1 – Результаты расшифровки рентгенограммы образца «ЛЦК»

В образце «ЛЦК» идентифицированы фазы:

- $MgAl_2O_4$  (структура минерала «Spinel», пространственная группа Fd-3m);
- $CaAl_2O_4$  (структура минерала «Krotite», пространственная группа P21/n);
- $CaAl_4O_7$  (структура минерала «Grossite», пространственная группа C2/c).

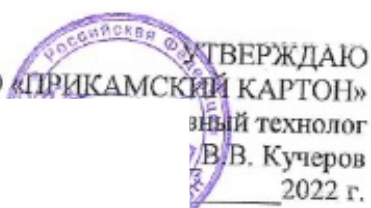
В таблице 1 представлена информация об идентифицированных пиках на дифрактограмме образца «ЛЦК».

Таблица 1 – Информация о пиках на дифрактограмме образца «ЛЦК».

| № пика | $\langle 2\theta \rangle$ | $\langle d \rangle$ | $\langle I \rangle$ | $\langle I/I_0 \rangle$ |
|--------|---------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| 1      | 19,0276                   | 4,66043             | 419                 | 30                      |
| 2      | 20,006                    | 4,43466             | 89                  | 6                       |
| 3      | 24,0009                   | 3,7048              | 72                  | 5                       |
| 4      | 24,7054                   | 3,60073             | 47                  | 3                       |
| 5      | 25,4562                   | 3,4962              | 247                 | 18                      |
| 6      | 28,9868                   | 3,07789             | 179                 | 13                      |
| 7      | 30,1038                   | 2,96618             | 342                 | 25                      |
| 8      | 31,0221                   | 2,88044             | 107                 | 8                       |
| 9      | 31,2657                   | 2,85855             | 481                 | 35                      |
| 10     | 32,5061                   | 2,75225             | 104                 | 8                       |
| 11     | 32,9831                   | 2,71353             | 90                  | 6                       |
| 12     | 34,4184                   | 2,60358             | 124                 | 9                       |
| 13     | 34,5383                   | 2,59482             | 138                 | 10                      |
| 14     | 35,4234                   | 2,53199             | 142                 | 10                      |
| 15     | 35,6771                   | 2,51456             | 99                  | 7                       |
| 16     | 36,8376                   | 2,43796             | 1386                | 100                     |
| 17     | 37,4193                   | 2,40139             | 85                  | 6                       |
| 18     | 38,6205                   | 2,32942             | 73                  | 5                       |
| 19     | 41,1381                   | 2,19249             | 56                  | 4                       |
| 20     | 41,3395                   | 2,18227             | 59                  | 4                       |
| 21     | 42,3367                   | 2,13315             | 42                  | 3                       |
| 22     | 42,9219                   | 2,10541             | 44                  | 3                       |
| 23     | 44,0703                   | 2,05317             | 78                  | 6                       |
| 24     | 44,7899                   | 2,02184             | 973                 | 70                      |
| 25     | 47,1926                   | 1,92436             | 47                  | 3                       |
| 26     | 47,4516                   | 1,91445             | 47                  | 3                       |
| 27     | 50,6966                   | 1,79926             | 59                  | 4                       |
| 28     | 55,6108                   | 1,65134             | 103                 | 7                       |
| 29     | 59,3177                   | 1,55668             | 707                 | 51                      |
| 30     | 60,2903                   | 1,53387             | 75                  | 5                       |
| 31     | 63,8303                   | 1,45707             | 43                  | 3                       |
| 32     | 65,1855                   | 1,43002             | 623                 | 45                      |
| 33     | 68,2639                   | 1,37284             | 47                  | 3                       |
| 34     | 77,292                    | 1,23345             | 110                 | 8                       |

В таблице: No – порядковый номер пика,  $\langle 2\theta \rangle$  – угол дифракции рентгеновского луча в градусах,  $\langle d \rangle$  – межплоскостное расстояние в ангстремах,  $\langle I \rangle$  – интенсивность пика в импульсах,  $\langle I/I_0 \rangle$  – отношение интенсивности данного пика к интенсивности максимального пика в %.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ ООО «ПРИКАМСКИЙ КАРТОН»



 УТВЕРЖДАЮ  
 ООО «ПРИКАМСКИЙ КАРТОН»  
 главный технолог  
 В.В. Кучеров  
 2022 г.

## АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы  
 Жулановой Алёны Евгеньевны  
 на соискание ученой степени кандидата технических наук

В диссертационной работе Жулановой Алёны Евгеньевны на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.06.21 – Геоэкология, выполненной на кафедре «Охрана окружающей среды» в ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», на тему «Ресурсосберегающие способы утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажных производств» представлены результаты исследований по переработке порошкообразных и жидких щелоков с получением композиционных строительных материалов.

На основании лабораторных исследований разработан ресурсосберегающий способ переработки лигносульфонатов с получением лигноэпоксидных и лигноцементных композиций.

Авторами (Жулановой А.Е., Глушанковой И.С.) разработаны технические условия по получению лигноэпоксидных композиционных строительных материалов (ТУ 16.21.13-007-02069065-2022 Плиты лигноэпоксидные) и лигноцементных композиционных строительных материалов (ТУ 16.21.13-008-02069065-2022 Блоки лигноцементные).

Лигноэпоксидные и лигноцементные композиционные материалы, полученные по технологии, разработанной автором, по эксплуатационным характеристикам и свойствам не уступают промышленным образцам древесно-стружечных плит и арболиту.

Технические условия, разработанные Жулановой А.Е., могут быть использованы в процессах реализации лигносульфонатов ООО «ПРИКАМСКИЙ КАРТОН».

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### АКТ ВНЕДРЕНИЯ В УЧЕБНЫЙ ПРОЦЕСС

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет»  
(ПНИПУ)

#### СПРАВКА

о внедрении результатов диссертации  
Жулановой Алёне Евгеньевне на тему «Ресурсосберегающие технологии  
утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажных производств»

Результаты диссертационной работы Жулановой Алёны Евгеньевны на тему «Ресурсосберегающие способы утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажных производств», представленной на соискание степени кандидата технических наук, внедрены в учебный процесс на кафедре «Охрана окружающей среды» и используются при проведении лекционных и практических занятий по дисциплине «Промышленная экология» (направление 20.03.01 «Техносферная безопасность», профиль образовательной программы «Промышленная экология и рациональное природопользование»).

Результаты диссертации используются в рамках научно-исследовательской работы студентов бакалавриата и магистратуры по направлению «Техносферная безопасность».

#### Члены комиссии:

Проректор по образовательной деятельности



А.Б. Петроченков

Декан факультета химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий

В.Н. Коротаев

Заведующая кафедрой «Охрана окружающей среды»

Л.В. Рудакова

Исп. Коротаева Л.Г.  
Тел./факс: +7 (342) 2-391-482, 2-391-772 (факс), E-mail: eco@pstu.ru



Сертифицировано  
«РУССКИМ РЕГИСТРОМ»