

**ЖУЛАНОВА АЛЁНА ЕВГЕНЬЕВНА**

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

1.6.21. Геоэкология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Пермь 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

**Научный руководитель:**

**Глушанкова Ирина Самуиловна**  
доктор технических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Свергузова Светлана Васильевна**  
доктор технических наук, профессор, профессор  
кафедры промышленной экологии,  
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный  
технологический университет им. В.Г. Шухова»

**Шатрова Анастасия Сергеевна**

кандидат технических наук, научный сотрудник  
лаборатории экологического мониторинга  
природных и техногенных сред, ФГБОУ ВО  
«Иркутский национальный исследовательский  
технический университет»

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет» (г. Казань)

Защита состоится «15» июня 2023 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.12, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 423.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» ([www.pstu.ru](http://www.pstu.ru))

Автореферат диссертации разослан «24» апреля 2023 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12,  
кандидат технических наук, доцент

Е.В. Калинина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 - полиэтиленполиамина (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 древесностружечных 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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность проблемы утилизации и переработки сульфитных щелоков и ЛС, определены предмет и объекты исследования, сформулированы цель и задачи.

**В первой главе** проведён анализ условий образования сульфитных щелоков и ЛС, исследованы их химические, физико-химические и коллоидные свойства. Представлена оценка потенциальной опасности техногенного накопления ЛС в окружающей среде. Высокая растворимость, биорезистентность и повышенная поверхностная активность ЛС приводит к нарушению кислородного режима водных объектов и накоплению ЛС в донных отложениях с их последующей деструкцией, приводящей к образованию токсичных веществ: фенолов, полиароматических и серосодержащих соединений. Процесс длительной биоконверсии ЛС в почве протекает с образованием фенолов, крезолов, ароматических кислот, оказывающих негативное воздействие на почвенный микробиоценоз и флору. Техногенное накопление ЛС в окружающей среде сопровождается эмиссиями биогаза и серосодержащих соединений, образующихся в процессах биохимической и химической деструкции ЛС. На основании разработанной биохимической модели деструкции ЛС в анаэробных условиях рассчитан метановый потенциал отхода и проведена оценка экологического ущерба.

Разработка технологий и способов утилизации щелоков и ЛС является актуальной задачей, направленной на снижение геоэкологического воздействия отходов на окружающую среду. Проведённый анализ научно-технической информации (НТИ) показал, что для повышения биодоступности ЛС возможно применение окислительных методов. Процессы деструкции концентрированных растворов щелоков, содержащих ЛС, остаются мало изученными. Применение окислительных методов деструкции ЛС не позволяет использовать ресурсный потенциал отходов, поэтому целесообразно получение на их основе товарных продуктов, а именно, композиционных строительных материалов.

**Во второй главе** описаны объекты, методы и методики проведения исследований, а также аналитическое оборудование, используемое при проведении экспериментов. Для

исследования химического состава, физико-химических и токсикологических свойств щелоков и ЛС были использованы термический, хроматографический, рентгенофазовый, калориметрический, ИК-спектроскопический методы анализов. Исследование физико-механических свойств полученных композиционных материалов проводили в соответствии государственными стандартами. Для определения экологической безопасности и биостойкости полученных материалов использовали методы биотестирования, электронной микроскопии, почвенные методы, характеризующие разрушение материалов под действием микробиоценоза почвы. Оптимальный состав композиции определяли методом математического моделирования с использованием программного пакета для статистического анализа данных STATISTICA V. 13.5.0.

В работе исследовался сульфитный щёлок, образующийся при получении целлюлозы нейтрально-сульфитным способом, а также ПЛС и ЖЛС, образующиеся при упаривании и/или сушке сульфитных щелоков. Установлены состав и основные физико-химические свойства ЛС: зольность – 22,3 %, доля редуцирующих веществ – 12,5%, условная вязкость – 103 сп и др. Методами физико-химического анализа определён элементный состав ЛС и рассчитана их брутто-формула:  $C_{10}H_{13}O_5S$ . Анализ ИК-спектров ЛС показал наличие в их структуре различных фрагментов и функциональных групп: гидроксильные (ОН-), фенольные ( $C_6H_5-$ ), сульфо- ( $HSO_3-$ ) и метоксильные ( $-OCH_3$ ), что свидетельствует о высокой реакционной способности ЛС. Методом термического анализа (дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии) в воздушной среде доказана термостабильность ЛС в интервале температур 20-200°C.

**В третьей главе** представлены результаты исследований процессов окислительной деструкции сульфитных щелоков с использованием озона и реактива Фентона.

#### **Исследование деструкции щелоков озонированием**

В работе исследовалась возможность применения метода озонирования для деструкции сульфитных щелоков с целью повышения их биодоступности, позволяющей повысить эффективность их дальнейшей очистки на БОС. Эксперименты проводили на лабораторной установке, состоящей из контактного аппарата с арматурой, регулирующей подачу газа и узлами отбора проб. Исследовалось влияние дозы озона, времени контакта пробы с озono-кислородной смесью и рН среды на эффективность деструкции сульфитных щелоков, которую контролировали по показателям: ХПК, БПК<sub>5</sub> и цветности. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Установлены закономерности процессов озонирования и определены условия проведения процесса, позволяющие повысить биодоступность щелоков и снизить величину ХПК: разбавление щелоков сточными водами производства – 1:10; рН раствора 5,8 ед. рН; доза озона – 977,7 мг/дм<sup>3</sup>.

Для снижения энергетических затрат целесообразно проводить озонирование щелоков, разбавленных 1:10 при рН 11,0-11,5 ед. рН и дозе озона 100 - 200 мг/дм<sup>3</sup>, а затем подавать обработанные растворы на общезаводские БОС или на дополнительную очистку методами коагуляции или флотации с возвратом очищенной воды в технологический цикл.

Таблица 1 – Результаты исследования влияния дозы озона на эффективность деструкции сульфитных щелоков

| №                                       | Время контакта, мин | С <sub>озона</sub> вход, мг/дм <sup>3</sup> | С <sub>озона</sub> выход, мг/дм <sup>3</sup> | α*, %        | Доза погл. озона, мг/дм <sup>3</sup> | Показатели    |  |   | БПК <sub>5</sub> /ХПК |
|---|---------------------|---|--|--------------|--------------------------------------|---------------|--|---|-----------------------|
|   |                     |   |  |              |                                      | Цветность, Ц° | ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> | БПК <sub>5</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> |                       |
| <b>Щелока, рН=5,1</b>                   |                     |   |  |              |                                      |               |  |   |                       |
| 0                                       | 0                   | 0   | 0  | 0            | 0                                    | 2500          | 100800±5000                            | 7570±38   | 0,075                 |
| 1                                       | 20                  | 12,8  | 0  | 100          | 102,5                                | 1000          | 63880 ±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  | 0,08                  |
| 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   | 0,16                  |
| 4                                       | 20                  | 12,8  | 0  | 100          | 102,5                                | 400           | 6050±300                               | 1120±55   | 0,18                  |
| <b>5</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

### Исследование деструкции сульфитных щелоков реактивом Фентона

В работе исследовалась возможность деструкции щелоков и их разбавленных растворов с использованием реактива Фентона, представляющего собой окислительную систему, содержащую Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и ионы Fe<sup>2+</sup>. В присутствии реактива протекают процессы образования активных частиц и радикалов (гидроксидные и пероксидные радикалы), обладающих высокой окислительной способностью. Эффективность окислительной деструкции (Э) примесей в присутствии реактива зависит от рН среды, его концентрации и мольного соотношения Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>. В работе исследовалось влияние этих факторов на степень деструкции щелоков и их растворов. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты исследования влияния дозы реактива Фентона на эффективность деструкции сульфитных щелоков

| №                               | Доза реагента         |                                      |   |  | Массовое соотношение Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> | ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> | БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> | БПК <sub>5</sub> /ХПК | Э, %        |
|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|---|--|--|--|--|-----------------------|-------------|
|                                 | ЖК, г/дм <sup>3</sup> | Fe <sup>2+</sup> , г/дм <sup>3</sup> | Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup> | см <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup> по ТП |  |  |  |                       |             |
| <b>Разбавление щелоков 1:10</b> |                       |                                      |   |  |  |  |  |                       |             |
| 1                               | 5,0                   | 1,0                                  | 2,0   | 5,0                                    | 2,0  | 3360±170                               | 1243,2±62  | 0,37                  | 66,4        |
| 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> |
| 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>  |                       |                                      |   |  |  |  |  |                       |             |
| 4                               | 5,0                   | 1,0                                  | 4,0   | 9,6                                    | 4,0  | 3190±160                               | 1435,5±70  | 0,45                  | 84,0        |
| 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>79,0</b> |

Установлены условия проведения процесса:

- разбавление щелоков сточными водами производства в объёмном соотношении – 1:5;
- рН 3,0-3,5 ед. рН;
- доза пероксида водорода – 1,2 г/дм<sup>3</sup> или 3,0 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> (38% раствор пероксида водорода);
- доза ионов железа (II) – 0,4 г/дм<sup>3</sup> или 2,0 г/дм<sup>3</sup> (железного купороса (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O));
- массовое соотношение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> – 1:3 или мольное соотношение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> – 1:1,7.

При выбранных условиях эффективность очистки концентрированных растворов реактивом Фентона по ХПК составляет 79%. Соотношение показателей БПК<sub>5</sub>/ХПК повысилось до 0,45.

Для подтверждения факта повышения биодоступности обработанных растворов были проведены исследования по их биохимической очистке в лабораторном аэротенке с использованием активного ила, отобранного на БОС предприятия ЦБП. Для сравнения использовался также модельный раствор, содержащий необработанный щёлок, разбавленный сточной водой в объёмном соотношении 1:5. Длительность обработки составляла 10 часов, контролировали процесс по изменению величины ХПК исследуемых растворов. Проведённые эксперименты показали, что в процессе биологической очистки значение ХПК предварительно обработанных щелоков составило 85-90 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, что в 11,5 раз ниже ХПК модельного раствора.

Следует отметить, что процесс деструкции сульфитных щелоков окислительными методами характеризуется значительными эксплуатационными затратами, при этом не используется ресурсный потенциал ЛС.

ЛС характеризуются высокой биорезистентностью и поверхностной активностью, что позволило полагать о возможности получения на их основе биостойких композиционных строительных материалов.

**В четвёртой главе** представлены результаты исследований по утилизации ПЛС и ЖЛС с получением композиционных строительных материалов.

### **1. Утилизация ПЛС с получением лигноэпоксидных композиционных материалов**

Известно, что для получения композиционных материалов, в частности, древесностружечных плит (ДСП) широко используются фенолформальдегидные и карбамидформальдегидные смолы, при этом получение и эксплуатация материалов сопровождается эмиссиями фенола и формальдегида. В настоящее время в производство композиционных строительных материалов широко вовлекаются эпоксидные смолы (ЭС), которые в отверждённом состоянии нетоксичны и обладают высокими эксплуатационными характеристиками.

Анализ НТИ показал, что ПЛС способны подвергаться эпоксидированию, что позволило полагать о возможности использования эпоксидных смол для получения композиционных строительных материалов. При этом предполагалось, что ПЛС в композиции способны выполнять как роль отвердителя, так и наполнителя.

На основании исследований процесса отверждения ЭС в присутствии ПЛС установлена возможность снижения доли полиэтиленполиамины (ПЭПА), традиционно

применяемого в качестве отвердителя и обладающего токсичными свойствами, более чем на 50%. Процесс контролировали по времени отверждения и поверхностной прочности полученных образцов (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты исследования процесса отверждения ЭС в присутствии ПЛС

| № | ЭС, гр | ПЭПА, % от массы ЭД | ПЛС, % от массы ЭД | Время отверждения, час | Поверхностная прочность, МПа |
|---|--------|---------------------|--------------------|------------------------|------------------------------|
| 1 | 1000   | 10                  | 0                  | 24                     | 11,6±0,58                    |
| 2 | 1000   | 5                   | 50                 | 24                     | 11,6±0,58                    |
| 3 | 1000   | 3,33                | 66,7               | 30                     | 10,9±0,55                    |
| 4 | 1000   | 2,5                 | 75                 | 48                     | 9,0±0,45                     |
| 5 | 1000   | 2,0                 | 80                 | 72                     | 8,3±0,41                     |
| 6 | 1000   | 1,7                 | 83                 | 120                    | 7,7±0,39                     |

Установленная возможность снижения содержания ПЭПА при отверждении ЭС позволит значительно повысить экологическую безопасность производства композиционных материалов. Установлен механизм процесса отверждения ЭС в присутствии ПЛС.

При получении лигнооксидных композиций (ЛЭК) ПЛС выполняет роль дисперсного наполнителя и отвердителя. Исследовано влияние доли ПЛС в составе ЛЭК на их физико-механические свойства. При выборе оптимального состава ЛЭК за оптимум приняли физико-механические показатели промышленных образцов ДСП высшего сорта (ГОСТ 10632-2014). Полученные зависимости изменения показателей водопоглощения и прочности при изгибе от состава композиции представлены на рисунке 1.

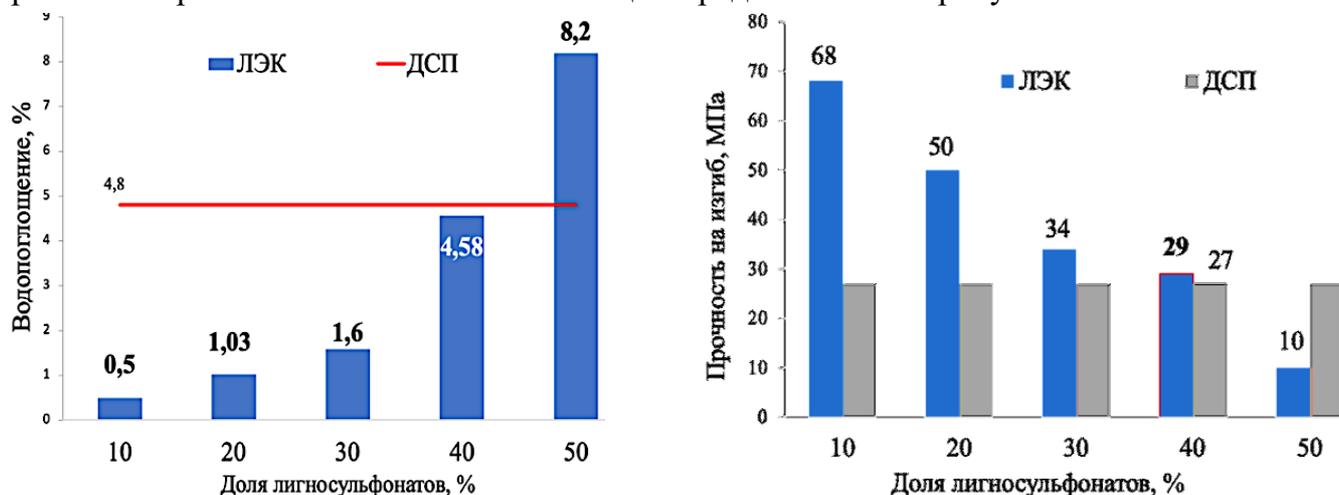


Рисунок 1 – Влияние доли ПЛС на физико-механические показатели ЛЭК

На основании полученных данных определен оптимальный состав ЛЭК: ЭС – 60-70% масс.; ПЛС – 30-40% масс.; ПЭПА – 3-4% масс. Механические свойства полученных композиций: водопоглощение – 4,58%; разрушающее напряжение при изгибе – 28,95 МПа, разрушающее напряжение при сжатии – 45,1 МПа.

Методами термического анализа установлено, что полученные образцы ЛЭК термостабильны в области температур 20-250°С.

Биостойкость полученных ЛЭК определяли почвенным методом. Степень повреждения поверхности образцов оценивали по изменению механической прочности и степени биообрастания. Для сравнения исследовался промышленный образец ДСП.

Полученные результаты показали, что в отличие от ДСП, прочность на сжатие которого после 90 дней инкубирования в почве снизилась на 70%, прочность на сжатие ЛЭК изменилась незначительно, не более 3%. В работе также была исследована структура образцов после инкубирования в почве (рисунок 2).

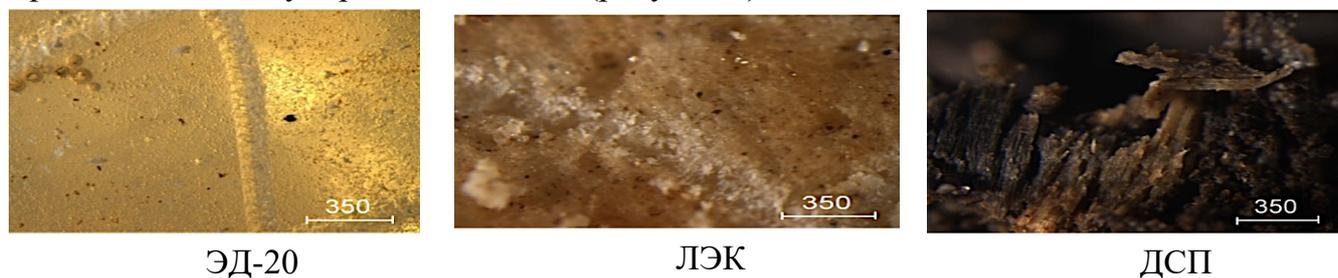


Рисунок 2 – Степень повреждения поверхности образцов после икубирования в почве  
Изучение микроструктуры ЛЭК показало, что наиболее сильное повреждение и разрушение поверхности наблюдается у образца ДСП.

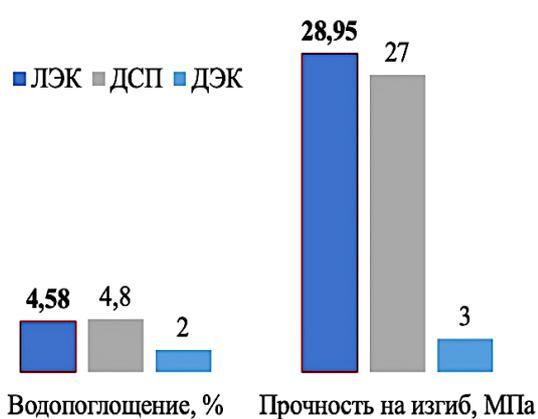


Рисунок 3 – Сравнительный анализ физико-механических свойств композиционных материалов

Исследована токсичность ЛЭК стандартным методом биотестирования с использованием в качестве тест-объектов *Daphnia magna Straus*. Показано, что образцы не оказывают острого токсического воздействия.

Проведён сравнительный анализ эксплуатационных характеристик ЛЭК с промышленными образцами ДСП и древесно-эпоксидными композициями (ДЭК), представленный на рисунке 3.

Установлено, что свойства полученных образцов аналогичны и даже превосходят промышленные образцы и могут быть рекомендованы к использованию в качестве строительных материалов.

## 2. Утилизация ЖЛС с получением лигноцементных композиционных материалов

Основным недостатком, сдерживающим использование ЖЛС в производстве строительных материалов, является их высокая водорастворимость. Известно применение ЖЛС в качестве пластификатора и диспергатора в бетонных и цементных материалах. Однако их доля в составе композиции не превышает 1%, что не позволяет утилизировать накопленный объём ЖЛС. Анализ НТИ показал, что для снижения водорастворимости ЖЛС возможно использование алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов, которые являются основным компонентом высокоглинозёмистых цементов (ВГЦ), что позволило полагать о возможности их использования для получения лигноцементных композиций (ЛЦК). С целью получения конструкционных материалов, подобных арболиту и опилкобетону, в композиции использовали также микроволокнистый материал – распушённую макулатуру, обладающую теплоизоляционными свойствами.

Определён химический состав ВГЦ:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 70,0%,  $\text{CaO}$  – 28,0%,  $\text{SO}_3$  – 2,0%,  $\text{SiO}_2$  – 1,5%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,0%,  $\text{TiO}_2$  – 0,05%. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый

состав ВГЦ, в котором алюминаты кальция представлены структурами минерала «Krotite»  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и минерала «Grossite»  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ . Анализ НТИ показал, что в структуре минералов «Krotite» для всех алюминатов кальция характерны устойчивые анионные комплексы в виде тетраэдров  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , в вершинах которых располагаются атомы кислорода, а в центре – атомы алюминия. В пустотах каркаса тетраэдра находятся атомы кальция, что позволяет полагать о возможности их взаимодействия с ЖЛС.

Для исследования влияния состава ЛЦК на физико-механические свойства полученных образцов был проведён многофакторный эксперимент, в котором в качестве параметров оптимизации были выбраны основные показатели, определяемые для арболита (ГОСТ 19222-84) и опилкобетона (ГОСТ 6133-99). Установлена связь между составом ЛЦК и их физико-механическими свойствами (рисунок 4).

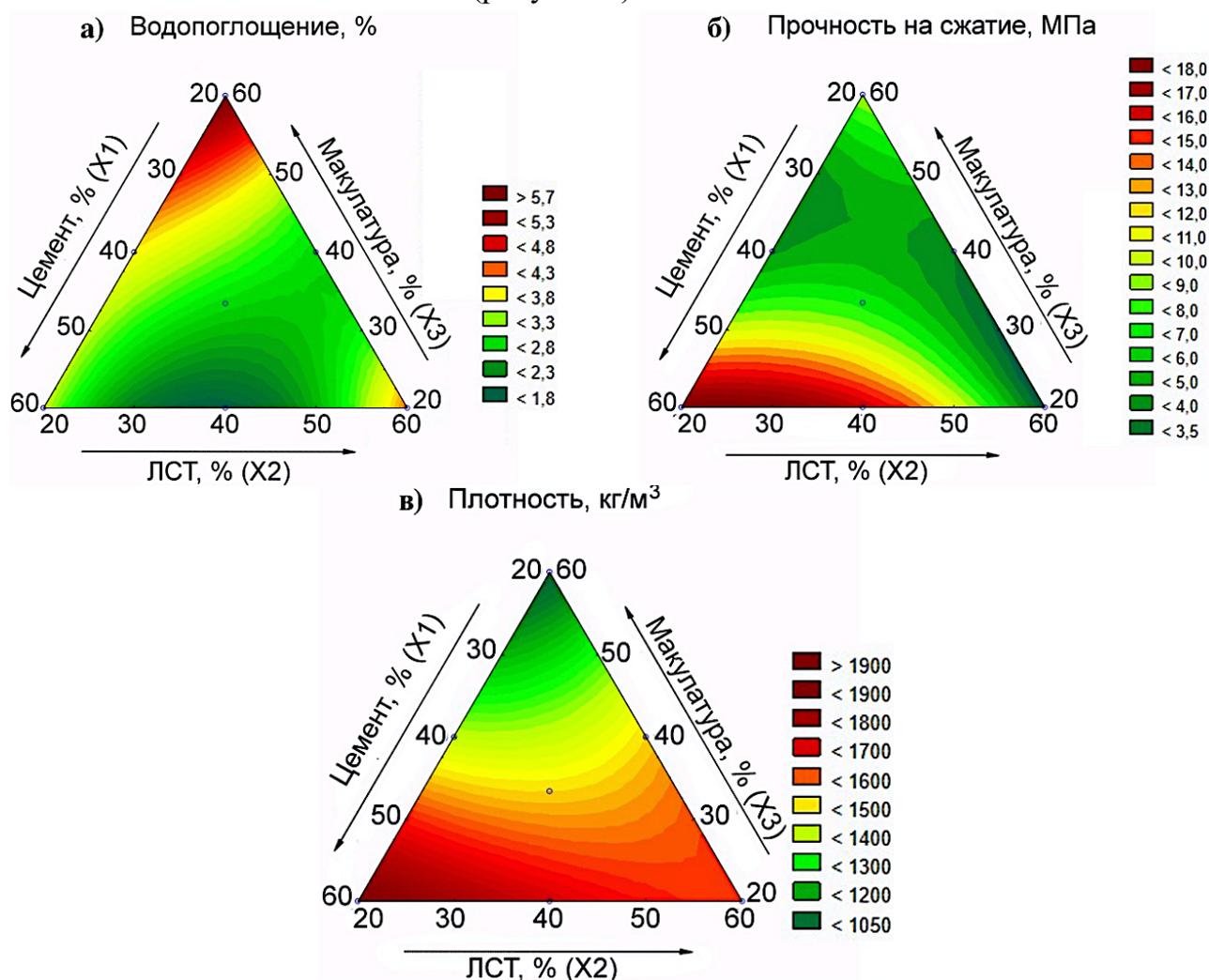


Рисунок 4 – Проекция функций отклика на плоскость: *а* – зависимость показателя водопоглощения от состава композиции; *б* – зависимость разрушающего усилия при сжатии от состава композиции; *в* – зависимость плотности образцов от состава композиции

Установлен оптимальный состав ЛЦК: ВГЦ – 20-25 % масс.; ЖЛС – 20-25 % масс.; макулатура – 55-60 % масс. Физико-механические свойства образцов ЛЦК: водопоглощение – 5,7 %; прочность на сжатие – 6,97 МПа; плотность – 1050 кг/м<sup>3</sup>.

Значительное снижение водопоглощения ЛЦК по сравнению с исходным образцом ВГЦ (водопоглощение ВГЦ – 7,1 % масс.) можно объяснить механизмом ионообменного

взаимодействия между катионами ЖЛС и ионами кальция. Катионы ЖЛС встраиваются в кристаллическую решётку алюмината кальция, заполняя свободное пространство, что приводит к изменению плотности упаковки, и этим фактом можно объяснить снижение показателя водопоглощения.

Методом биотестирования на тест-объектах *Daphnia magna Straus* исследована токсичность полученных ЛЦК. Анализ полученных данных показал, что образцы ЛЦК нетоксичны.

Проведён сравнительный анализ физико-механических свойств ЛЦК, опилкобетона и арболита, представленный на рисунке 5.

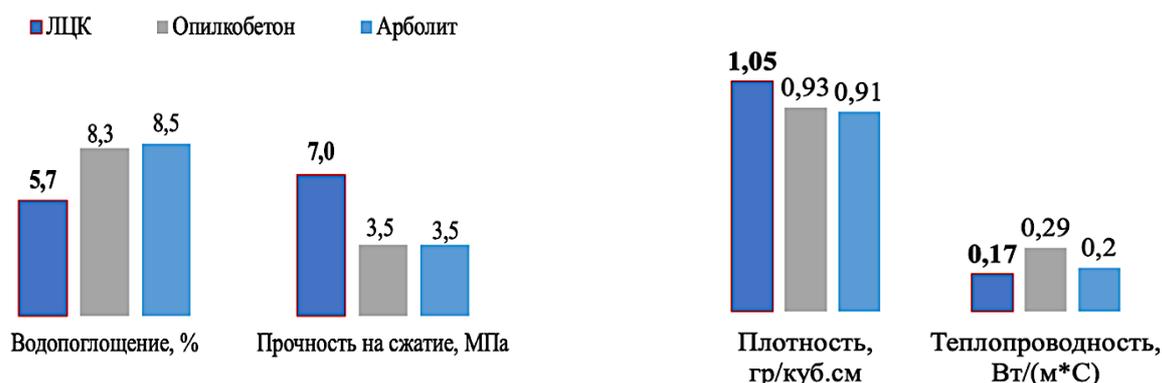


Рисунок 5 – Сравнительный анализ свойств ЛЦК, опилкобетона и арболита.

Установлено, что свойства полученных ЛЦК сопоставимы с промышленными образцами арболита и опилкобетона и могут быть рекомендованы к использованию в качестве строительных материалов.

На основании проведённых исследований предложены технические решения утилизации ЖЛС с получением лигноцементных композиций. Проведена оценка эффективности природоохранных мероприятий, которая складывается из величины предотвращённого экологического ущерба и экономического результата от внедрения природоохранных мероприятий.

Предлагаемый способ утилизации ПЛС и ЖЛС с получением композиционных строительных материалов обеспечивает снижение экологического ущерба окружающей среде за счёт предотвращения деградации и загрязнения земель. При высвобождении 1 га земель, ранее занятых отходами целлюлозно-бумажной промышленности, предотвращённый ущерб, соответственно, может составить 299,25 и 897,77 млн. руб/год.

Коэффициент общей эффективности природоохранных затрат при утилизации ЖЛС рассчитан по формуле:

$$\mathcal{E}_z = \frac{\mathcal{E}}{C + E_n \cdot K},$$

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

$C$  – эксплуатационные затраты;

$K$  – капитальные затраты;

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

и составляет 2,8, что 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 - полиэтиленполиамиона (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 древесно-стружечных 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях и в изданиях, приравненных к ним:**

1. **Жуланова А.Е.** Утилизация лигносульфонатов с получением композиционных строительных материалов / **Жуланова А.Е.**, Глушанкова И.С. // Теоретическая и прикладная экология. – 2022. – №1. – С. 134-139 (Scopus, Web of Science).

2. **Жуланова А.Е.** Лигноцементные композиции на основе лигносодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности / **Жуланова А.Е.**, Глушанкова И.С. // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26, № 9. – С. 32-36 (Scopus, GeoRef).

3. **Жуланова А.Е.** 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 (Scopus, GeoRef).

**Прочие работы по теме диссертации:**

4. Глушанкова И.С. 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.

5. Глушанкова И.С. 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.

6. **Жуланова А.Е.** 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. – С. 36-40.