

Российская академия наук  
Отделение химии и наук о материалах РАН  
Санкт-Петербургский государственный университет □ □  
Правительство Ленинградской области  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Санкт-Петербургское отделение РХО  
Институт химии Коми НЦ УрО РАН  
Институт физиологически активных веществ РАН  
Некоммерческое партнёрство институтов РАН «ОРХИМЕД»  
Институт высокомолекулярных соединений РАН  
Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия

## ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

---



### **Химия и полная переработка биомассы леса**

#### **Сателлитные конференции:**

**VI Всероссийская конференция** «Химия и технология растительных веществ»

**Симпозиум некоммерческого партнёрства институтов РАН «ОрХиМед»:** «Разработка лекарственных и физиологически активных соединений на основе природных веществ»

**Молодёжная конференция-школа** «Физико-химические методы изучения состава отходов химической переработки древесины и растительного сырья»

---

14–18 июня 2010 года

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ**

## **ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ НА ЦЕЛЛЮЛОЗУ**

Н.П. Тимофеев

*КХ БИО (Научно-производственное предприятие)  
timfbio@atnet.ru*

Объемы переработки древесного сырья на целлюлозу в РФ составляют десятки миллионов тонн ежегодно. Сточные воды целлюлозно-бумажных производств, образующиеся в процессе технологической обработки целлюлозы различными химическими методами (делигнификации, экстракции, отбелки), содержат сложную смесь различных органических и минеральных компонентов и являются одним из трудно биodeградируемых отходов промышленности. Загрязненность сточных вод обусловлена присутствием в них комплекса веществ фенольной природы, лигнина сульфатного и сульфитного (ЛСК), адсорбированного органического хлора, биоцидов, синтетических поверхностно-активных веществ, фурфурола, метанола, формальдегида, скипидара, смоляных кислот и окислов, щелоков, сахаров, соединений серы – сероводорода, диметилсульфида, метилмеркаптана и т.д. Кроме того, в промстоках присутствуют полихлорированные и конденсированные соединения, а также нефтепродукты.

Уровень органических загрязнений оценивается показателем суммарного химического поглощения кислорода (ХПК), из которого лишь часть может быть окислена биологическим способом (БПК) – при помощи бактерий активного ила (АИ). В целом доля биологически разлагаемых загрязнений на входе в очистную систему, соотнесенная как БПК/ХПК, часто характеризуется крайне неблагоприятным соотношением – 25-30% долевого участия при оптимальных 70%.

Основное действующее вещество очистных сооружений (ОС) – активный ил, представленный в виде биоценоза из почвенных бактерий (зооглей), простейших и водных животных. Скачкообразные колебания различных параметров ингибируют процессы

биохимического окисления зооглея, и наоборот, стимулируют развитие защищенных от воздействия среды нитчатых форм бактерий, приводя к формированию хрупкого и неустойчивого биоценоза. Возмущения могут вызывать такие техногенные факторы, как ненормативные сбросы по отдельным потокам на очистные сооружения; разовое поступление большого количества загрязняющих веществ – разброс по зольности (10-44 %), рН (1.7-12.5), БПК (120-300 мг/л), ХПК (500-4700 мг/л), ЛСК (40-90 мг/л при сульфатном и до 350 мг/л при сульфитном способе варки); нестабильные параметры аэрации O<sub>2</sub> (от 0.1 до 3.3-4.5 мг/л) и т.д.

При использовании элементарного хлора в процессах отбелики практически весь он из промывочных вод адсорбируется на АИ (на 91-97 %). Также, молекулы лигносульфонатов, поступающие совместно со щелочами, способны к набуханию и адсорбированию на верхней границе водного зеркала вторичных отстойников, снижая поверхностное натяжение хлопьев зооглея, расплывая их и препятствуя осаждению.

Длительное воздействие токсичных и часто варьирующих по химсоставу стоков может привести к смене структуры биоценоза, распаду и распылению АИ, резкому уменьшению полезных бактерий и полному исчезновению простейших (утилизирующих пылевидную фракцию), развитию чужеродных нитчатых форм бактерий (не осаждаемых в отстойниках). Последствия – вынос загрязнителей (взвешенных веществ) из системы.

Только техническими средствами и инженерными методами решить проблему не всегда удается. При больших объемах сточных вод возможности вычленения отдельных стадий в изолированные блоки (анаэробные реакторы, технологии прикрепленной биопленки) с целью ускорения биохимических процессов очистки отсутствуют.

К тому же технологическое перевооружение требует больших финансовых затрат и не всегда возможно. Наиболее простым решением является повышение эффективности ведения биохимических процессов. Факторы, лимитирующие процесс минерализации загрязнителей в биореакторах-аэротенках (АЭ), комплексны. Среди них можно выделить: а) технологические – гидронагрузка, число АЭ и отстойников, доля регенерации и рециркуляции АИ, объем выводимого из системы ила; б) биотические – температура жидкой среды, рН, концентрация активного ила и его возраст, минеральное питание (НРК), величина и плотность хлопьев зооглея, структурный состав простейших, присутствие нитчатых форм микроорганизмов, антагонистические или синергические взаимоотношения сообществ и т.д.

Биоценоз ОС круглогодично находится под открытым небом, поэтому биоритм функционирования живых существ зависит от природно-климатических условий. В летнее время в АЭ создается режим термобиоза с температурой 41-43° С, при котором все виды простейших исчезают из системы, а его состав обогащается высокоактивными термо- и мезофильными штаммами бактерий. Под действием насыщенной энергией УФ-лучей в водном слое генерируются высокоактивные формы кислорода (супероксиданты-окислители), ведущие к ускорению ферментативных реакций. Возрастает плотность ила, элиминируются нитчатые, система полностью управляема.

В периоды резких сезонных изменений температуры и фотопериода наблюдается ухудшение флокуляционных и седиментационных свойств АИ (с увеличением илового индекса), развитием нитчатых форм бактерий *Sphaerotilus natans*. Последние формируют разветвленную плавучую сеть, на которые осаждаются зооглеи из споровых форм и выносятся из системы вместе с адсорбированными загрязнителями. Уже при 10-20 % долевого их участия в составе биоценоза создаются значительные трудности в управлении системой очистки. Нитчатые бактерии сильно прогрессируют на фоне низкой температуры окружающей среды, короткого светового дня, отсутствия УФ освещения.

В зимнее время в АЭ создаются особые условия функционирования ОС, которые характеризуются следующими, драматично развивающимися коррелирующими связями:

1. Обилие нитчатых отражается на высоком иловом индексе, достигающий 94-97 % от максимально возможного (940-970 единиц против 80-120 оптимальных для зооглея).

2. Высокий иловый индекс – показатель неустойчивости системы, и может привести к сверхнормативным выносам взвешенных веществ. Предотвращение выноса взвешенных веществ достигается увеличением вывода избыточного ила через участок обезвоживания.

4. С увеличением вывода избыточного ила снижается концентрация ила в АЭ. Как следствие, доля нитчатых бактерий в структуре биоценоза возрастает, так как последние, в силу своей неосаждаемости, меньше всего выводятся из системы.

5. Нитчатые бактерии выделяют в жидкую среду антибиотические вещества, ингибирующие жизнедеятельность зооглея, поэтому после преодоления ими пороговой величины система очистки неспособна на автоматический возврат в прежнюю точку.

Опыт работы очистных систем Котласского ЦБК (с июля 2007 г. филиал ОАО группы "Илим"), основанный на современных знаниях о функционировании экосистем, показывает, что проблема решаема. Учет внутренних механизмов управления процессами биологической очистки привело к значительному повышению эффективности работы ОС в период с 2003 по 2009 гг. без их технического перевооружения – степень утилизации промстоков в зимнее время приблизилось к летнему и составило 97-98 % по БПК<sub>5</sub> (при проектном значении 92.5 %) [1]. В данном случае успех был достигнут смещением приоритета в сторону биотических факторов – на формирование новой, значительно более высокоактивной среды АИ, определяемой максимальной его концентрацией, возрастом и устойчивостью экологических связей живого вещества.

**Выводы.** Только техническими средствами и инженерными методами решить проблему очистки промстоков не всегда удается. Поэтому современные методы оптимизации функционирования экосистем ОС должны учитывать биохимические взаимодействия различных сообществ в среде АИ, зависимость их ферментативной (окисляющей) активности от природно-климатических, внутренних биологических и технологических факторов, опираясь на такие ключевые понятия, как:

1. Целостность – внутреннее единство природных и антропогенных факторов.

2. Устойчивость – способность к саморегулированию лишь в пределах определенных величин (после преодоления критического порога начинается лавинообразное разрушение структуры и скачкообразный переход в неустойчивое состояние).

3. Емкость и допустимые пределы возмущений – тип, интенсивность, длительность и число возмущений во входных параметрах химического состава сбросов, разрушающих целостность и устойчивость системы.

С целью формирования высококачественного зооглея работу ОС необходимо осуществлять при повышенных концентрациях АИ и температуры. В периоды сезонных изменений температуры, остановка и пуска основных производств после капитальных ремонтов нужно сформировать буферные объемы АИ, способного гасить неблагоприятные изменения. Необходимо также оперативно проследить за изменениями целостности морфологических и биохимических характеристик зооглея, прогнозировать разрушение структуры, предотвращая тем самым переход ее в неустойчивое состояние.

**Литература.** 1. Тимофеев Н.П. Внутренние механизмы управления процессами биологическими очистки промстоков // Экология производства, 2009, № 12, с. 72-79.