

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

На правах рукописи



ШАТРОВА АНАСТАСИЯ СЕРГЕЕВНА

**РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ НАКОПЛЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ ОСАДКОВ
ШЛАМ-ЛИГНИНА ОАО «БАЙКАЛЬСКИЙ ЦБК»**

05.21.03 – Технология и оборудование химической
переработки биомассы дерева; химия древесины

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Богданов Андрей Викторович

Иркутск – 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	11
1.1 Современное состояние технологий переработки многотоннажных коллоидных осадков целлюлозно-бумажной промышленности.....	11
1.2 Общая характеристика накопленных отходов ОАО «Байкальский ЦБК» и оценка их влияния на объекты окружающей среды.....	23
ГЛАВА 2. МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ТЕРРИТОРИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЛОЩАДКИ КАРТ-НАКОПИТЕЛЕЙ ОАО «БАЙКАЛЬСКИЙ ЦБК»	30
2.1 Экологическая оценка современного состояния территории промплощадки карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК».....	30
2.2 Исследования морфологических и физико-химических свойств коллоидных осадков шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК».....	43
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАКОПЛЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ ОСАДКОВ КАРТ-НАКОПИТЕЛЕЙ ОАО «БАЙКАЛЬСКИЙ ЦБК» ПРИ ИХ ВЫМОРАЖИВАНИИ	52
3.1 Исследование процессов вымораживания накопленных коллоидных осадков карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК».....	52
3.2 Исследования процессов изменения поверхностных и структурных свойств накопленных коллоидных осадков шлам-лигнина в процессе их вымораживания	65
3.3 Токсикологические исследования коллоидных осадков шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК» в процессе их вымораживания	77
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕКУПЕРАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ ОСАДКОВ ШЛАМ-ЛИГНИНА КАРТ-НАКОПИТЕЛЕЙ ОАО «БАЙКАЛЬСКИЙ ЦБК» С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ α -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ..	82
4.1 Анализ и расчет компонентного состава сырьевой смеси для получения коррозиестойкого гидравлического цемента марки М-400 с использованием золы сжигания коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «Байкальский ЦБК»	82
4.2 Исследования характеристик цементоблоков, полученных с использованием зол осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК»	86
ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ НАДШЛАМОВЫХ ВОД КАРТ-НАКОПИТЕЛЕЙ ОАО «БАЙКАЛЬСКИЙ ЦБК»	91

5.1 Исследование флокулирующей способности модифицированных флокулянтов при очистке надшламовых вод карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК»	91
5.2 Исследование процесса интенсификации флокулирующей способности модифицированного полиакриламидного флокулянта «Zetag-7664» пропиленгликолем «марка А, второй сорт»	99
ГЛАВА 6. ОБОСНОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ НАКОПЛЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ ОСАДКОВ ОАО «Байкальский ЦБК»	103
6.1 Технологическая схема рекуперации коллоидных осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК»	103
6.2. Расчет эколого-экономического эффекта ликвидации накопленного ущерба прошлых лет карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК»	111
ВЫВОДЫ	115
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	117
Приложение А	
Карты-накопители ОАО «БЦБК», Солзанская промплощадка.....	133
Приложение Б	
Усредненный элементный состав осадков карт-накопителей.....	134
Приложение В	
Патент №2552288 «Сырьевая смесь для получения гидравлического цемента»..	135
Приложение Г	
Акт опытно-промышленных испытаний	136
Приложение Д	
Фотоматериалы опытно-промышленных испытаний технологии.....	142
Приложение Е	
Протоколы количественного химического анализа	145
Приложение Ж	
Статистическая обработка экспериментальных данных.....	147
Приложение И	
Справка о рекомендации технологии к внедрению.....	149
Приложение К	
Акт о внедрении результатов в учебный процесс	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Ликвидация вреда, накопленного в окружающей среде вследствие хозяйственной и иной деятельности в условиях возрастающей экономической активности и глобальных изменений климата, является одной из целей государственной политики в сфере обеспечения экологической безопасности, необходимой для благоприятной жизни человека и устойчивого развития экономики. Согласно указу Президента Российской Федерации № 176 от 19.04.2017 г. «О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года», ежегодно на территории РФ образуется 4 млрд т отходов. При этом перерабатывается около 40 %. Свыше 30 млрд т отходов накоплено в результате прошлой хозяйственной деятельности. По итогам инвентаризации территорий РФ к 2017 году выявлено 340 объектов, причиняющих вред окружающей среде и являющихся источником потенциальной угрозы жизни и здоровью 17 млн чел. При этом осадки физико-химической очистки сточных вод предприятий лесохимического комплекса, представленные, как правило, коллоидными осадками шлам-лигнина, вносят огромный вклад в основную массу отходов, которые к настоящему времени не удалось утилизировать. Одним из таких примеров являются накопленные осадки прошлых лет ОАО «Байкальский ЦБК» (ОАО «БЦБК»). В мировой литературе практически отсутствуют данные о рекультивации площадей, занятых осадками, подобными шлам-лигнину. Отсутствие реальных решений по утилизации осадков шлам-лигнина объясняется их сложным физико-химическим и дисперсным составом, высокой степенью гидрофильности, а также трудоемким и сложным технологическим процессом их переработки. Предлагаемые варианты утилизации осадков такие, как омоноличивание с применением извести или золы, обработка солями железа, вермикулирование, транспирация или их простое захоронение к настоящему времени в практике не нашли никакого применения. Осадки объемом более 8 млн м³ складированы в картах-накопителях ОАО «БЦБК», расположенных в сейсмо-

и селеопасной зоне на площади более 145 га. Опасные отходы, которые представляют огромную социально-экологическую опасность, находятся в двухстах метрах от населенных пунктов и четырехстах метрах от озера Байкал, который отнесен ЮНЕСКО к объектам мирового наследия.

Таким образом, разработка экологически безопасной технологии комплексной переработки осадков шлам-лигнина, которая базируется на принципах наилучших доступных технологий, при обращении с отходами, является крайне актуальной задачей для всего Байкальского региона. Работа выполнена в рамках ФЦП «Охрана озера Байкал и социально-экономическое развитие Байкальской природной территории на 2012–2020 годы», государственной программы Иркутской области «Охрана окружающей среды на 2014–2020 годы» и хозяйственно-договорной темы по проекту «Реализация мероприятий по ликвидации негативного воздействия отходов, накопленных в результате деятельности ОАО «БЦБК».

Степень разработанности темы исследования. Исследованием вопросов мониторинга и утилизации осадков шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «БЦБК» занимались такие ученые, как О.М. Кожова, А.М. Бейм, В.А. Бабкин, М.А. Грачев, А.Н. Сутурин. Вопросами вермикулирования осадков занимались: С.С. Тимофеева, Д.И. Стомм. Над разработкой проекта утилизации осадков с применением зол ТЭЦ работали: Б.Л. Тальгамер, Н.В. Алексеева; над технологией рекуперации осадков с получением сорбента и коагулянта – Г.Д. Русецкая, А.В. Богданов. Организации, участвовавшие в проекте: Всесоюзное научно-производственное объединение бумажной промышленности, ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», ФГБУН «Лимнологический институт СО РАН», ФГБУН «Институт химии им А.Е. Фаворского СО РАН», АО «Сибирский государственный институт проектирования бумажной промышленности», ОАО «Сибирский научно-исследовательский институт целлюлозы и картона», ГП «Институт водной токсикологии им. А.М. Бейма». Воздействие процессов вымораживания на схожие коллоидные гидроксидные

системы изучали В.Л. Золотавин, В.В. Вольхин, Н.Н. Любавин, А. Лоттермозер. Однако исследования процессов вымораживания накопленных коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» с целью их дальнейшей переработки до настоящего времени никем не проводились.

Цель работы. Целью исследования является разработка экологически безопасной технологии переработки накопленных многотоннажных коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК», базирующаяся на принципах наилучших доступных технологий при обращении с отходами.

Для достижения цели были сформулированы следующие задачи:

1. Провести мониторинг и дать экологическую оценку современного состояния природно-техногенного комплекса территории размещения отходов в картах-накопителях ОАО «БЦБК».

2. Установить изменение морфологического и элементного состава коллоидных осадков шлам-лигнина по глубине их залегания в картах-накопителях и исследовать превращения основных физико-химических и структурных характеристик в процессе их вымораживания. Определить превращения лигнинных и других веществ, входящих в состав коллоидных осадков шлам-лигнина в процессе их вымораживания.

3. Исследовать возможность применение золы, образующейся при сжигании осадков шлам-лигнина в качестве алюмосиликатного компонента для получения гидравлического коррозиестойкого цемента.

4. Исследовать возможность применения полиакриламидного флокулянта «Zetag-7664», модифицированного пропиленгликолем (марка А, второй сорт), для очистки надшламовых вод карт-накопителей ОАО «БЦБК».

5. Разработать принципиальную технологическую схему экологически безопасной технологии переработки накопленных коллоидных осадков ОАО «БЦБК», базирующейся на принципах наилучших доступных технологий при обращении с отходами, и дать рекомендации по благоустройству территории.

Объект исследования: объекты окружающей среды района расположения карт-накопителей и накопленные коллоидные осадки ОАО «БЦБК».

Предмет исследования: экологически безопасная технология переработки коллоидных осадков шлам-лигнина (исследование физико-химических и морфологических превращений коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» в процессе их деструктуризации в течение цикла замораживание–оттаивание).

Научная новизна работы

1. Установлены закономерности изменения морфологического и элементного состава коллоидных осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК» по глубине их залегания. На основе установленного морфологического и элементного состава впервые была проведена систематизация осадков карт-накопителей, позволяющая разработать технологию их переработки с учетом положения о наилучших доступных технологиях по обращению с отходами.

2. Впервые изучены изменения морфологических и физико-химических характеристик коллоидных осадков шлам-лигнина в процессе их вымораживания. Установлено, что при вымораживании коллоидного осадка шлам-лигнина в нем происходят изменения аморфной структуры гидроксида алюминия, которая до вымораживания представлена гиббситом, а после – диаспором, сопровождающиеся переходом коллоидно-связанной влаги и сорбированных лигнинных веществ в жидкую фазу.

3. Установлено, что зола сжигания осадков шлам-лигнина может быть использована в качестве алюмосиликатного компонента для получения быстротвердеющего, коррозиестойкого цемента со сниженной температурой обжига, состоящего также из гипсового и известнякового компонентов.

4. Предложен механизм интенсификации флокулирующей способности флокулянта «Zetag-7664», модифицированного пропиленгликолем (марка А, второй сорт), заключающийся в разрушении амидных групп флокулянта и

сшивании пропиленгликолем его полимерных цепей с увеличением молекулярной массы в 2 раза.

Практическая значимость

1. Предложено использование модифицированного полиакриламидного флокулянта «Zetag-7664» для очистки надшламовых вод карт-накопителей ОАО «БЦБК».

2. С использованием зол шлам-лигнина ОАО «БЦБК» получен коррозионностойкий цемент марки М-400 (патент № 2552288).

3. Разработана технологическая схема переработки осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК», базирующаяся на создании условий процессов их естественного вымораживания, которая позволит не только сократить технико-экономические затраты, но и повысить экологическую безопасность с ожидаемым экологическим эффектом от ликвидации накопленных отходов прошлых лет, равным 17,7 млрд руб. Разработанная экологически безопасная технология может быть реализована при переработке аналогичных коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «Селенгинский ЦКК» (Республика Бурятия).

Методы исследования. В работе был использован комплекс физико-химических методов анализа (электронно-микроскопический анализ, спектральный анализ, термический анализ), применены методы биотестирования, мониторинга и математического моделирования поверхности с применением ПО «Surfer».

Положения, выносимые на защиту

1. Систематизация осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК» в зависимости от их морфологического и элементного состава, позволяющая определить технологию их переработки с учетом положения о наилучших доступных технологиях по обращению с отходами.

2. Вымораживание коллоидных осадков шлам-лигнина, сопровождающееся изменением аморфной структуры гидроксида алюминия, переходом коллоидно-связанной влаги и сорбированных лигнинных веществ в жидкую фазу.

3. Использование золы сжигания осадков шлам-лигнина в качестве алюмосиликатного компонента для получения быстротвердеющего, коррозиестойкого цемента со сниженной температурой обжига, в композиции с гипсовым и известняковым компонентами.

4. Механизм интенсификации флокулирующей способности флокулянта «Zetag-7664», при модификации пропиленгликолем (марка А, второй сорт).

Достоверность результатов проведенных исследований. Достоверность результатов в работе обеспечена комплексным анализом и обобщением предшествующих научных исследований; набором полевых, физико-химических и математических исследований, выполненных в аккредитованной лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» ROCC RU.0001.518897 с применением аттестованных методик, в которых ведется контроль полученных результатов с помощью статистической обработки; результатами опытно-промышленных испытаний и ожидаемым эколого-экономическим эффектом.

Личный вклад автора состоит в анализе современного состояния изученности вопроса переработки осадков лесохимического комплекса, в планировании и проведении экспериментальных и научных исследований, обработке полученных результатов, подготовке статей и материалов конференций.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались на международных конференциях: «Инженеры будущего–2013» (п. Большое Голоустное, 2013 г.); «Шаг в будущее: теоретические и прикладные исследования современной науки» (г. Санкт-Петербург, 2015 г.); «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения–2015, г. Иркутск); «Междисциплинарность в инженерном образовании: глобальные тренды и концепции управления – Синергия» (г. Иркутск, 2016 г.); на Байкальском международном экологическом водном форуме (г. Иркутск, 2017 г.). А также на всероссийских научно-практических

конференциях: «Почвы холодных областей: генезис, география, экология» (г. Улан-Удэ, 2015 г.); «Безопасность» (г. Иркутск, 2013–2015 гг.); «Техносферная безопасность в XXI веке» (г. Иркутск, 2015 г.); «Современные проблемы геохимии – 2018» (г. Иркутск, 2018 г.).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 05.21.03 – «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины», п. 15 – «Охрана окружающей среды на предприятиях химико-лесного комплекса».

Реализация работы. Проведены опытно-промышленные испытания технологии вымораживания осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК». Полученные научно-технические результаты включены в отчет по хоздоговорной теме № 54/17-ЮЛ/1. Технология переработки осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК» вошла в «Каталог наукоемких разработок, технологий и услуг ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», в рекомендации проекта «Реализация мероприятий по ликвидации негативного воздействия отходов, накопленных в результате деятельности ОАО «БЦБК». Полученные научно-практические результаты диссертации использованы в учебном процессе для подготовки бакалавров и магистров специальности «Охрана окружающей среды» и «Экологическая безопасность».

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.1 Современное состояние технологий переработки многотоннажных коллоидных осадков целлюлозно-бумажной промышленности

Согласно указу Президента Российской Федерации от 19.04.2017 г. № 176 «О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года» [1], состояние окружающей среды на территории РФ, где сосредоточены большая часть населения страны, производственных мощностей и наиболее продуктивные сельскохозяйственные угодья, оценивается как неблагоприятное по экологическим параметрам. При этом неблагоприятная окружающая среда является причиной ухудшения здоровья и повышения смертности населения, особенно той его части, которая проживает в промышленных центрах и вблизи производственных объектов. Целями государственной политики в сфере обеспечения экологической безопасности являются: сохранение и восстановление природной среды; обеспечение качества окружающей среды, необходимого для благоприятной жизни человека и устойчивого развития экономики; ликвидация накопленного вреда окружающей среде вследствие хозяйственной и иной деятельности. Для достижения данных целей должны быть решены такие задачи, как эффективное использование природных ресурсов, повышение уровня утилизации отходов производства и потребления; ликвидация накопленного вреда окружающей среде. Также, в ФЗ № 7 «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 г. (с изменениями на 31 декабря 2017 года) [2] сказано, что необходимо ликвидировать накопленный вред окружающей среды, посредством проведения работ, включающих в себя утилизацию и переработку накопленных отходов прошлых лет.

Целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) является одной из наиболее энерго- и материалозатратной подотраслью лесопромышленного комплекса, при этом предприятия ЦБП являются интенсивными загрязнителями окружающей среды [3]. В России производство бумаги и картона основано на использовании волокнистых полуфабрикатов, получаемых химическими, механическими, термомеханическими и химико-термомеханическими методами переработки растительных полимеров. При этом различают сульфатный, сульфитный, нейтрально-сульфитный способы производства целлюлозы. Из 212 предприятий, производящих целлюлозно-бумажную продукцию, всего 17 предприятий высокой единичной мощности (более 100 тыс. т товарной продукции в год) выпускают 79,9 % от общего объема, а средние предприятия (14 единиц, годовая мощность 50–100 тыс. т) производят 9,5 % продукции. При этом оставшиеся 10,6 % выпускаемых бумаги, картона и изделий из них приходятся на долю 181 предприятия [3]. Однако из-за нехватки средств большинство предприятий не способны ликвидировать техническую и технологическую отсталость. Введенные в эксплуатацию в первой половине прошлого века предприятия ЦБП располагают устаревшим низкопроизводительным оборудованием с высокими затратами энергии, сырья, трудовых ресурсов. Средний возраст бумаго- и картоноделательных машин, установленных на российских комбинатах и фабриках, составляет 40 лет при средней единичной годовой мощности 65 тыс. т продукции. Около 30 % предприятий ЦБП были смонтированы и введены в послевоенный период (1950–1960-е годы) [3]. Удельный вес объемов сбросов по ЦБП в 2014 году составил 34,1 % по всем обрабатывающим производствам и 5,8 % по России в целом. Снижение физических объемов сбросов по отрасли в 2014 году составило 5 % по сравнению с 2012 и 5,1 % по сравнению с 2013 годами [3].

Таким образом, в настоящее время приоритетом развития в промышленности РФ становится внедрение наилучших доступных технологий (НДТ), а также рациональное использование материальных и энергоресурсов,

использование вторичных ресурсов, а также извлечение полезных компонентов из отходов.

Ведущую роль в структуре промышленности Иркутской области, с учетом ее ресурсного потенциала, занимают предприятия топливно-энергетического комплекса, химии и нефтехимии, металлургического производства, деревообрабатывающего и целлюлозно-бумажного производства. Предприятия именно этих производств оказывают наибольшее техногенное воздействие на природную среду, так как производят сбросы сточных вод в поверхностные водные объекты в значительных объемах, а также потребляют значительное количество пресной воды [4]. При этом ЦБП занимает важнейшее место в промышленном комплексе Иркутской области. Предприятия выпускают 27,4 % производимой в стране целлюлозы, 7,5 % картона, 6,2 % клееной фанеры. Лесохозяйственные предприятия области обеспечивают 11,2 % общероссийского производства деловой древесины и 10 % производства пиломатериалов. Лесоперерабатывающий комплекс Иркутской области представлен такими крупными предприятиями, как ОАО «Братский лесопромышленный комплекс», АО «Группа Илим», АО СП «Игирма–Тайрику» и др. [5].

Данных по общему количеству накопленных твердых отходов от предприятий отрасли Байкальского региона к настоящему времени в литературных источниках нет. Основную массу отходов, не утилизируемых в настоящее время, составляют накопленные отходы прошлых лет, а именно коллоидные осадки шлам-лигнина, образующиеся при биологической и физико-химической очистке сточных вод предприятий и складированные в картах-шламонакопителях. На предприятиях Байкальского региона, расположенных в районах прибрежной зоны озера Байкал, Братского и Усть-Илимского водохранилищ, складировано более 30 млн м³ осадка – многотоннажного экологического балласта, наносящего огромный ущерб окружающей среде региона. Многотонные отходы этих предприятий складированы, занимая большие площади и отрицательно воздействуя на окружающую среду [6].

В настоящее время одним из ведущих промышленных методов щелочной делигнификации древесины с целью получения целлюлозы является сульфатный процесс. При этом сульфатную варку древесины проводят с варочным раствором, который называется белым щелоком (смесь гидроксида натрия и сульфида натрия, NaOH и Na₂S). В процессе варки наряду с лигнином и углеводами с активной щелочью реагируют и другие компоненты древесины. Смолы и жиры древесины омыляются щелочью и растворяются в виде натриевых солей смоляных и жирных кислот. В условиях сульфатной варки разрушаются все связи β-O-4 в фенольных структурах лигнинных веществ, а из мотоксильных групп лигнина образуется метилмеркаптан, а затем и другие метилсернистые соединения. Потери целлюлозы при сульфатной варке могут достигать 10 % от ее количества в исходной древесине: глюкоманнан растворяется на 75 %, ксилан на 45–50 %. Как при сульфатной, так и при натронной варке основное количество щелочи (до 75 %) потребляется на реакции с углеводами, и только 25 % щелочи идет на растворение лигнина. Также при щелочной варке древесины идут побочные реакции с образованием метанола, уксусной кислоты [7]. Стоит отметить, что сульфатный процесс производства на целлюлозно-бумажных комбинатах связан с образованием большого количества сточных вод, которые загрязнены растворенными токсичными органическими (лигнинные вещества, фенолы, скипидар, формальдегид, экстрактивные вещества) и минеральными веществами, которые образуются в варочных, промывных и отбельных цехах. Поэтому данные сточные воды, перед сбросом в природные водоемы, необходимо подвергать очистке, на стадии которой и образуются отходы, подобные коллоидным осадкам шлам-лигнина. В состав коллоидных осадков шлам-лигнина входят в большом количестве лигнинные вещества (до 50 %), в большей степени, представленные сульфатным лигнином.

Лигнин представляет собой химическое соединение, состоящее из структурных фенилпропановых единиц, связанных между собой. Это ароматическое соединение природного происхождения, в котором имеются

гидроксильные радикалы, а также фенольные группы в виде карбогидратов и других соединений, содержащихся в черном щелоке. Лигнин входит в состав древесины, при этом древесина разных пород содержит разное количество лигнина, поэтому в зависимости от обрабатываемой древесины содержание лигнина, как в щелоке, так и в сточных водах бывает разным. Лигнин как производственный отход при выработке сульфатной целлюлозы содержит метоксильные и карбонильные группы и составляет около 30 % от массы перерабатываемой древесины. В лигнине содержатся фенолы, пирокатехин, спирты, гваякол и другие органические вещества. При деструкции в лигнине, содержащемся в сточных водах сульфат-целлюлозных предприятий, входит более 15 разных химически вредных веществ. Лигнин поступает в сточные воды во взвешенном состоянии, но значительное его количество под влиянием сульфидной серы переходит в раствор. Взвешенный лигнин большей частью осаждается в отстойниках и улавливается на фильтрах типа «Вако» и вторичных отстойниках, но часть его в растворенном виде поступает в водоемы и оказывает вредное воздействие на качество воды [6].

Сульфатный лигнин, образующийся в ходе сульфатной варки древесины, обладает высокой полидисперсностью. Исследование растворов щелочных лигнинов показало, что при щелочной варке образуются более плотные глобулярные лигнинные фрагменты сетки, по сравнению с лигносульфонатами. В сульфатном лигнине содержится немного серы (2,0...2,5 %), при этом для него характерны высокая массовая доля фенольных гидроксильных групп, повышенное содержание карбоксильных и пониженное – метоксильных групп. Стоит отметить, что сравнительно невысокая молекулярная масса и наличие различных реакционноспособных групп в сочетании с растворимостью в щелочных растворах и органических растворителях делают сульфатный лигнин ценным химическим сырьем, которое можно использовать в производстве полимеров и в других направлениях. Сульфатный лигнин используют в качестве компонентов проклеивающего состава для получения древесно-волоконистых плит

(ДВП) [8]; в качестве диспергаторов, эмульгаторов, стабилизаторов; добавок (к бурильным растворам, бетону цементу, моющим средствам, дубильным веществам, резинам, пластикам на основе виниловых мономеров); частичных заменителей реагентов (при получении карбамидоформальдегидных и фенолоформальдегидных смол, фурановых и эпоксидных смол, полиуретанов) [9].

Перспективы переработки шлам-лигнина затруднены его сложным химическим составом и отсутствием практического спроса на возможную продукцию, полученную после его переработки. Теоретически шлам-лигнин можно использовать в качестве сырья для получения компостов и удобрений [10], для приготовления буровых растворов геологическими предприятиями [11, 12], для производства сорбентов и коагулянтов для физико-химической очистки сточных вод [13]. Зола от сжигания шлам-лигнина, золу корьевых котлов, золу от сжигания угля можно использовать для производства некоторых строительных материалов [14, 15]. Однако на практике проекты переработки коллоидных осадков карт-накопителей ЦБП сталкиваются с проблемами отсутствия в регионе промышленности, которой требуются отходы комбината в качестве сырья, а также необходимостью больших инвестиций для строительства такого производства. Также в качестве технологии утилизации коллоидных осадков шлам-лигнина предлагали применять метод электроосмоса. В его основе лежат широкоизвестные явления электрофореза (направленное движение заряженных частиц коллоидных систем в жидкой среде под действием внешнего электрического поля) и электроосмоса (движение влаги через капилляры или поры под влиянием постоянного электрического тока в сторону падения электрического потенциала) [16, 17]. В [10] предлагалось создание предприятия по производству компостов, которое базировалось на переработки отходов ОАО «Селенгинский целлюлозно-картонный комбинат» (ОАО «СЦКК»). Один из вариантов компостирования по принципу безотходного производства представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Переработка отходов ОАО «СЦКК» с применением компостирования [10]

Однако предлагаемые варианты рекуперации осадка такие, как обработка солями железа, вермикулирование, транспирация или их простое захоронение к настоящему времени в практике не нашли никакого применения [18–22]. При этом, независимо от способа утилизации коллоидных осадков карт-шламонакопителей, необходима разработка экологически безопасной технологии комплексной переработки осадков карт-накопителей базирующаяся на принципах наилучших доступных технологиях (НДТ) при обращении с отходами [2, 23, 24]. Наилучшая доступная технология представляет собой технологию производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения. Основными целевыми стратегиями деятельности в области экологически безопасного обращения с отходами, включая опасные, являются следующие:

- идентификация и документирование свойств отходов;
- выбор и обоснование места размещения объекта хозяйственной деятельности для ликвидации отходов, включая утилизацию инертных и удаление опасных составляющих;
- подготовка и обеспечение безопасности обслуживающего персонала;
- выбор наилучших доступных технологий ликвидации отходов;

– контроль и мониторинг всех составляющих технологических процессов.

При этом, согласно ГОСТ Р 53692-2009 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Этапы технологического цикла отходов» [25], стадия ликвидации отходов включает в себя процессы принятия следующих решений:

– определение характера предликвидационной подготовки объекта и возможные направления разложения, уничтожения и/или захоронения конкретных отходов;

– оценку показателей утилизируемости (утилизационной пригодности и утилизационной способности) техногенной составляющей объекта и/или отхода;

– обеспечение безопасности и ресурсосбережения процессов ликвидации объекта и/или отходов, в том числе при их утилизации и/или удалении.

К перечисленным технологическим циклам также нужно добавить уменьшение объема отходов и снижение токсичности с целью снижения технико-экономических затрат.

Одним из самых экологически безопасных и эффективных методов обезвоживания можно считать естественное вымораживание коллоидных осадков. Например, в Канаде и США этот метод реализуют следующим образом: зимой отходы наносят тонким слоем около 10 см на плоскую песчаную поверхность. После замерзания нанесенного слоя наносят еще один слой толщиной 10 см. После замерзания процедуру повторяют. Когда весной лед тает, то вода через скоагулированный шлам фильтруется сквозь слой песка. Осадок собирают бульдозером, а с наступлением новой зимы все повторяется.

Метод вымораживания является одним из методов фракционной кристаллизации. Фракционную кристаллизацию широко используют в химической, коксохимической, нефтехимической, металлургической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности [26]. Например, известен способ обработки гидроксидных осадков [27], который заключается в том, что замораживание осадка в мелкодисперсном виде ведут путем

непосредственного контакта с газообразным хладагентом, а полученные твердые частицы осадка подвергают оттаиванию. Недостатком данного способа является то, что для создания условий вымораживания осадка, необходимо его диспергировать (например, в установке искусственного снега), а также необходим источник замораживающей среды (газообразный хладагент), устройство для оттаивания частиц осадка, что ведет к большим технико-экономическим затратам на эксплуатацию оборудования, а также затраты на электроэнергию. Также данный способ не эффективен для многотонажных коллоидных осадков, которые расположены в картах-накопителях. Помимо этого существует способ круглогодичного обезвоживания осадков муниципальных сточных вод на иловых площадках [28]. Недостатком данного способа является то, что для создания условий вымораживания осадка необходимо использовать флокулянт, что увеличивает технико-экономические затраты. Также данная технология подходит для осадка, загружаемого послойно в течение процесса его образования и не эффективно для многотоннажных накопленных коллоидных осадков, относящихся к накопленным отходам прошлых лет.

При вымораживании осадков молекулы свободной и частично физико-химически связанной воды перемещаются путем диффузии к фронту льдообразования. Молекулы проникают через стенки клеток активного ила и ячеек хлопьевидных осадков, как через полупроницаемые перегородки. Во время замерзания молекулы воды, соприкасающиеся со льдом, ориентируются так, чтобы иметь возможность достроить его кристаллическую структуру. Скорость промерзания не должна быть настолько большой, чтобы помешать всей воде выйти из ячеек коллоидальных осадков и клеток активного ила [29]. Температура замораживания зависит от состава осадков. Например, для органических осадков она составляет не выше минус 4 °С. Для структур, у которых значительная часть воды находится в капиллярах, необходимы более низкие температуры от минус 30 °С до минус 32 °С. При оттаивании в течение некоторого ограниченного времени осадок обладает высокой водоотдачей, а его

удельное сопротивление оказывается на 2–3 порядка ниже, чем до обработки. Если талая вода не будет своевременно отводиться, первоначальное неудовлетворительное качество осадка восстановится. Для замораживания и оттаивания осадков применяют специальную аппаратуру: ледогенераторы и вспомогательные устройства. В естественных условиях процесс замораживания происходит на иловых площадках в холодное время года [30, 31]. Преимущества метода вымораживания по сравнению с другими методами концентрирования [32] заключаются в следующем: возможность использования естественного холода; низкая температура протекания процесса, что резко снижает коррозию оборудования и дает возможность использовать более дешевые материалы для изготовления технологического оборудования; процесс протекает без накипеобразования; относительно низкие энергозатраты (теплота кристаллизации веществ обычно в 6–8 раз ниже теплоты испарения); непрерывность работы, т. к. не требуется остановки для чистки оборудования; довольно высокие коэффициенты разделения. К недостаткам вымораживания [33] можно отнести: для проведения процесса часто требуется специфическое несерийное оборудование; возможны потери некоторого количества растворенных веществ с отделяемыми кристаллами льда.

Эффективность вымораживания в значительной мере определяется равновесием фаз в системе «жидкость–кристаллическая фаза». Для систем «вода–растворенное вещество» типичной является диаграмма фазового равновесия эвтектического типа. Существуют два основных способа естественного вымораживания. Первый способ может быть использован в районах с относительно мягкой зимой (например, в южных районах Средней Азии и др.), которые характеризуются значительными колебаниями температуры в течение суток, т. е. чередованием небольших отрицательных ночных и положительных дневных температур в пределах от минус 5 °С до плюс 5 °С [34]. Установки, работающие по этому способу, представляют собой мелкие по глубине (до 15–20 см) железобетонные или металлические бассейны с антикоррозионными

покрытиями, расположенные один над другим террасами. Днище каждого бассейна с внутренней стороны должно иметь специальные ребра высотой около 5 см или волнистую поверхность и некоторый уклон в сторону сливного лотка. Исходная опресняемая вода подается в верхний бассейн и в ночные часы при отрицательных температурах на поверхности воды образуется слой пресного льда толщиной 1–3 см. С повышением температуры лед начинает таять, превращаясь в талую воду, поэтому их сбрасывают в нижний бассейн, а оставшуюся воду направляют в сборный резервуар для воды [35]. Второй способ вымораживания с использованием природного холода применим для северных районов с довольно продолжительным периодом устойчивых морозов. При этом способе вымораживания в зимний период производится послойное замораживание воды в виде ледяных бунтов толщиной до 2–3, а иногда до 5 м. Замораживание бунтов льда высотой более 5 м из-за плохого их прогревания не рекомендуется. Весной, с повышением температуры окружающего воздуха, лед начинает таять [36–37].

Наиболее распространенным методом естественного замораживания является способ послойного замораживания льда. При выборе конструкции опреснителя, в зависимости от местных или других условий, можно использовать открытые площадки для замораживания ледяных бунтов и закрытые помещения с постоянным теплоизолирующим покрытием. Полезная сущность процесса извлечения частиц (капель, твердых частиц и молекул) вымораживанием заключается в том, что при распространении фронта кристаллизации в жидкости происходит вытеснение взвешенных в ней частиц в жидкую фазу. В результате в жидкой фазе по мере продвижения фронта кристаллизации будет расти концентрация частиц, а закристаллизовавшаяся фаза будет от частиц свободна. Подобные процессы часто встречаются в природе. Например, во время замерзания водоемов таким образом происходит самоочищение воды от различных взвесей. Аналогичным образом на водоочистных станциях обрабатывают иловые осадки, масса воды в которых практически равна массе влажного осадка [38]. Здесь важно отметить, что применяемая на некоторых водоочистных станциях кажущаяся

очевидной технология сжигания иловых осадков требует существенно больших затрат энергии, нежели технология вымораживания.

Метод вымораживания основан на том, что вода с большинством растворенных примесей и твердыми частицами не образует твердых растворов (льда). Вымораживание осадка – это один из видов физической коагуляции, цель которого состоит в снижении дзета-потенциала поверхности коллоидных структурообразующих частиц осадка и количественном перераспределении различных форм связанной воды с твердым веществом и переводом связанной воды в свободное состояние с образованием льда. После оттаивания происходит разрушение коллоидной структуры осадка и льда с образованием твердой и жидкой фаз. Твердая фаза представляет собой деструктурированный коллоидный осадок с меньшим объемом, влажностью, дзета-потенциалом и удельным сопротивлением, который легко поддается обработке. Жидкая фаза – надшламовая минерализованная вода [39]. Вторым важным процессом вымораживания является снижение его токсичности за счет гибели некоторых патогенных микроорганизмов, например *Actinomyces* [40], а также за счет перехода адсорбированных минеральных и органических загрязняющих веществ из осадка в водную фазу.

Таким образом, аналитический обзор литературы, приведенный в данной главе, показал, что в настоящее время на предприятиях ЦБП образуется большое количество коллоидных осадков шлам-лигнина, которые следует рассматривать как ценное техногенное сырье, подлежащее обязательной переработке. Однако на сегодняшний день различные варианты переработки коллоидных осадков не нашли никакого применения в практике. Руководствуясь принципами НДТ в области переработки отходов, наиболее перспективным и экологически-безопасным направлением является создание условий естественного вымораживания осадков карт-накопителей с их дальнейшей переработкой. Решением этой важной и актуальной проблемы посвящена диссертационная работа.

1.2 Общая характеристика накопленных отходов ОАО «Байкальский ЦБК» и оценка их влияния на объекты окружающей среды

ОАО «Байкальский ЦБК» – промышленное предприятие, которое расположено в городе Байкальске, в Слюдянском районе Иркутской области. Основано оно было в 1966 году. Комбинат производил следующую товарную продукцию: целлюлоза сульфатная кордная (товарная) – 200 тыс. т/год, бумага оберточная – 12,5 тыс. т/год, дрожжи кормовые – 15 тыс. т/год, побочные продукты (таловое масло, скипидар-сырец) – 10 тыс. т/год. Проектная мощность очистных сооружений составила 269 800 м³/сутки. При этом выбросы в атмосферу составили 6 691 т/год, сбросы сточных вод – 40 млн. м³/год, образование отходов – 260 700 т/год [41]. С 14 сентября 2013 года ОАО «Байкальский ЦБК» прекратил производственную деятельность по выпуску целлюлозы. Начиная с этой даты, на комбинате функционировали только социально-значимые объекты ТЭЦ. При производстве целлюлозы по сульфатному способу на ОАО «БЦБК» образуется большое количество отходов (таблица 1).

Таблица 1 – Образование и использование отходов на ОАО «БЦБК» в 2008–2015 гг. [42]

Наименование показателя	Количество отходов по годам, тонн							
	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Продолжительность работы ОАО «БЦБК», мес.	9	-	6	12	12	8	-	-
Образовалось отходов всего, в том числе:	1 366 685	15 746	42 382	56 000	73 127	39 943	13 354	4 363
I класс опасности	0,51	0,27	0,13	0,59	0,69	0,23	0,07	-
II класс опасности	0,52	0,15	0,26	0,23	1,2	0,20	0,04	-
III класс опасности	88	7,9	6,7	29	38	33	3,4	0,12
IV класс опасности	53 280	314	305	11 029	13 096	6 627	50	39

Продолжение таблицы 1.

Наименование показателя	Количество отходов по годам, тонн							
	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
V класс опасности	83 315	15 424	42 071	44 941	59 991	33 283	13 301	4 324
Использовано и обезврежено всего, в том числе:	26 347	1 130	1 090	19 574	16 750	5 669	н.д.	4 363
на собственном предприятии	26259	9,6	60	н.д.	15 993	4 382	н.д.	36
передано предприятиям на переработку	89	1 120	1 030	н.д.	757	1 287	3 863	4 327

При этом отходы I класса опасности (отработанные ртутьсодержащие лампы) ОАО «БЦБК» по договору передавались ЧП «Митюгин» (г. Братск) на обезвреживание. Отходы II класса опасности (отработанная аккумуляторная серная кислота) использовались на предприятии. Отходы III класса опасности (отходы, содержащие свинец, различные отработанные масла) частично использовались на предприятии, большая часть передавалась для обезвреживания по договорам на специализированные предприятия. Отходы IV и V классов опасности (золошлаки от сжигания углей, зола от сжигания осадков сточных вод, отходы коры, зола корьевых котлов, отходы целлюлозного волокна) утилизировались на предприятии, откачивались на золошламоотвал предприятия [42].

На ОАО «БЦБК» при прохождении химической очистки (рисунок 2) с применением глинозема и полиакриламида растворенные и коллоидные соединения шлам-лигнина, присутствующие в сточной воде, сгущаются до состояния осадка 0,5 % концентрации. К этому осадку добавляется еще избыточный активный ил от биологической очистки смеси промышленных и городских сточных вод. Кроме того, осадок содержит некоторое количество мелкого целлюлозного волокна, потерянного сквозь сетки на различных стадиях сгущения массы на барабанных фильтрах. Соотношение компонентов в осадке по данным лаборатории охраны природы ОАО «Байкальского ЦБК» следующее:

лигнинные вещества – 40–45 % (в том числе сульфатный и хлорлигнины), целлюлозное волокно (15–20 %), отработанный активный ил (15–20 %), зольный остаток (10–20 %). Поскольку в качестве коагулянта и флокулянта при физико-химической очистке сточных вод на Байкальском комбинате используют глинозем и полиакриламид, то их остаточные концентрации присутствуют и в шлам-лигнине. В 50 г осадка содержится: глинозема (в пересчете на ион алюминия) до 5 г, полиакриламида – до 1,2 г. Количество осадка при работе предприятия на полную мощность составляет 50–60 т/сутки (по сухому веществу) [6].

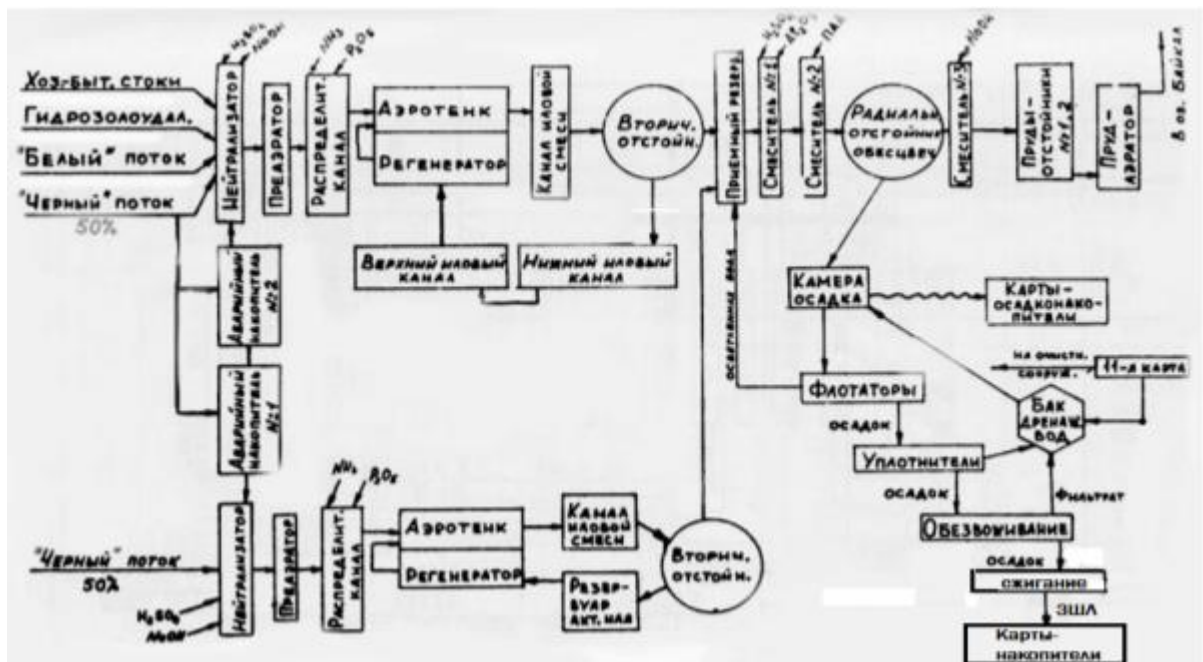


Рисунок 2 – Схема очистки сточных вод на ОАО «БЦБК» [6]

Таким образом, технология производства целлюлозы на ОАО «БЦБК» характеризовалась большим количеством отходов, объем которых превышал объем продукции. Следует заметить, что опасным компонентом золошламоотвалов является щелочь – рН их надшламовых вод иногда составляет более 12. Источником щелочи является шлам зеленого щелока. Отходами от очистки сточных вод являются избыточный активный ил и осадок шлам-лигнин после отстойников химической очистки. Для складирования шлам-лигнина изымаются значительные земельные площади, общая площадь карт ОАО «БЦБК» составляет более 150 га (рисунок 3, стр. 31).

Стоит отметить, что большую экологическую угрозу окружающей среде Байкальского региона несет черный щелок, объемом около 160 тыс. м³. Также экологическую опасность представляют все оставшиеся цеха и сооружения ОАО «БЦБК» в качестве строительных отходов.

Согласно Государственному докладу «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2015 году» [42] интенсивное загрязнение подземных вод продолжается в зоне влияния объектов ОАО «Байкальский ЦБК». Очаги загрязнения зафиксированы на промплощадке, у карт хранения шлам-лигнина (участок «Солзан») и у золоотвалов ТЭЦ (участок «Бабха»). На промплощадке ОАО «БЦБК» ранее был организован перехват загрязненных подземных вод водозабором, состоящим из 8 скважин. В связи с остановкой перехватывающего водозабора в 2014 г., прослежено увеличение минерализации подземных вод в очаге загрязнения с 5,5 до 7,45 ПДК. Также выросли концентрации железа с 24 до 35 ПДК и перманганатной окисляемости с 152 до 229 ПДК. В 2015 г. в связи с закрытием химической лаборатории предприятие перестало вести мониторинг. Химический состав подземных вод был изучен по пробам, отобраным из береговых скважин при ведении государственного мониторинга. В пробах воды зафиксировано высокое содержание сульфатов (до 1,71 ПДК), железа (до 9,2 ПДК), аммония (до 2,43 ПДК), сухого остатка воды (до 1,57 ПДК). Карты-накопители шлам-лигнина участка «Солзан» расположены по берегам р. Большая Осиновка, на левом берегу в 0,75 км, а на правом – в 0,35 км от озера Байкал. В отчетный период в подземных водах было подтверждено высокое содержание железа (до 2,8 ПДК) и марганца (1,8 ПДК). Сброс сточных вод в оз. Байкал в 2015 г. с очистных сооружений ОАО «Байкальский ЦБК» не осуществлялся. Также анализировался состав поверхностных вод, при этом были получены следующие данные [42]:

– пункт наблюдения – в районе выпуска сточных вод – превышено содержание аммоний-иона, меди, марганца, никеля, фенолов, фосфат-ионов (в 2013 г. наблюдалось превышение);

– содержания алюминия, никеля, фенолов, меди, цинка (в 2014 г. наблюдалось превышение содержания алюминия, аммоний-иона, меди, цинка, фенолов);

– пункт наблюдения Ф-3 – район водозабора ОАО «Байкальский ЦБК» – выявлено превышение содержания алюминия, аммоний-иона, железа, кадмия, марганца, меди, нефтепродуктов, никеля, фосфат-ионов, цинка (в 2013 г. наблюдалось превышение содержания алюминия, нефтепродуктов, никеля, фенолов, цинка; в 2014 г. наблюдалось превышение содержания алюминия, марганца, меди, нефтепродуктов, цветности, фенолов);

– пункт наблюдения П-1 – полигон постоянного наблюдения в районе водозабора – выявлены превышения содержания аммоний-иона, железа, меди, никеля, фенолов (в 2013 г. наблюдалось превышение содержания алюминия, нефтепродуктов, цинка, фенолов, никеля, меди; в 2014 г. наблюдалось превышение содержания алюминия, меди, фенолов);

– пункт наблюдения ОП-3 – участок мелководья напротив лесной биржи – выявлены превышения содержания аммоний-иона, алюминия, железа, кадмия, марганца, меди, никеля, фенолов, фосфат-ионов, цинка (в 2013 г. наблюдалось превышение содержания нефтепродуктов, фенолов, никеля, цинка; в 2014 г. наблюдалось превышение содержания железа, меди, нефтепродуктов);

– пункт наблюдения П5 – полигон постоянного наблюдения в районе сброса – выявлены превышения содержания алюминия, железа, кадмия, никеля, меди, фосфат – ионов, цинка (в 2013 г. наблюдалось превышение содержания алюминия, железа, фенолов, нефтепродуктов, никеля, меди, цинка; в 2014 г. наблюдалось превышение содержания алюминия, марганца, меди, фенолов).

По данным [43], при прорыве дамб карт-шламонакопителей ОАО «Байкальский ЦБК», что возможно из-за неудовлетворительного состояния емкостей, в Байкал может мгновенно попасть до 250 000 т органики, т. е. такое количество загрязнений, которое при нормальной работе комбината поступило бы в озеро за 700 лет. На дне озера может возникнуть большая зона сероводородного

заражения, что вызовет массовую гибель гидробионтов и экологическую катастрофу озера в целом. Стоит отметить, что район расположения ОАО «БЦБК» относится к селеопасным территориям [44], при этом с 1902 по 1972 годы селевые паводки прошли 15 раз. Крупные сели уже сходили с гор Хамар-Дабана в Слюдянском районе в 1934 и 1971 годах. В 1934 году сели снесли половину Слюдянки, а в 1971 году – 15 мостов и 150 м железной дороги. Периодичность этих событий составляет около 40 лет, соответственно, следующий сход крупного селевого потока возможен в ближайшие годы [45].

Таким образом, аналитический обзор литературы показал, что в ходе работы ОАО «БЦБК» было накоплено более 8 млн. м³ опасных коллоидных осадков, которые в настоящее время оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Стоит отметить, что накопленные опасные коллоидные осадки шлам-лигнина находятся в непосредственной близости от населенных пунктов и четырехстах метрах от озера Байкал, при этом район их расположения относится к селе- и сейсмоопасным территориям. И в случае прорыва дамб карт-накопителей может произойти социально-экологическая техногенная катастрофа, которая повлечет за собой необратимые последствия для окружающей среды всего района Южного Прибайкалья. Таким образом, целью исследований, приведенных в данной работе, являлась разработка экологически безопасной технологии переработки накопленных коллоидных осадков ОАО «БЦБК», основанная на их вымораживании. Для достижения данной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Провести мониторинг и дать экологическую оценку современного состояния природно-техногенного комплекса территории размещения отходов в картах-накопителях ОАО «БЦБК».

2. Установить изменение морфологического и элементного составов коллоидных осадков шлам-лигнина по глубине их залегания в картах-накопителях и исследовать превращения основных физико-химических и структурных характеристик в процессе их вымораживания. Определить

превращения лигнинных и других веществ, входящих в состав коллоидных осадков шлам-лигнина в процессе их вымораживания.

3. Исследовать возможность применение золы, образующейся при сжигании осадков шлам-лигнина в качестве алюмосиликатного компонента для получения гидравлического коррозиестойкого цемента.

4. Исследовать возможность применения полиакриламидного флокулянта «Zetag-7664», модифицированного пропиленгликолем (марка А, второй сорт), для очистки надшламовых вод карт-накопителей ОАО «БЦБК».

5. Разработать принципиальную технологическую схему экологически безопасной технологии переработки накопленных коллоидных осадков ОАО «БЦБК», базирующейся на принципах наилучших доступных технологий при обращении с отходами, и дать рекомендации по благоустройству территории.

ГЛАВА 2. МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ТЕРРИТОРИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЛОЩАДКИ КАРТ-НАКОПИТЕЛЕЙ ОАО «БАЙКАЛЬСКИЙ ЦБК»

2.1 Экологическая оценка современного состояния территории промплощадки карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК»

Проблема утилизации коллоидных осадков шлам-лигнина решалась путем их складирования на картах-накопителях. Карты-накопители (Приложение А) – это гидротехнические сооружения из природных и синтетических материалов, которые имеют многослойную гидроизоляцию, созданную в целях предотвращения дренажа сточных вод и осадков в грунтовые воды и ближайшие водоемы (реки, ручьи), впадающие в озеро. Карты-накопители имеют длину 0,8–1,2 км, ширину 150–250 м и глубину 4–5 м [6]. В таблице 2 приведены характеристики карт-накопителей [6, 46].

Таблица 2 – Характеристики карт-накопителей ОАО «БЦБК», расположенных на Солзанской и Бабхинской промплощадках

Площадка	Номер карты	Вместимость (проектная), тыс. т.	Накоплено, тыс. т.	Заполнение, %	Площадь, га
Солзанская	1	588,5	331,6	56	4,5
	2	264,0	263,5	100	6,3
	3	264,0	263,5	100	6,0
	4	537,0	455,0	85	12
	5	810,8	666,3	82	7,7
	6	360,8	250,0	69	9,5
	7	596,2	385,8	65	21
	8	409,2	368,3	90	16
	9	600,6	480,5	80	25

Продолжение таблицы 2.

Площадка	Номер карты	Вместимость (проектная), тыс. т.	Накоплено, тыс. т.	Заполнение, %	Площадь, га
	10	303,6	300,6	99	18
	11	990,0	594,0	60	8,3
Бабхинская	12	1 650	1 634	99	13
	13	1 650	1 283	78	13
	14	1 100	220	20	8,3
Всего			7496	сред. = 78 %	169 га

Как видно из таблицы, всего накоплено более 7 млн т отходов, при этом в среднем карты заполнены на 78 %. Карты-накопителя расположены на двух промплощадках – Солзанская и Бабхинская. Однако существует промежуточная карта № 11. На Солзанской площадке площадью более 105 га располагаются карты накопителя № 1–10. На Бабхинской площадке, площадью более 33 га, располагаются карты-накопителя № 12–14. На промышленной площадке ОАО «Байкальский ЦБК» имеется промежуточная карта № 11. На рисунке 3 представлено расположение карт № 1–14 с использованием картографических данных Google.



Рисунок 3 – Космическая съемка расположения карт-шламонакопителей № 1–14

После полного заполнения карт-шламонакопителей необходимо было технически решить проблему дальнейшего сгущения шлам-лигнина. Проектом

предусматривалось, что в результате уплотнения и вымораживания осадков на картах будет накапливаться при высоких концентрациях. Однако этого не случилось, средняя концентрация осадка по всем картам составляет всего 50 мг/л. По этой причине в 1978 г. был построен цех переработки осадков для флотационного сгущения, механического обезвоживания и сжигания шлам-лигнина [6, 47, 48].

Для оценки возможных экологических рисков и динамики изменения состояния окружающей среды в районе промышленной площадки карт-накопителей ОАО «БЦБК» в период с 2009 по 2017 гг. отбирались и анализировались образцы проб почв, растений, подземных и надшламовых вод, осадков. Исследования проводились автором диссертационной работы ежегодно, в аккредитованной лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» ROCC RU.0001.518897 в период с 2012 по 2017 гг. Отбор проб почв проводился согласно ГОСТ 28168-89 [49], с применением штыковых лопат и маркированных полотняных мешков. Отбор отходов проводился по ГОСТ Р 56226-2014 [50] с применением погружных пробоотборников и маркированных стеклянных емкостей. Все пробы доводили в лаборатории до воздушносухого состояния и усредняли их методом квартования.

На рисунке 4 изображен космический снимок района расположения карт-накопителей Солзанской площадки ОАО «БЦБК», на котором нанесены точки отбора проб объектов окружающей среды. При этом первая цифра соответствует номеру карт-накопителей, а вторая порядковому номеру отобранных вблизи данной карты-накопителя образцов. Также осуществлялся отбор проб вдоль автомобильной дороги М55 (а.д.1, а.д.2 и а.д.3). Содержание металлов в пробах объектов окружающей среды определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрофотометре AA-7000 (SHIMADZU, Япония) и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE-9000 (SHIMADZU, Япония); анионы и катионы измерялись методом капиллярного электрофореза на приборе

«КАПЕЛЬ-105М»; органические вещества – флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02-3М», а также с применением газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMS–QP2010 Plus. Подготовка проб и выполнение анализов выполнены по методикам [51–59].

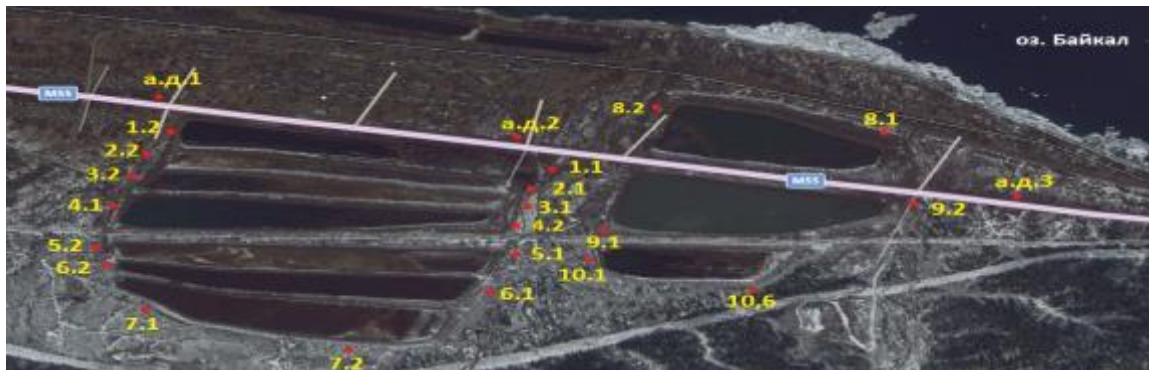


Рисунок 4 – Космический снимок (картографические данные Google) и точки пробоотбора объектов окружающей среды на Солзанской промплощадке ОАО «БЦБК»

В ходе проведения аналитических исследований было установлено, что содержание некоторых загрязняющих веществ в объектах окружающей среды на порядок превышает нормативные показатели [60–62] и региональный фон химических элементов, содержащихся в почвах района Южного Прибайкалья [63] (рисунок 5).

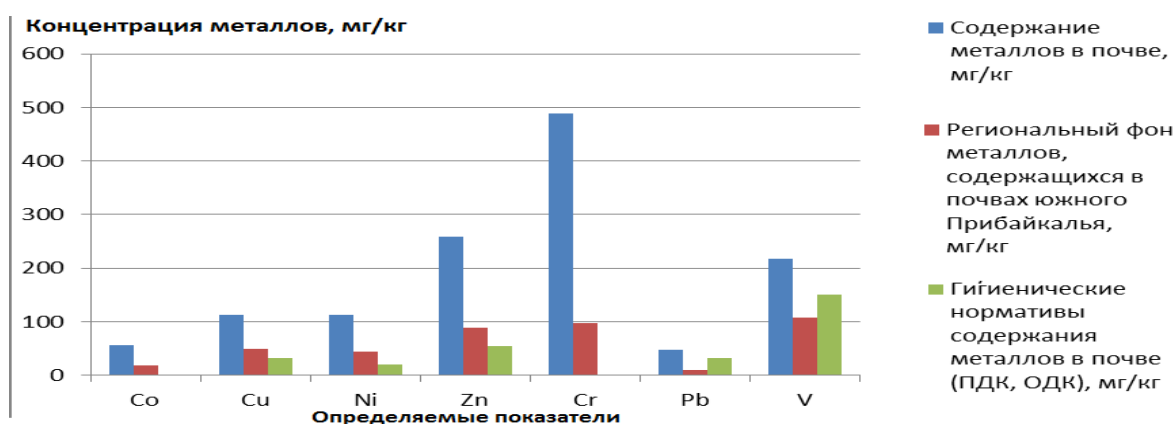


Рисунок 5 – Сравнение среднего содержания металлов в отобранных образцах почвы на Солзанской площадке в 2017 году с региональным фоном концентраций в почвах района Южного Прибайкалья [63] и с гигиеническими нормативами [61, 62]

Анализ полученных данных мониторинга состояния объектов окружающей среды в значительной степени соответствуют данным, полученным автором в лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» за пять прошлых лет в период с 2013 по 2017 гг. (среднее отклонение не превышает 5–10 %) (таблица 3).

Таблица 3 – Среднее содержание загрязняющих веществ в почве вблизи промплощадки ОАО «БЦБК».

Показатель, мг/кг	2013 г.	2014 г.	2015 г.	2016 г.	2017 г.
Co	58	76	62	59	68
Cu	110	108	112	98	116
Ni	110	107	116	113	110
Zn	270	249	260	255	258
Cr	465	488	496	469	488
Pb	52	39	42	44	48
V	205	216	209	222	217
Hg	0,089	0,103	0,099	0,087	0,084
As	4,6	5,2	5,1	4,4	5,3
Cd	1,25	1,39	1,11	1,23	1,18
Нефтепродукты	652	529	603	679	630
Бенз(а)пирен	0,06	0,08	0,06	0,04	0,08
Фенолы	0,89	0,65	0,73	0,78	0,77

По полученным данным был рассчитан суммарный показатель загрязнения почв Z [64], который позволяет провести оценку степени опасности загрязнения почв комплексом тяжелых металлов по следующей формуле (1).

$$Z = \left(\sum_{i=1}^N K_c \right) - (n - 1), \quad (1)$$

где K_c – коэффициент концентрации i -го химического элемента;

n – число, равное количеству элементов, входящих в геохимическую ассоциацию.

Коэффициент концентрации (K_c) рассчитывается по формуле (2).

$$K_c = C_i / C_{\text{фон}}, \quad (2)$$

где C_i – фактическое содержание элемента, мг/кг;

C_{фон.} – геохимический фон, мг/кг.

В таблице 4 отображены значения z в зависимости от точки отбора проб с указанием координат.

Таблица 4 – Определение значений суммарного показателя загрязнения почв z на Солзанской промплощадке

Точка	Координаты	Z	Категории загрязнения почв
1.1	51°29'37.3"N 104°14'20.8"E	17,1	Умеренно опасная
1.2	51°29'43.7"N 104°13'31.4"E	17,0	Умеренно опасная
2.1	51°29'33.1"N 104°14'20.3"E	17,2	Умеренно опасная
2.2	51°29'38.6"N 104°13'29.3"E	17,1	Умеренно опасная
3.1	51°29'29.9"N 104°14'19.5"E	17,3	Умеренно опасная
3.2	51°29'34.4"N 104°13'25.9"E	17,3	Умеренно опасная
4.1	51°29'29.7"N 104°13'23.8"E	17,5	Умеренно опасная
4.2	51°29'25.7"N 104°14'14.8"E	17,3	Умеренно опасная
5.1	51°29'23.1"N 104°14'16.1"E	17,4	Умеренно опасная
5.2	51°29'22.7"N 104°13'21.5"E	17,4	Умеренно опасная
6.1	51°29'13.8"N 104°14'11.5"E	17,4	Умеренно опасная
6.2	51°29'18.4"N 104°13'22.9"E	17,3	Умеренно опасная
7.1	51°29'10.5"N 104°13'28.9"E	17,2	Умеренно опасная
7.2	51°29'02.9"N 104°13'56.9"E	17,2	Умеренно опасная
8.1	51°29'43.3"N 104°15'02.4"E	16,5	Умеренно опасная
8.2	51°29'46.7"N 104°14'34.7"E	16,7	Умеренно опасная
9.1	51°29'24.9"N 104°14'27.1"E	17,1	Умеренно опасная
9.2	51°29'30.5"N 104°15'08.8"E	16,5	Умеренно опасная

Продолжение таблицы 4.

Точка	Координаты	Z	Категории загрязнения почв
10.1	51°29'20.2"N 104°14'26.1"E	17,2	Умеренно опасная
10.2	51°29'15.0"N 104°14'46.4"E	16,5	Умеренно опасная
а.д.1	51°29'48.1"N 104°13'32.3"E	16,9	Умеренно опасная
а.д.2	51°29'41.1"N 104°14'15.9"E	17,0	Умеренно опасная
а.д.3	51°29'30.7"N 104°15'29.3"E	16,4	Умеренно опасная

Как видно из таблицы, вся почва относится к умеренно опасной категории загрязнения почв.

С помощью программы «Surfer», предназначенной для построения поверхностей с применением математического моделирования, была построена схема распределения суммарного показателя загрязнения почв z на Солзанской промышленной площадке (рисунок 6).

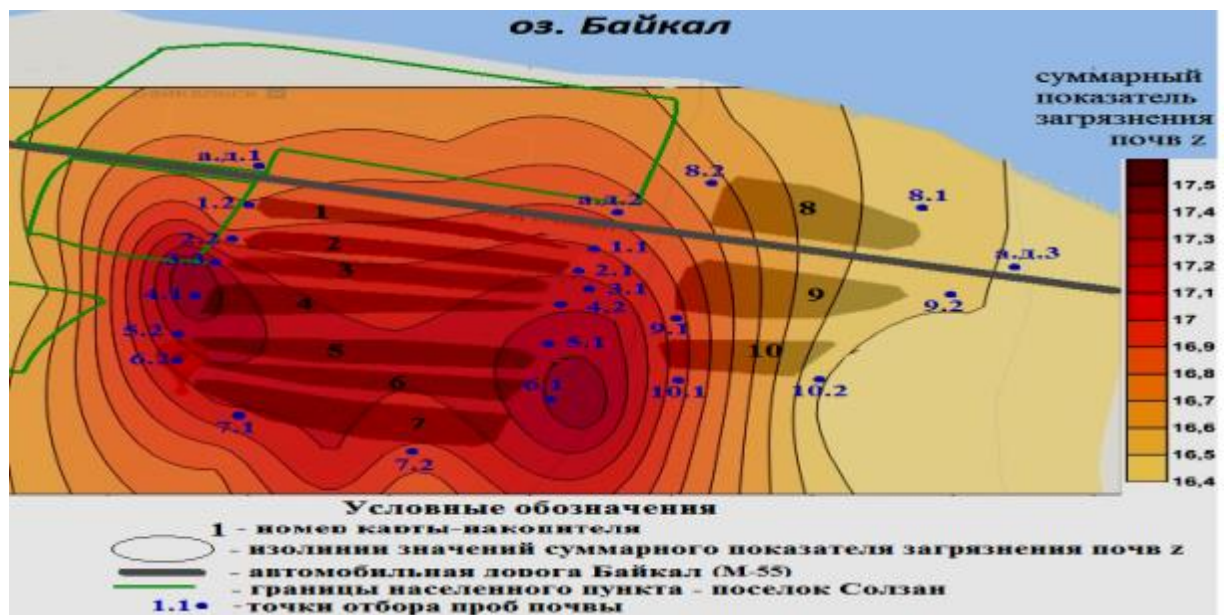


Рисунок 6 – Схема распределения суммарного показателя загрязнения почв z на Солзанской промплощадке ОАО «БЦБК»

Для построения распределения коэффициента z был принят метод естественной окрестности – «Natural Neighbor», при этом оценка переменной в некоторой точке области исследования определяется как среднее взвешенное

значений этой переменной в выборочных точках (фактически в ближайших выборочных точках). Метод позволяет получать хорошие изолинейные карты по наборам данных, содержащим скопления выборочных точек в одних подобластях исследуемой территории и разреженные выборочные точки в других подобластях. Как видно из рисунка 6, все полученные значения суммарного показателя загрязнения почв больше 16, что относит их к умеренно-опасной категории, и, согласно МУ 2.1.7.730-99, характеризуется повышенным уровнем общей заболеваемости населения. Стоит отметить, что Слюдянский район, на территории которого расположен ОАО «БЦБК» относится к наиболее неблагоприятным территориям области по уровню первичной заболеваемости злокачественными новообразованиями в среднем за 5 лет (рисунок 7) [65].

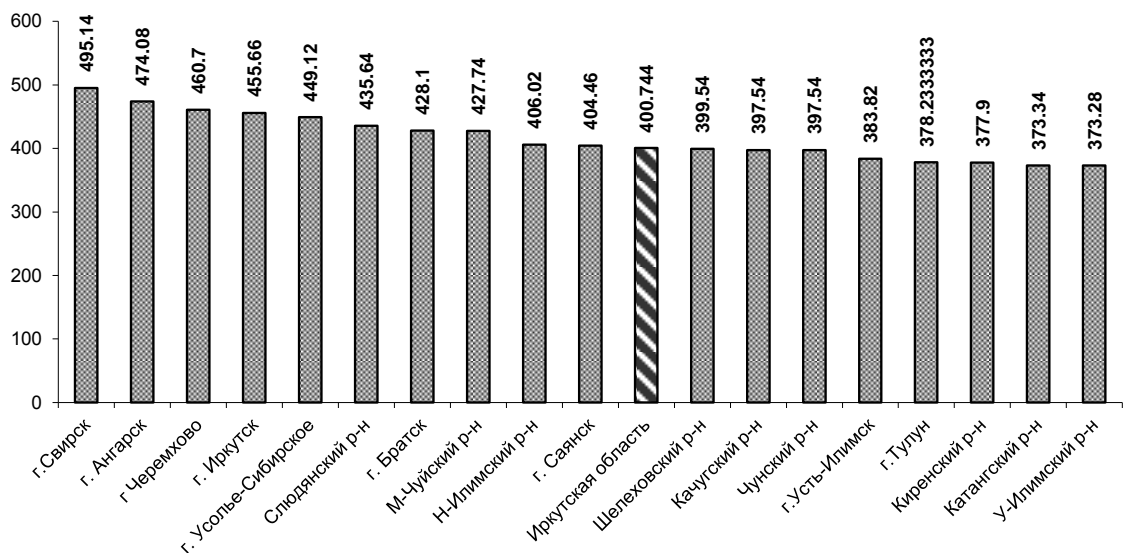


Рисунок 7 – Показатели заболеваемости злокачественными новообразованиями в наиболее неблагоприятных территориях Иркутской области в среднем за 5 лет (на 100 тыс. чел.)

Наиболее загрязненной является почва вблизи карт-накопителей № 4–7. Это может быть связано с тем, что на поверхности данных карт размещены отходы тонкодисперсных зол ТЭЦ, которые за счет их выветривания мигрируют с поверхности карт в окружающую среду.

Также автором диссертационной работы, в лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», были проведены исследования почв на ее фитотоксичность, где в качестве тест-объекта был выбран кресс-салат (лат. *Lepidium sativum*). А также на биотоксичность с использованием двух тест-объектов – водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) и дафнии (*Daphnia magna* Straus) [66–69].

В ходе исследования проб на фитотоксичность применяли следующую технологию подготовки семян кресс-салата (лат. *Lepidium sativum*): использовались только свежие семена, при этом проводилось их протравливание – сухие семена погружали в 1 %-ный раствор перманганата калия (KMnO₄) на 30 мин., затем промывали их дистиллированной водой и обсушивали на воздухе. Проращивание вели в лаборатории при температуре 23–25 °С в течение 7 суток. Нормой считается проращивание 90–95 % семян.

Для определения фитотоксичности почвы с Солзанской промплощадки ОАО «БЦБК» было взято четыре объединенные пробы: первая проба, состоящая из почвы вблизи карт-накопителей № 1–3 (точки отбора 1.1, 1.2, 2.1, 2.2, 3.1, 3.2); вторая из почвы вблизи карт-накопителей № 4–7 (точки отбора 4.1, 4.2, 5.1, 5.2, 6.1, 6.2, 7.1, 7.2); третья из почвы вблизи карт-накопителей № 8–10 (точки отбора 8.1, 8.2, 9.1, 9.2, 10.1, 10.2) и четвертая из почвы вблизи автодороги (точки отбора а.д.1, а.д.2, а.д.3). Перед биотестированием почвы высушивали до воздушносухого состояния, удаляя из нее посторонние включения и остатки растений, растирали в фарфоровой чашке и просеивали через сито с отверстиями размером 1 мм. Затем из полученных образцов готовилась водная вытяжка [70] в соотношении массы пробы почвы и объема дистиллированной воды 1 : 5, т. е. пробы почвы массой 30 г заливали 50 см³ дистиллированной воды. Затем почву с водой перемешивали в течение 3 мин. на взбалтывателе и оставляли на 5 мин. для отстаивания, полученную вытяжку фильтровали через фильтр «синяя лента» и использовали для определения фитотоксичности. Выращивание семян кресс-

салата (лат. *Lepidium sativum*) происходило в чашках Петри. При этом в качестве контроля выступала дистиллированная вода.

Исследования на фитотоксичность показали, что по сравнению с дистиллированной водой (контроль) всхожесть семян кресс-салата, выращенных на водной вытяжке из почвы, отобранной на площадке ОАО «БЦБК» снижается на 15–38 % (рисунок 8) в зависимости от точки отбора. Также страдает корневая система (средний размер корней у кресс-салата, выращиваемого на дистиллированной воде – 8,9 см, на почве – от 2,1 до 4,3 см) (таблица 5). Как видно из рисунка 8, самая низкая всхожесть семян наблюдается у почвенной вытяжки вблизи карт-накопителей № 4–7, что почти на 40 % ниже, чем у контроля (дистиллированная вода). На основании полученных данных были определены такие показатели, как энергия и дружность прорастания, скорость прорастания (таблица 5).

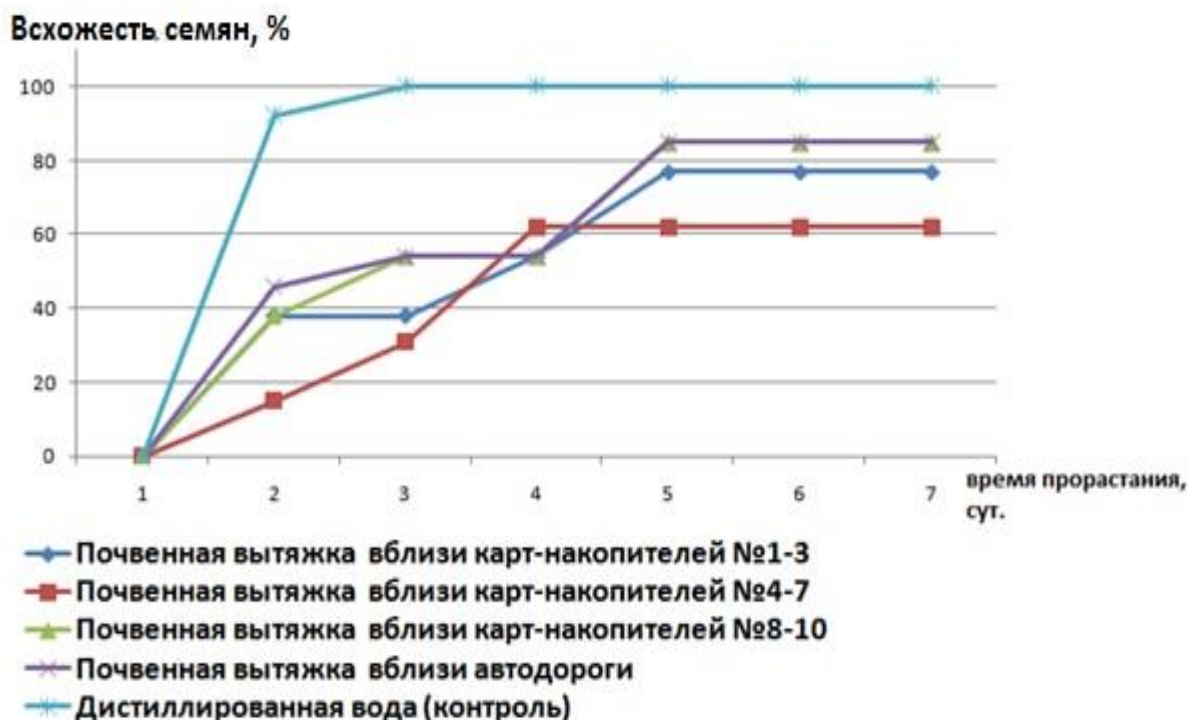


Рисунок 8 – Всхожесть семян кресс-салата, выращенных на водной вытяжке из почвы, отобранной на площадке ОАО «БЦБК»

Таблица 5 – Показатели биотестирования водной вытяжки из почвы, отобранной на Солзанской промплощадке

Показатели	Почвенная вытяжка вблизи карт-накопителей № 1–3 (точки отбора 1.1, 1.2, 2.1, 2.2, 3.1, 3.2)	Почвенная вытяжка вблизи карт-накопителей № 4–7 (точки отбора 4.1, 4.2, 5.1, 5.2, 6.1, 6.2, 7.1, 7.2)	Почвенная вытяжка вблизи карт-накопителей № 8–10 (точки отбора 8.1, 8.2, 9.1, 9.2, 10.1, 10.2)	Почвенная вытяжка вблизи автодороги (точки отбора а.д.1, а.д.2, а.д.3)	Дистиллированная вода (контроль)
Всхожесть (за 7 суток), %	77	62	85	85	100
Энергия прорастания (на 3-и сутки), %	38	31	54	54	100
Дружность прорастания, шт. семян	1,4	1,1	1,6	1,6	1,9
Скорость прорастания, сутки	5,0	5,1	4,9	4,9	4,5
Средний размер корней	3,3	2,1	3,8	4,3	8,9
Интенсивность начального роста корней (3 суток), см	3,1	1,4	3,5	4,0	6,4

Как видно из таблицы 5, наиболее токсичной оказалась водная вытяжка из почвы, отобранной вблизи карт-накопителей № 4–7 (точки отбора 4.1, 4.2, 5.1, 5.2, 6.1, 6.2, 7.1, 7.2), что коррелирует с суммарным показателем загрязнения почв Σ .

Проводились исследования по определению токсичности водной вытяжки по методике ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-2004 [71]. Сам процесс тестирования заключался в следующем: готовилась водная вытяжка из почвы, затем вытяжка фильтровалась, чтобы все водорастворимые компоненты перешли в воду. Далее в подготовленную водную вытяжку приливалась суспензия с водорослями, и вода помещалась в культиватор водорослей, где созданы условия для стандартного

развития культуры. Результаты определялись по изменению оптической плотности тест-культуры водоросли хлорелла в контрольном образце (дистиллированная вода) и тестируемом (водная вытяжка) (таблица 6).

Таблица 6 – Показатели токсичности водной вытяжки из почвы, отобранной на площадке ОАО «БЦБК» по оптической плотности культуры водоросли хлорелла

Образец	Степень разбавления	Среднее значение оптической плотности	Процентное отклонение от контроля	Наличие токсического действия пробы
Контроль	0	0,152	–	–
Водная вытяжка из почвы	н/р	0,085	44 %	оказывает
	3	0,096	37 %	оказывает
	9	0,124	18 %	не оказывает
	27	0,142	6,6 %	не оказывает
	81	0,141	7,2 %	не оказывает

Как видно из таблицы 6, водная вытяжка из почвы является среднетоксичной, так как, начиная с разбавления в девять раз, данная вытяжка не оказывает токсического действия. Также проводились исследования по методике ПНД Ф Т 14.1:2:4.12-06 [72]. Процесс тестирования заключался в следующем: готовилась водная вытяжка из почв, затем вытяжка фильтровалась, чтобы все водорастворимые компоненты перешли в воду. После этого в подготовленную водную вытяжку помещалось определенное количество дафний, далее водная вытяжка помещалась в климатостат, где созданы условия для стандартного развития дафний. Результаты определялись методом прямого счета (сравнивалось количество выживших дафний в контрольном образце и в тестируемом (водная вытяжка). Были получены следующие результаты (таблица 7).

Таблица 7 – Определение токсичности водной вытяжки из почвы, отобранной на площадке ОАО «Байкальский ЦБК» по смертности дафний

Образец	Степень разбавления	Количество выживших дафний	Значение острой токсичности, %	Маркер
Контроль	0	20	–	–
Водная вытяжка из почвы	н/р	10	50	ЛКР
	3	13	35	–
Водная вытяжка из почвы	9	16	20	–
	27	18	10	БКР
	81	19	5	–

Как видно из таблицы 7, неразбавленная водная вытяжка из почвы оказывает острое токсическое действие (острая токсичность ≥ 50 %). При этом ЛКР – летальная кратность разбавления (кратность разбавления, вызывающая гибель 50 % тест-объектов за 48 часов) составляет не разбавленная водная вытяжка из почвы. При этом БКР (безопасная кратность разбавления, вызывающая гибель не более 10 % тест-объектов за 48 часов) составляет разбавление исследуемой водной вытяжке в 27 раз и более.

Анализ растительности (хвоя сосны обыкновенной /лат. *Pinus sylvestris*/ отобранной на Солзанской промплощадке ОАО «БЦБК»), проведенный автором в лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» по методикам [73–75] не выявил превышения содержания тяжелых металлов в ее биомассе (таблица 8).

Таблица 8 – Содержание металлов в хвое

Элемент, мг/кг	Хвоя <i>Pinus sylvestris</i>	Фоновое содержание, мг/кг
Cd	0,54	До 0,6
Co	0,17	До 0,5
Cu	29	До 36
Fe	37	До 60

Продолжение таблицы 8.

Элемент, мг/кг	Хвоя <i>Pinus sylvestris</i>	Фоновое содержание, мг/кг
Ni	1,51	до 5
Mn	86	До 90
Zn	28	до 200
Pb	3,8	До 3,5

Вывод. На основании имеющихся результатов можно сделать предположение об установлении некоторой стабилизация содержания загрязняющих веществ в объектах окружающей среды и возможном достижении их максимальной концентрации. Однако это не говорит о наступлении какого-то стабильного экологического баланса, поскольку его нарушение возможно в любое время под воздействием извне различных природных или техногенных факторов (сель, землетрясение более 9 баллов, использование необдуманных технологический решений и т. п.).

2.2 Исследования морфологических и физико-химических свойств

коллоидных осадков шлам-лигнина карт-накопителей

ОАО «Байкальский ЦБК»

Основная задача исследований, представленных в разделе 2.2, заключается в изучении морфологических и физико-химических свойств коллоидных осадков шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК» с целью систематизации исследуемых отходов. С 2012 по 2017 гг. ежегодно проводился мониторинг элементного состава отходов карт-накопителей ОАО «БЦБК» в лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ». Усредненные полученные данные представлены в таблице 9. Данные за 2006 г. были взяты из [6]. С 2012 по 2017 гг. коллоидные осадки шлам-лигнина отбирались с глубины 0,5 м с карт-накопителей № 2,3,8–10.

Влажность, органическое вещество, потери при прокаливании (ППП), водородный показатель (рН) определялись по следующим методикам [74-79].

Таблица 9 – Усредненный состав химических показателей осадков шлам-лигнина с 2013 по 2017 гг.

Показатель	2006 г.	2013 г.	2014 г.	2015 г.	2016 г.	2017 г.
Al, мг/кг	65 000	62 350	64 270	66 560	64 780	65 250
Co, мг/кг	1,6	1,8	1,2	1,8	1,9	2,4
Cr, мг/кг	15	22	27	21	19	35
Fe, мг/кг	3 300	2 456	2 755	2 358	2 665	2 502
Mn, мг/кг	120	125	132	156	101	112
Ni, мг/кг	58	33	48	51	32	26
Pb, мг/кг	2,1	2,6	2,1	3,8	2,4	3,4
Zn, мг/кг	65	64	59	62	51	48
Na, мг/кг	1 220	980	1 123	1 156	1 307	1 350
Ca, мг/кг	1 500	1 389	1 625	1 338	1 502	1 441
As, мг/кг	6	8	12	11	10	15
Cl, мг/кг	11 000	13 568	12 350	11 709	12 354	12 200
Органическое вещество, %	–	79	85	83	81	82
Влажность, %	95	92	87	89	91	89
ППП, %	–	82	84	81	82	84
рН	–	6,2	6,4	6,0	6,1	6,0

Как видно из таблицы 9, на протяжении всего времени изучения осадка, количество основных компонентов не меняется, что говорит о стабильном состоянии коллоидных осадков шлам-лигнина. Среднее содержание органического вещества в осадке составило 82 %, минеральная же часть составляет 15–20 % и, в основном, представлена соединениями алюминия. Осадок имеет высокую влажность – 87–95 %, а также слабокислую среду – до 6,4 рН.

В 2017 году выполнены расширенные исследования осадков, содержащихся в картах-накопителях № 1–10 на Солзанской, № 13–14 Бабхинской промплощадках (Приложение Б), по глубинам их залегания. Проводилось картирование карт-накопителей в соответствии с [50]. Пробы осадков отбирались с применением погружных пробоотборников и насосов. Каждая карта делилась на восемь сегментов, из которых отбирались точечные пробы осадка с заданной глубины (0,5–1,5 м, 1,5–3,0 м, 3,0–4,0 м), затем точечные пробы объединялись в зависимости от глубины отбора.

В таблице 10 представлены полученные данные загрязняющих веществ по глубинам залегания трех типов представительных осадков: первый тип – шлам-лигнин, карта № 2; второй шлам лигнин + золы, карта № 4; третий тип золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК» – карта № 14.

Показатели, такие как зольность, абсорбированный органический хлор (АОХ), хлорлигнин определялись по методикам [80-82]. Хлорфенолы определялись по [83], линосульфонаты по [59], сера общая по [53], лигнинные вещества определялись гравиметрическим методом путем их растворения в 2% NaOH и последующем осаждении концентрированной серной кислотой, попутно измеряли содержание целлюлозного волокна и активного ила, которые не растворяются в щелочи.

Таблица 10 – Состав осадков карт-накопителей на Солзанской и Бабхинской промплощадках

Показатель	Осадок шлам-лигнина			Осадок шлам-лигнина и золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК»			Золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК»		
	Карта № 2			Карта № 4			Карта № 14		
	0,5–1,5 м	1,5–3,0 м	3,0–4,0 м	0,5–1,5 м	1,5–3,0 м	3,0–4,0 м	0,5–1,5 м	1,5–3,0 м	3,0–4,0 м
Влажность, %	91	88	85	78	69	61	64	53	47
Органическое вещество, %	83	86	84	29	28	25	2	2	1
Зольность, %	17	14	16	71	72	75	98	98	99

Продолжение таблицы 10.

Показатель	Осадок шлам-лигнина			Осадок шлам-лигнина и золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК»			Золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК»		
	Карта № 2			Карта № 4			Карта № 14		
	0,5–1,5 м	1,5–3,0 м	3,0–4,0 м	0,5–1,5 м	1,5–3,0 м	3,0–4,0 м	0,5–1,5 м	1,5–3,0 м	3,0–4,0 м
Al ₂ O ₃ , %	2,4	8,4	15	11	26	23	24	36	38
SiO ₂ , %	4,8	3,1	1,5	23	28	36	38	39	45
Fe ₂ O ₃ , %	0,8	1,2	2,4	3,5	3,8	4,1	5,3	5,8	7,2
Hg, мг/кг	1,0	1,1	1,6	0,48	0,55	0,58	0,12	0,26	0,33
Бенз(а)пирен, мг/кг	0,02	0,03	0,05	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Нефтепро- дукты, %	0,08	0,9	1,2	0,002	0,003	0,003	0,001	0,0008	0,0011
Фенолы, мг/кг	2,4	3,3	5,1	0,13	0,34	0,45	не обнару жено	не обнару жено	не обнару жено
Хлорфенолы, мг/кг	0,61	0,69	0,78	0,02	0,04	0,04	не обнару жено	не обнару жено	не обнару жено
Лигнинные вещества, %	36	48	51	9,5	11	17	0,1	0,1	0,1
АОХ, %	0,8	1,5	1,7	0,12	0,15	0,15	не обнару жено	не обнару жено	не обнару жено
Хлорлигнин, %	0,8	1,1	2,3	0,4	0,8	0,9	не обнару жено	не обнару жено	не обнару жено
S общ., %	0,84	0,99	1,21	0,32	0,38	0,42	0,095	0,12	0,12
Лигноссульфо- наты, %	0,10	0,13	0,24	не обнару жено	не обнару жено	не обнару жено	не обнару жено	не обнару жено	не обнару жено
Целлюлозное волокно, активный ил, %	24	36	41	4	12	14	не обнару жено	не обнару жено	не обнару жено

Как видно из таблицы, осадки можно разделить на три типа – шлам-лигнин, шлам-лигнин и золы, а также золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК». Также стоит отметить, что с увеличением глубины залегания осадков происходит концентрирование веществ, которые входят в их состав. В состав коллоидных осадков шлам-лигнина входит большое количество токсичных органических веществ, которые образовались на стадии варки древесины (фенолы, бенз(а)пирен и отбелки целлюлозы (хлорфенолы, хлорлигнин, АОХ), при этом наиболее опасны хлорсодержащие вещества, способствующие образованию диоксинов. Большое содержание лигнинных веществ в осадках шлам-лигнина (до 51 %) обусловлено тем, что осадок образовывался при химической очистки сточных вод, образующихся на стадии варки древесины, отбелки и промывки целлюлозы. Содержание целлюлозного волокна обусловлено его потерями при фильтрации. Также в осадках шлам-лигнина содержится общая сера до 1,2 %, что обусловлено применением белого щелока, содержащего соединения серы в процессе варки древесины по сульфатному способу.

Также в ходе исследования объектов окружающей среды в районе промплощадки ОАО «Байкальский ЦБК» автором в лаборатории экологического мониторинга промышленных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» был изучен состав надшламовых вод с карт № 2 (коллоидный осадок шлам-лигнина), карты № 4 (коллоидный осадок шлам-лигнина и зола), карты № 14 – золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК» (таблица 11).

Как видно из таблицы 11, надшламовая вода с поверхности карт-накопителей по некоторым показателям, таким как железо, аммоний, сульфаты, алюминий, взвешенные вещества, АОХ превышает в 1–6, 6–9, 6–7, 2–3, 12–30, 760–2020 раз соответственно. Стоит отметить, что концентрация абсорбированного органического хлора значительно превышает допустимое содержание веществ в сточных водах при их сбросе в озеро Байкал (до 2020 раз). При этом надшламовая вода с карт, содержащих золы наиболее минерализована, что связано с миграцией минеральных веществ в водную фазу.

Таблица 11 – Состав надшламовой воды с карт № 2 , № 4 и № 14

Показатели, мг/дм ³	Надшламовая вода с карты № 2 / п – превышение допустимых содержаний	Надшламовая вода с карты № 4 / п – превышение допустимых содержаний	Надшламовая вода с карты № 14 / п – превышение допустимых содержаний	Допустимое содержание веществ в сточных водах при их сбросе в озеро Байкал, мг/дм ³ [81]
ХПК	25 / –	29 / –	4,2 / –	30
Cu	0,0008 / –	0,0009 / –	0,0006 / –	0,002
Fe	0,21 / 1,1	1,2 / 6	0,91 / 4,6	0,2
Ni	0,0001 / –	0,0004 / –	0,0006 / –	0,014
Pb	0,0007 / –	0,0021 / –	0,0009 / –	0,015
NH ₄	2,7 / 9	1,5 / 5	1,8 / 6	0,3
K	0,3 / –	3,8 / –	5,2 / –	10
Na	4,5 / –	24 / –	34 / 1,1	30
Cl	7,9 / –	10 / –	7,2 / –	28
SO ₄	20 / –	177 / 5,9	198 / 6,6	30
PO ₄	0,3 / –	0,1 / –	0,2 / –	1,0
Алюминий	0,39 / 2	0,006 / –	0,61 / 3,1	0,2
Взвешенные вещества	30 / 12	74 / 30	1,8 / –	2,5
Нефтепродук ты	0,015 / –	0,014 / –	0,010 / –	0,022
АПАВ	0,030 / 2	0,013 / –	0,012 / –	0,015
АОХ	0,101 / 2020	0,075 / 1500	0,038 / 760	0,00005
Минерализа ция	38	376	380	-
pH	4,8	7,4	7,5	-

На основании полученных данных установлено, что осадки, хранящиеся в картах-накопителях на Солзанской площадке, могут быть разделены на три характерные группы отходов. Основной характерный показатель такой как влажность осадков варьируется от 44 % (карта № 5, среднее значение) до 86 % (карта № 8, среднее значение) (рисунок 9).

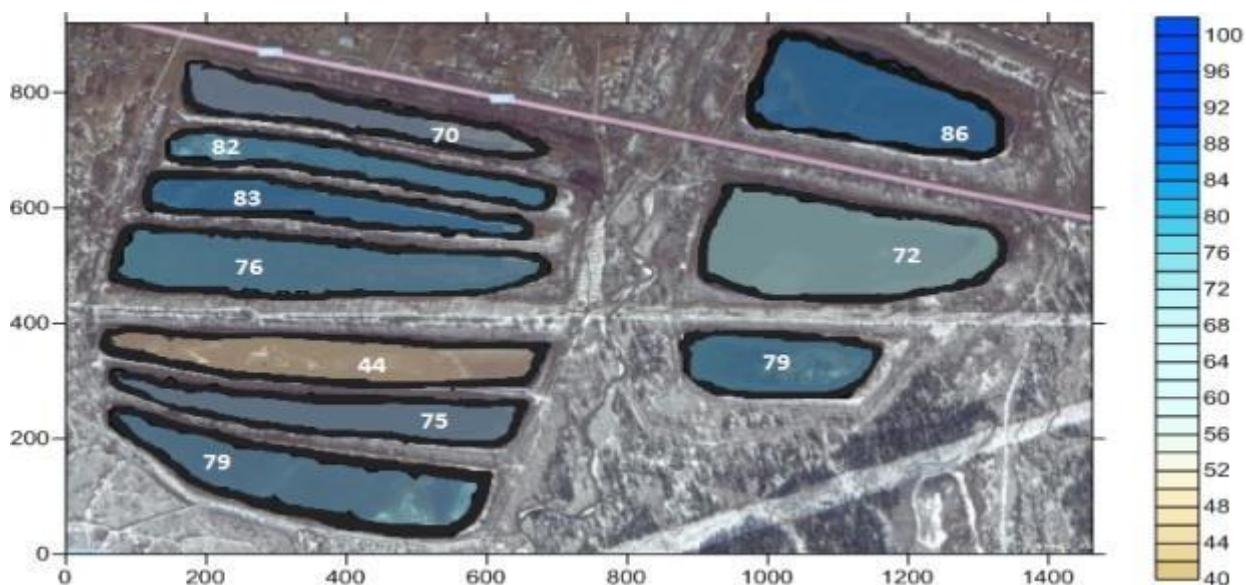


Рисунок 9 – Влажность осадков карт-накопителей, расположенных на Солзанской промплощадке

С применением программы «Surfer» в работе по ряду характерных физико-химических показателей впервые было построено 3D-изображение залегания осадков в картах-накопителях ОАО «БЦБК». На рисунке 10 приведено залегание коллоидного осадка карты № 2 с содержанием в нем алюминия в пересчете на оксид – основной ценный компонент. Как видно из рисунка 2, с увеличением глубины залегания осадка содержание алюминия увеличивается до 25 %, что дает предпосылки к его возможной рекуперации.

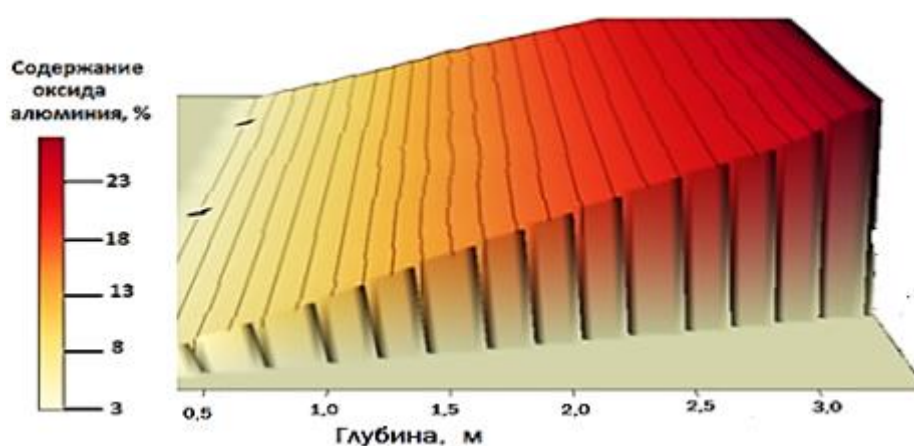


Рисунок 10 – Содержание алюминия в пересчете на оксид (%) в осадках шлам-лигнина (карта № 2)

На рисунке 11 приведено 2D-изображение залегания осадка карты № 2 по его влажности. Как видно из рисунка 11, влажность осадка с его глубиной понижается с 99 до 83 %. Это можно объяснить процессом его естественного уплотнения. По вертикальному срезу осадка его влажность также неравномерна (рисунок 11). Такое распределение минеральных компонентов и влажности осадка можно объяснить тем, что по технологии заполнения карт-накопителей ОАО «БЦБК» жидкий осадок напускался с восточной оконечности карты-накопителя и, по мере его продвижения по наклонному днищу, к западному концу уплотнялся, концентрируя минеральные компоненты.

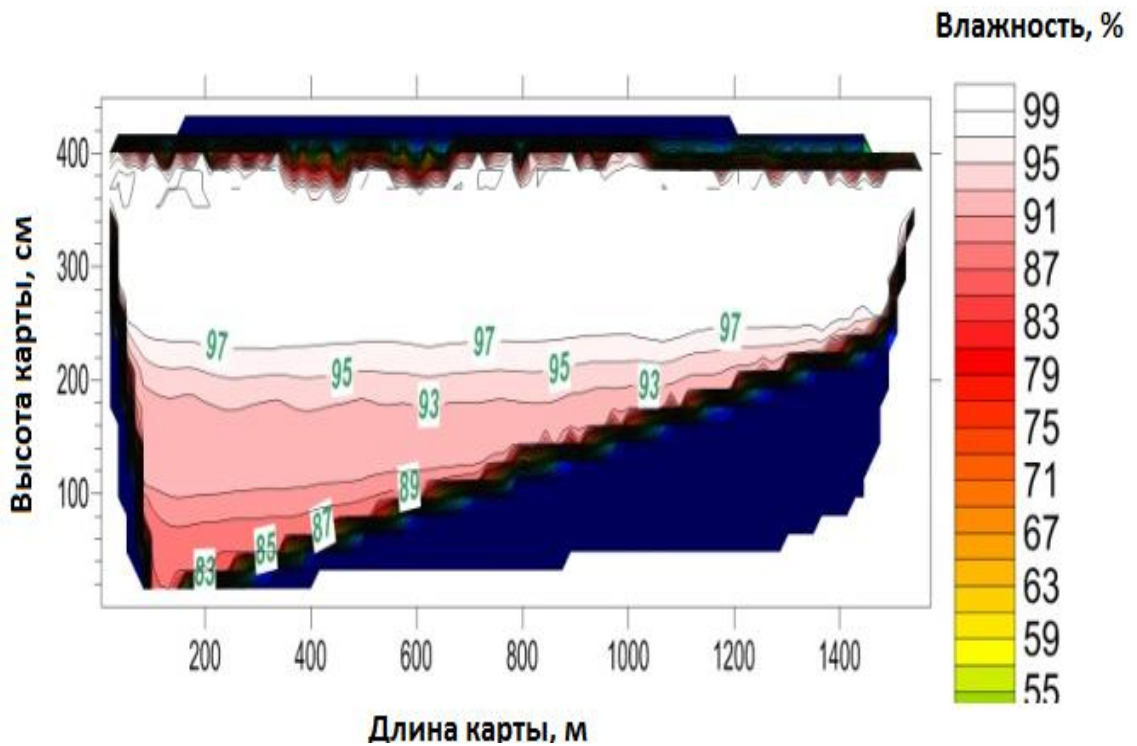


Рисунок 11 – 2D-схема распределения влажности осадков карты № 2

Анализ полученных данных (таблица 12) по морфологическому и элементному составам осадков и таким его показателям, как влажность, зольность, органическое вещество (лигнинные вещества, целлюлозное волокно, активный ил) и содержание алюминия, впервые позволил провести их систематизацию, которая легла в основу технологии их переработки согласно ГОСТ Р 55827-2013 и учитывает их ресурсный потенциал, необходимость охраны окружающей среды и здоровье людей.

Таблица 12 – Систематизация осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК»

Группа отходов	№ карт	Состав осадков (основные компоненты)	Накоплено, тыс. т	Зольность, %	Органическое вещество (лигнинные вещества, целлюлозное волокно, активный ил), %	W, %	Al ₂ O ₃ , %
I (органические)	2	Коллоидные осадки, образующиеся при очистке сточных вод ОАО «БЦБК» – шлам-лигнин (рН 6,2)	263,5	17	83	83	12
	3		263,5	15	85	90	15
	8		368,3	21	79	88	16
	9		480,5	16	84	93	17
	10		300,6	18	82	91	12
	Среднее значение		–	17	83 (50/33)	89	14
II (органоминеральные)	1	Коллоидные осадки шлам-лигнина и золы ТЭЦ (рН 8,1)	331,6	71	29	68	25
	4		455,0	76	24	77	22
	5		666,3	89	11	65	31
	6		249,7	84	16	69	29
	7		385,8	79	21	75	22
	Среднее значение		–	80	20 (12/8)	71	26
III (минеральные)	13	Золы ТЭЦ (рН 9.4)	1633,5	96	4	51	33
	14		220,0	98	2	52	41
	Среднее значение		–	97	3	52	37

Как видно из таблицы 12, отходы первой группы состоят из органических отходов, содержащих коллоидные осадки шлам-лигнина. К ним применим технологический процесс рекуперации α -Al₂O₃, основанный на их сжигании с получением золы, в состав которой входит до 75 % α -Al₂O₃. Полученная зола может быть использована для приготовления сырьевой смеси цемента М-400. Ко второй группе органоминеральных отходов, состоящих из верхнего слоя зол ТЭЦ (до 2 м) и нижнего слоя, представленного коллоидными осадками шлам-лигнина (до 2,5 м), применим технологический процесс их послойной рекуперации с получением сырьевой смеси для изготовления цемента М-400. Отходы третьей группы, состоящие из зол ТЭЦ, могут также использоваться в качестве компонента для изготовления цемента М-400, в дорожном или строительном производстве.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАКОПЛЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ ОСАДКОВ КАРТ–НАКОПИТЕЛЕЙ ОАО «БАЙКАЛЬСКИЙ ЦБК» ПРИ ИХ ВЫМОРАЖИВАНИИ

3.1 Исследование процессов вымораживания накопленных коллоидных осадков карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК»

Руководствуясь указом Президента Российской Федерации от 19.04.2017 г. № 176 «О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года» [1], ФЗ № 7 «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 г. [2], постановлением Правительства № 1458 от 23 декабря 2014 г. «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям» [85], с целью уменьшения технико-экономических затрат и экологической нагрузки необходимо при ликвидации накопленных отходов ОАО «БЦБК» предварительно уменьшить их объем. Как показали проведенные исследования, наиболее эффективным способом уменьшения объема накопленных осадков шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК» может быть создание условий их естественного вымораживания.

В процессе исследований изменения физико-химических свойств осадков шлам-лигнина были поставлены и решены три основные задачи:

- 1) установить влияние температуры и времени вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «БЦБК» на изменение его физико-химических свойств и выбрать их оптимальные значения;
- 2) проанализировать изменения водоотдающих свойств коллоидных осадков шлам-лигнина в процессе его вымораживания и дать оценку эффективности его обезвоживания;

3) установить перераспределение химически-связанной воды и органических веществ в коллоидном осадке шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «БЦБК» и изменение ее гидрохимического состава в процессе вымораживания.

В диссертационной работе (раздел 3.1) были проведены исследования процессов вымораживания осадков шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК» в камеральных условиях. В процессе экспериментальных исследований были отобраны пробы осадков со всех карт Солзанской и Бабхинской промплощадок с различных глубин по его залеганию (раздел 2.2, таблица 12).

Лабораторные исследования процессов вымораживания коллоидных осадков ОАО «БЦБК» проводились согласно следующей методике. Брался исходный коллоидный осадок шлам-лигнина, объемом 1,0 л в количестве 6 емкостей, в котором предварительно была определена его влажность. Затем емкость с осадком помещалась в морозильный ларь «Vestfrost AB 201 Special», диапазон температур в котором составляет минус 10 – плюс 25 °С. В первые сутки каждые 8 часов, а в последующие сутки раз в 24 часа отбиралась одна емкость, осадок в которой подвергался оттаиванию, а также отделению декантанта. Затем измерялась влажность полученных образцов и количество выделившейся влаги по отношению к общему объему осадка. После этого опыт повторяли уже для другого значения температур. После проведения вымораживания осадок подвергался оттаиванию с декантацией выделившейся воды. Полученный деструктурированный осадок и вода анализировались на различные физико-химические показатели.

Для анализа и решения первой поставленной задачи были проведены исследования кинетики перераспределения жидкой и твердой фаз коллоидного осадка шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «БЦБК» в процессе его вымораживания в течение 96 часов (четверо суток) при различных температурах от 0 до минус 30 °С (рисунок 12).

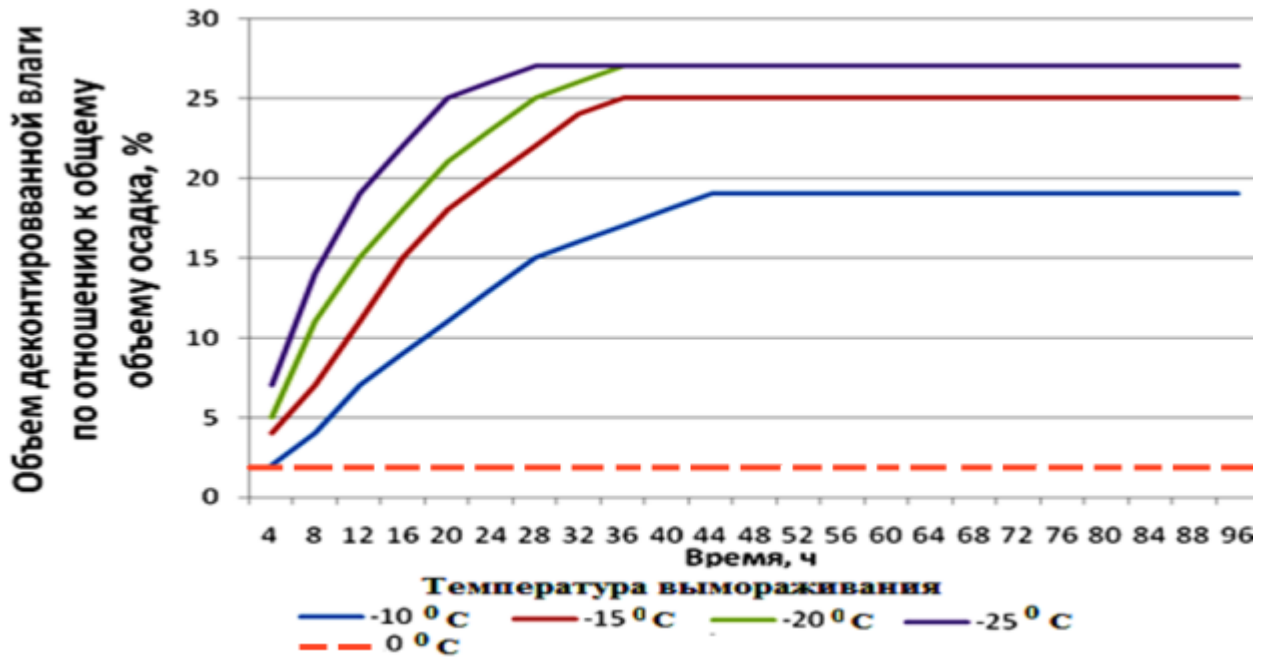


Рисунок 12 – Зависимость объема выделившейся влаги после вымораживания коллоидного осадка шлам-лигнина от температуры его вымораживания

Как видно из рисунка 12, при снижении значений температуры от минус 15 °C и ниже происходит интенсивное перераспределение жидкой и твердой фаз коллоидных осадков шлам-лигнина. При этом снижение температуры в диапазоне от минус 15 до минус 25 °C влияет не столько на количество выделившегося декантанта, сколько на скорость максимального вымерзания коллоидных осадков шлам-лигнина. При температуре минус 15, 20, 25 °C время максимального вымораживания составило 34, 32, 26 часов соответственно. Однако при температуре минус 10 °C процесс влагоотдачи после оттаивания резко снижается как по количеству декантанта, так и по скорости полного вымерзания осадка. Время максимального вымерзания составило 44 ч. Таким образом, установлено, что эффективное вымораживание коллоидного осадка шлам-лигнина объемом 5 л может происходить при температуре от минус 15 °C и ниже в течении 36–25 часов. По данным Гидрометцентра России, количество дней, при которых температура воздуха в районе Южного Прибайкалья в месте расположения карт-накопителей ОАО «БЦБК» от минус 15 °C и ниже составляет 27 дней, при этом максимально низкая среднесуточная температура равна минус 25 °C (рисунок 13).

Такой температурный режим предопределяет возможность обоснования реализации предлагаемой технологии естественного вымораживания коллоидного осадка шлам-лигнина в зимний период времени года.

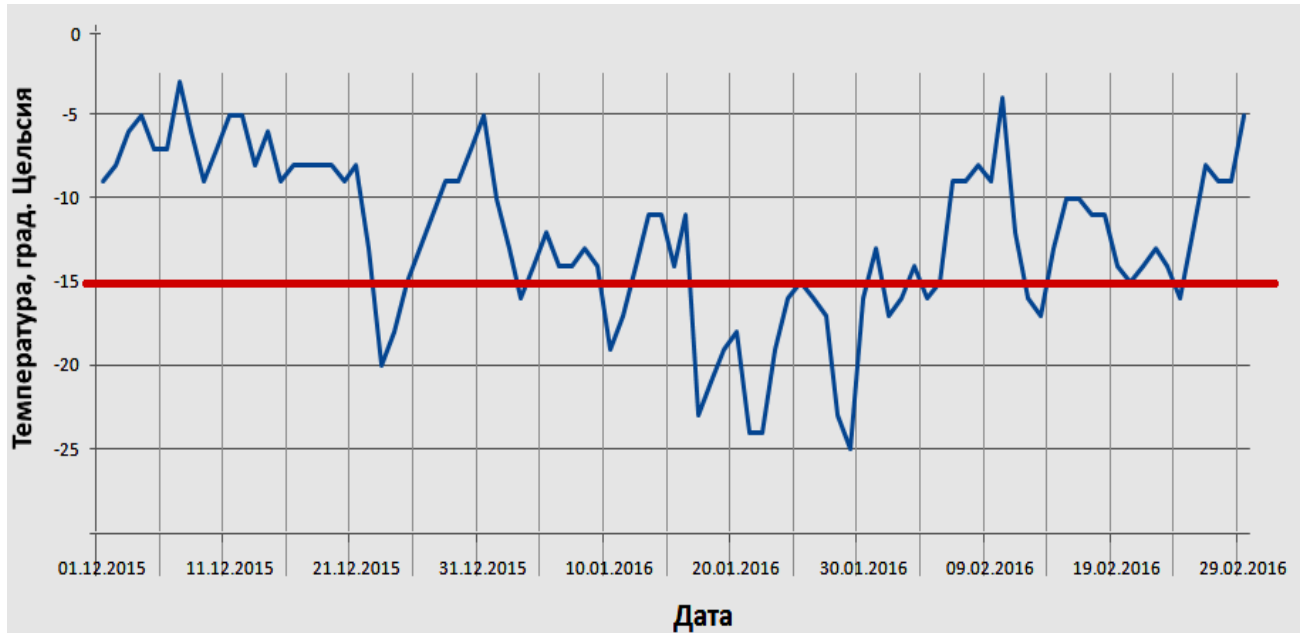


Рисунок 13 – График изменения среднесуточных температур в районе Южного Прибайкалья. Места расположения карт-накопителей ОАО «БЦБК» в период с 01.12.15 по 29.02.16 гг.

По данным графика, количество дней, при которых температура воздуха в районе расположения карт-накопителей ОАО «БЦБК» от минус 15 °С и ниже, составляет 27 дней, а максимально низкая среднесуточная температура равна минус 25 °С, что говорит о возможности применения вымораживания для обезвоживания и снижения объема коллоидного осадка шлам-лигнина.

Одной из основных характеристик твердой фазы коллоидных частиц является их поверхностный заряд (дзета-потенциал), который в зависимости от величины и знака определяет их поведение в системе. Дзета-потенциал (ДП) является постоянной величиной и возникает при движении коллоидной частицы в жидкой среде на границе раздела адсорбционно-сальватного и диффузного слоев. Считается, что чем больше ДП, тем коллоидная система устойчивей и тем

хуже она поддается воздействию внешних факторов, т. е. более сложна для любых технологических операций [86].

Измерения ДП проводили для осадка шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «БЦБК» до и после вымораживания методом электроосмоса [87]. Коллоидный осадок шлам-лигнина помещался в U-образную трубку. Таким образом создается перегородка из исследуемого образца, затем верхнюю часть прибора (над перегородкой) заполняют фильтратом (дисперсионной средой) до краев прибора. Далее в трубки вводятся электроды и на них подается постоянное напряжение и замеряется объемная скорость движения среды с помощью шкалы, нанесенной на U-образную трубку и секундомера. Также определяется знак потенциала.

Электроосмосом называют перемещение дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля. Движение дисперсионной среды обусловлено притяжением разноименных зарядов. Оно происходит зачастую в капиллярах и в каналах пористых тел [87]. Когда ζ -потенциал отрицательный, то положительно заряженные противоионы диффузного слоя притягиваются к отрицательному электроду. Противоионы увлекают за собой жидкость, составляющую дисперсионную среду. В результате этого происходит движение жидкости, причем перемещение жидкой дисперсионной среды относительно частиц дисперсной фазы, как и в случае электрофореза, происходит по границе скольжения. Данное электрокинетическое явление наблюдалось с помощью прибора, состоящего из U-образной трубки, источника постоянного тока, электроосмотической ячейки, миллиамперметра и переключателя полярности тока. В качестве контактной жидкости использовалась вода.

Электрокинетический потенциал для коллоидного осадка шлам-лигнина (карта № 2) до и после вымораживания был рассчитан по уравнению Гельмгольца-Смолуховского (3):

$$\zeta = \frac{\eta \cdot x \cdot v}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}, \quad (3)$$

где η – вязкость дисперсионной среды (Па·с), которая была определена при помощи вискозиметра (типа ВПЖ-3);

χ – удельная электропроводность среды ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), которая определялась на кондуктометре РWT модели НI 98308;

v – объемная скорость движения среды ($\text{м}^3/\text{с}$), которая фиксировалась с помощью шкалы, нанесенной на U-образную трубку и секундомера;

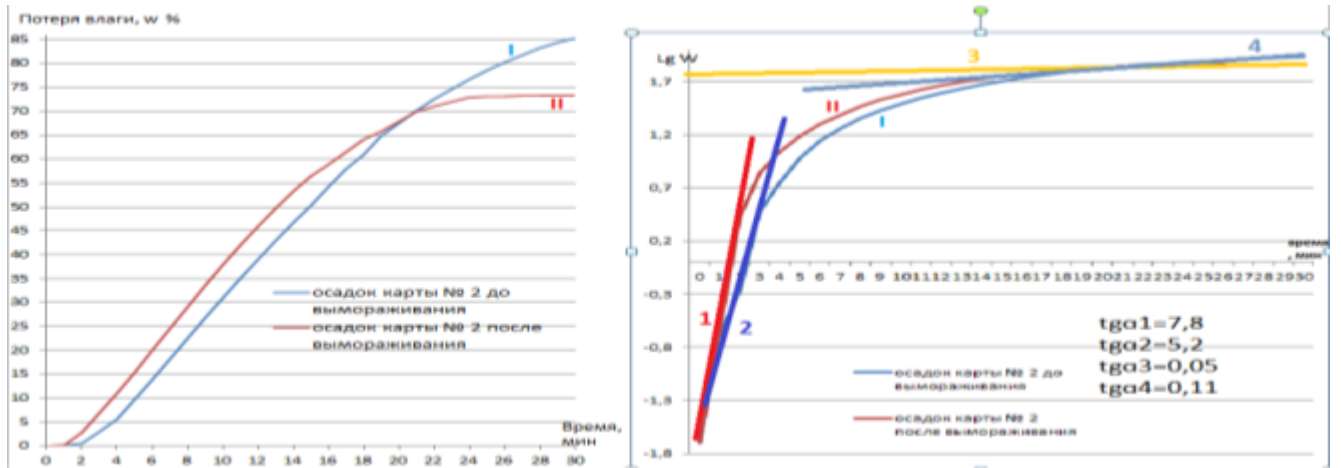
ϵ – диэлектрическая проницаемость среды (Ф/м), которая была измерена на многоканальном измерителе диэлектрической проницаемости МИ-5;

ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

I – сила тока, А.

Таким образом, ζ -потенциал коллоидного осадка шлам-лигнина (карта № 2, таблица 12) до вымораживания составил минус 34 мВ, после вымораживания – 10,1 мВ. Также проводили измерение ζ -потенциала осадка, состоящего из коллоидного осадка шлам-лигнина и зол ТЭЦ (карта № 4, таблица 12). До вымораживания ДП осадка составил минус 26,4 мВ, после вымораживания – минус 11,6 мВ. Таким образом, можно сделать вывод, что после вымораживания осадков шлам-лигнина его ζ -потенциал снижается в 2–3 раза, что может говорить о разрушении их коллоидной структуры. При этом происходит переход молекул адсорбционно-сольватной жидкости (воды), коллоидно-связанной с коллоидной частицей шлам-лигнина в диффузный слой жидкости, сопровождающейся его размыванием и снижением его ζ -потенциала.

В ходе исследований криогенных процессов деструкции коллоидных осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК» были построены графики кинетики изменения потери влаги при нагревании осадков до и после вымораживания (рисунок 14). Исследования проводились на анализаторе влажности МOC-120Н японской фирмы «Shimadzu». С помощью данного прибора определялось изменение содержания влаги путем нагрева инфракрасной лампой образца шлам-лигнина при 180 °С и фиксирования изменения массы в результате испарения влаги каждую минуту.



а)

б)

I - осадок карты №2 до вымораживания; II - осадок карты №2 после вымораживания

а) Кинетика изменения потери влаги при нагревании осадков шлам-лигнина до и после вымораживания, б) логарифмическая зависимость потери влаги от времени, 1,2 – отдача свободно-связанной влаги; 3,4- отдача коллоидно-связанной влаги

Рисунок 14 – Исследование процессов потери влаги при нагревании осадков шлам-лигнина

Как видно из рисунка 14а, после вымораживания осадка до пересечения кривых, влагоотдача идет более интенсивно, что связано с выделением свободной влаги. После пересечения кривых рисунок 14а начинается процесс высвобождения коллоидно-связанной влаги из осадка. При этом происходит резкое снижение влажности осадка в случае его вымораживания. Кривая же потери влаги осадка до вымораживания выполаживается, т. е. влагоотдачи не происходит. Было установлено, что константа влагоотдачи свободной влаги после вымораживания увеличилась в 1,5 раза по отношению к исходному осадку, а коллоидно-связанной влаги в 2,2 раза (рисунок 14б).

Для того чтобы оценить способность коллоидных осадков шлам-лигнина к влагоотдаче, определялось его удельное сопротивление фильтрации, а именно

М-константа фильтрации, которая характеризует удельное сопротивление слоя осадка, с/м^3 . Константу М находили графическим методом по графику с зависимостью $\frac{\tau}{V} = f(V)$, построенному по полученным экспериментальным точкам фильтрации коллоидного осадка (рисунок 15). Константу фильтрации М определяли по тангенсу угла наклона прямой.

Таким образом, были получены следующие данные (рисунок 15).

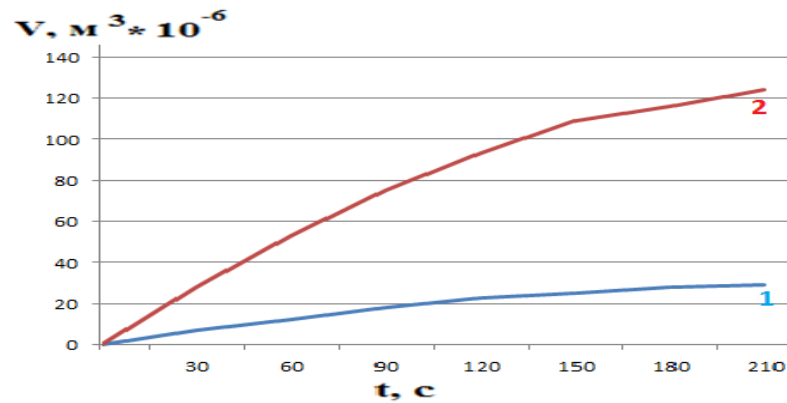


Рисунок 15 – Кинетика процесса фильтрации коллоидных осадков шлам-лигнина до (1) и после вымораживания (2)

На основании полученных данных, с целью определения константы фильтрации М, был построен график зависимости t/V от V исходного коллоидного осадка шлам-лигнина и осадка после вымораживания (рисунки 16–17).

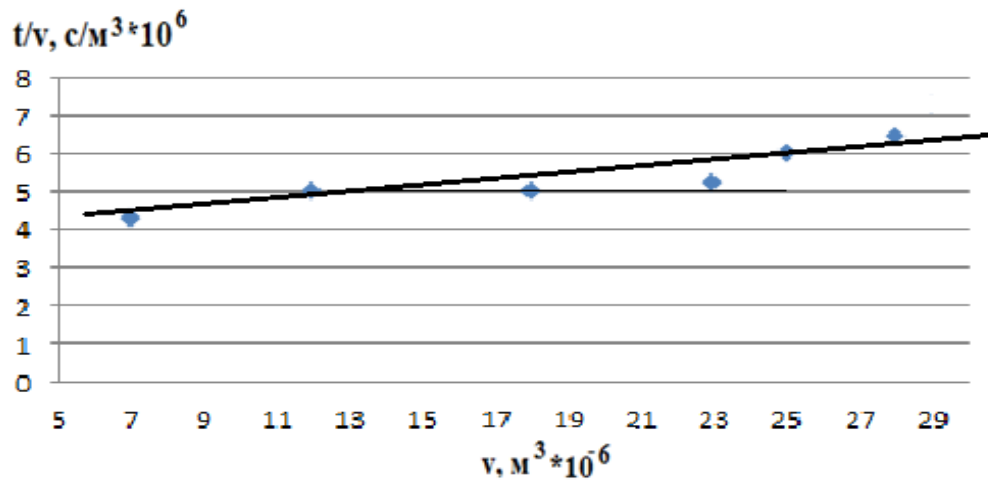


Рисунок 16 – Зависимость t/V от V при фильтрации коллоидного осадка шлам-лигнина (карта № 2) до вымораживания

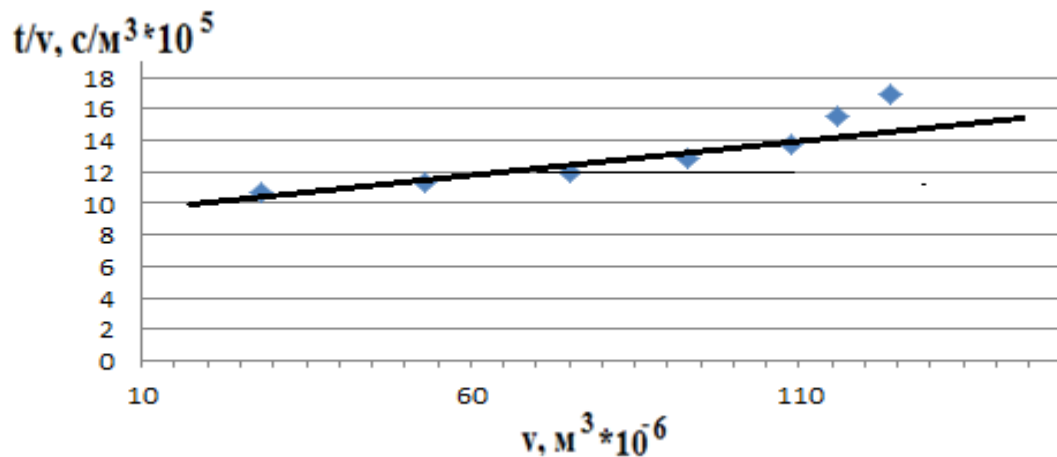


Рисунок 17 – Зависимость t/V от V при фильтрации коллоидного осадка шлам-лигнина (карта № 2) после вымораживания

Как видно из рисунка 15, после вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина, процесс фильтрации идет более интенсивно, при этом выделяется объем фильтрата в 4,3 раза больше. Также, до вымораживания кривая фильтрации выполаживается уже начиная с 180 °С, а после вымораживания только после 210 °С, что говорит о большей способности осадка отдавать влагу. Как видно из рисунка 16, до вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина (карта № 2), константа фильтрации M , которая характеризует удельное сопротивление слоя осадка, составляет $0,079 \cdot 10^6 \text{ с}/\text{м}^3$, что в 15 раз больше, чем удельное сопротивление осадка после вымораживания ($0,051 \cdot 10^5 \text{ с}/\text{м}^3$, рисунок 17). Полученные данные говорят о пропорциональном увеличении влагоотдающих свойств осадка после вымораживания.

Подобные эксперименты были проведены и для осадка, содержащего в себе коллоидный осадок и золы сжигания шлам-лигнина (карта № 4). При этом после его вымораживания константа фильтрации M , которая характеризует удельное сопротивление слоя осадка, уменьшилась в 5 раз (таблица 13). Также были проведены исследования по изучению качественных и количественных показателей осадков до и после вымораживания (таблица 13).

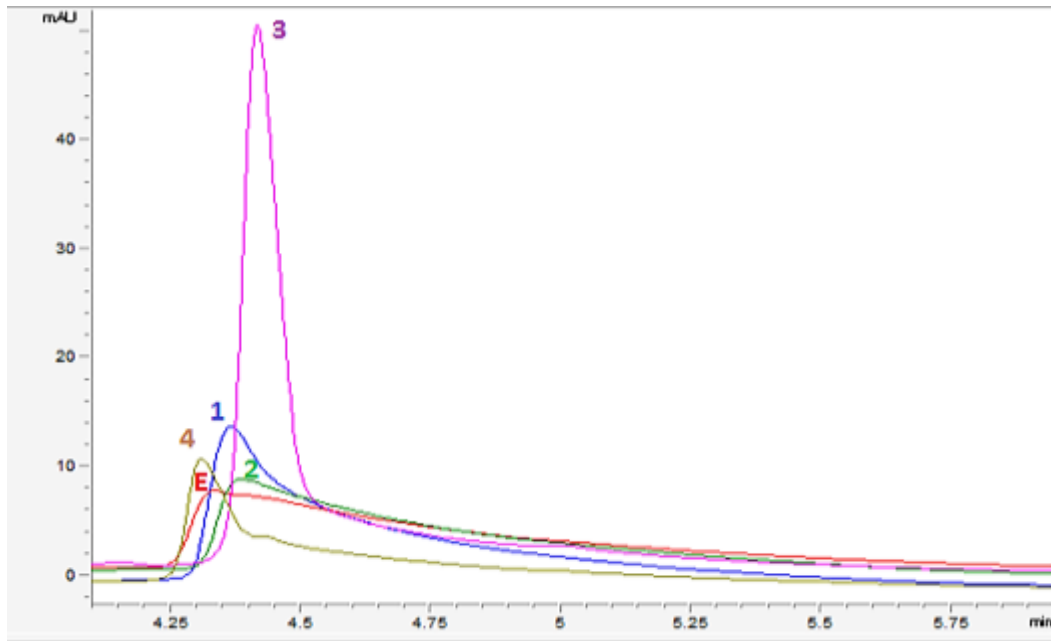
Таблица 13 – Качественные показатели осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК» до и после вымораживания

Показатели (усредненные значения)	Объект исследований			
	Карты № 4–7 (шлам-лигнин, золы ТЭЦ)		Карты № 2-3, 8–10 (шлам-лигнин)	
	до вымораживания	после вымораживания	до вымораживания	после вымораживания
Влажность, %	62,4	53,3	87,2	72,5
Константа водоотдачи	6,8	7,6	5,3	7,9
Уменьшение объема осадка (после декантации), %	–	19,6	–	42,0
ζ-потенциал поверхности осадка, мВ	–26,4	–11,6	–34,1	–10,1
Удельное сопротивление фильтрации осадка, см/м ³ · 10 ³	14	2,8	74	5,3
Всхожесть семян кресс-салата, %	81	93	62	85
Целлюлозное волокно, активный ил, %	6	9	32	52
Лигнинные вещества, %	10	6	47	28
Бенз(а)пирен, мкг/кг (ПДК почв 20 мкг/кг)	25,3	6,7	29,7	3,4
Лигносульфонаты, %	–	–	0,12	0,08
Фенолы, мг/кг	0,31	0,17	2,91	0,84
Хлорфенолы, мг/кг	0,02	0,01	0,69	0,21
S _{общ.} , %	0,34	0,27	0,96	0,31
АОХ, %	0,10	0,07	1,41	0,59

Как видно из таблицы 13, после вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина улучшаются их водоотдающие свойства, снижается объем осадков до 40 %, а также происходит снижение концентрации токсичных органических веществ за счет их перехода в водную фазу (десорбция), что ведет к снижению токсичности осадков шлам-лигнина.

Также были проведены хроматографические исследования коллоидного осадка шлам-лигнина (карта № 2) до и после вымораживания, а также выделившейся водной фазы на жидкостном хроматографе Agilent (рисунок 18).

Экстракцию проводили этилацетатом, длина волны детектирования составила 290 нм, что характерно для соединений фенольного ряда. При этом наиболее интенсивная оптическая плотность пиков хроматограммы была обнаружена с 4,25 по 4,5 мин.



1 – минерализованная вода, образующаяся после вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина; 2 – деминерализованная вода, образующаяся после вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина; 3 – исходный коллоидный осадок шлам-лигнина; 4 – коллоидный осадок шлам-лигнина после вымораживания; E – этилацетат

Рисунок 18 – Хроматограмма исследуемых образцов

Как видно из приведенной хроматограммы, наибольшей интенсивностью пиков хроматограммы обладает исходный коллоидный осадок шлам-лигнина (оптическая плотность 50 mAU). При этом после вымораживания осадков происходит резкое снижение интенсивности пика хроматограммы до оптической плотности 11 mAU, что может быть связано со снижением концентрации фенольных соединений в 5 раз. Минерализованная вода, образовавшаяся после вымораживания и оттаивания осадков, также имеет повышенную оптическую плотность пика хроматограммы – 15 mAU по сравнению с этилацетатом (7,5 mAU), что может говорить о наличии в ней фенольных соединений.

Деминерализованная вода, выделившаяся после вымораживания и оттаивания осадков имеет оптическую плотность пика хроматограммы (8,5 mAU), сравнимую с фоновым раствором – этилацетатом (7,5 mAU), что говорит об отсутствии или низком содержании фенольных соединений.

Для оценки возможности утилизации надшламовых вод коллоидных осадков шлам-лигнина автором, в лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», проводился их количественный химический анализ. Были проанализированы надшламовые и надилловые минерализованные воды, образующиеся в процессе оттаивания после вымораживания коллоидных осадков ОАО «БЦБК» (таблица 14).

Таблица 14 – Состав надшламовой воды с карт № 2 и № 4 до вымораживания и минерализованной воды, образовавшейся после вымораживания коллоидных осадков КШН ОАО «БЦБК»

Показатель, мг/дм ³	Надшламовая вода с карты № 2	Надшламовая вода после вымораживания (карта № 2)	Надшламовая вода с карты № 2	Надшламовая вода после вымораживания (карта № 4)
ХПК	25	291	29	88
Fe	0,2	12	1,2	5,1
Mn	0,03	2,0	0,02	0,75
NH ₄	2,7	7,6	1,5	4,1
K	0,3	13	3,8	5,9
Na	4,5	96	24	31
Mg	0,8	3,2	20	31
Ca	4,9	148	70	128
Cl	7,9	13	10	18
SO ₄	20	157	177	203
F	0,3	0,50	0,2	0,63
PO ₄	0,3	265	0,1	127
Al	0,4	3,4	0,006	0,2
Нефтепродукты	0,015	0,093	0,014	0,028
Минерализация	38	983	376	568

Как видно из таблицы, содержание различных компонентов, входящих в состав минерализованной надшламовой воды после вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина увеличилось. Также значительно увеличилось значение показателя ХПК в 3–12 раз, что говорит о миграции органических веществ после вымораживания из шлам-лигнина в минерализованные воды. Также после вымораживания значительно повышается минерализация (в 1,5–26 раз), что говорит о переходе минеральных веществ из осадков шлам-лигнина в жидкую фазу. С целью оценки возможности сброса сточных вод в озеро Байкал в таблице 15 был проведен сравнительный анализ минерализованной воды, образовавшейся после вымораживания коллоидных осадков с допустимыми ($C_{\text{допуст.}}$) содержаниями веществ в сточных водах при их сбросе в озеро Байкал, мг/дм³ [84].

Таблица 15 – Сравнение значений минерализованной воды, образовавшейся после вымораживания коллоидных осадков с допустимыми содержаниями веществ в сточных водах при их сбросе в озеро Байкал

Показатели, мг/дм ³	$C_{\text{допуст.}}$	Минерализованная вода (карта № 2)	Превыше- ние, n раз	Минерализованная вода (карта № 4)	Превыше- ние, n раз
ХПК	30	291	10	88	3
Fe	0,2	12	60	5,1	26
NH ₄	0,3	7,6	25	4,1	14
K	10	13	1,3	5,9	-
Na	30	96	3,2	31	1
Cl	28	13	-	18	1
SO ₄	30	157	5	203	7
PO ₄	1,0	265	265	127	127
Al	0.2	3.4	17	0.2	-

Таким образом, из таблицы 15 видно, что после вымораживания коллоидных осадков КШН ОАО «БЦБК» концентрация загрязняющих веществ в надшламовой воде увеличивается со значительным превышением нормативных показателей. Например, ХПК превышает допустимое содержаниями веществ в

сточных водах при их сбросе в озеро Байкал в 3–10 раз, фосфаты превышают данные нормативы в 130–270 раз. Это можно объяснить переходом химически-связанных загрязняющих веществ при вымораживании с поверхности осадка твердых коллоидных частиц шлам-лигнина в водную среду. Для достижения нормативных показателей качества надшламовых вод необходимо было провести исследование по их водоочистке, которые представлены в главе 5.

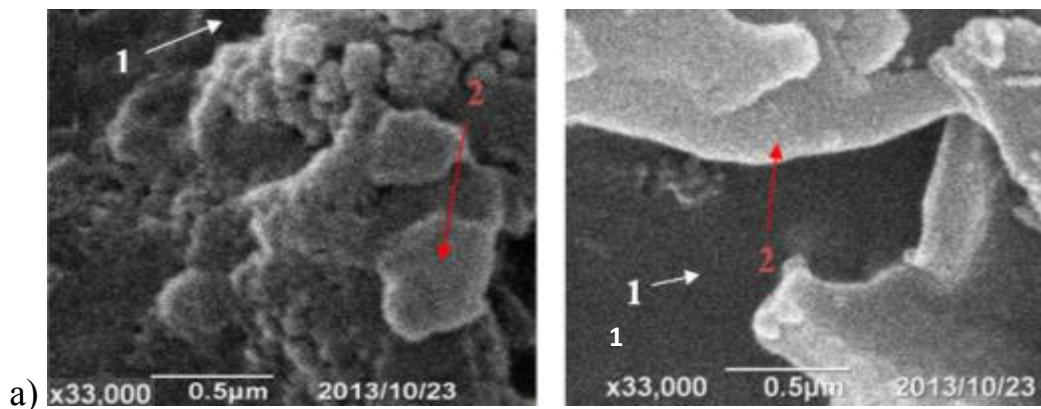
Таким образом, проведенные камеральные и полевые работы показали, что вымораживание осадка шлам-лигнина приводит к разрушению его коллоидной структуры и уменьшению объема, в зависимости от его состава, на 40–50 %. При этом существенно изменяются его физико-химические свойства. Так, влажность деструктурированного осадка уменьшается на 10–20 %, удельное сопротивление в 5–10 раз, поверхностный заряд (ζ -потенциал) в 2–3 раза, константа влагоотдачи увеличивается в 1,5 раза, содержание бенз(а)пирена и других токсичных веществ снижается в 4–9 раз, а всхожесть семян кресс-салата увеличивается на 10–25 %. С целью оценки токсичности осадков шлам-лигнина до и после вымораживания была проведена процедура их биотестирования на разных тест-объектах, таких как *Lepidium sativum*, *Chlorella vulgaris* Beijer и *Daphnia magna* Straus. Установлено, что осадки шлам-лигнина после вымораживания переходят в среднем значении с третьего (умеренно опасные) в четвертый класс (малоопасные), что может быть объяснено переходом токсичных лигнинных веществ в водную фазу (таблица 13). Таким образом, вымораживание коллоидных осадков шлам-лигнина приводит не только к уменьшению их объема и увеличению водоотдающих свойств, но и сопровождается снижением их токсичности.

3.2 Исследования процессов изменения поверхностных и структурных свойств накопленных коллоидных осадков шлам-лигнина в процессе их вымораживания

В результате исследований процессов изменения поверхностных и структурных свойств накопленных коллоидных осадков шлам-лигнина в процессе их вымораживания были поставлены и решены следующие основные задачи:

- установить поверхностные и структурные изменения коллоидного осадка;
- выявить технико-экономическую эффективность технологии рекуперации алюминия из коллоидных осадков шлам-лигнина БЦБК, обусловленную изменениям его физико-химических свойств в процессе вымораживания.

В работе проведены электронно-микроскопические исследования коллоидного осадка шлам-лигнина. Как видно из рисунка 19а, до вымораживания структура поверхности осадка была представлена коллоидными частицами шлам-лигнина и макропорами (поры диаметром более 50 нм). При вымораживании коллоидного осадка происходит сжатие его структуры, сопровождающееся коагуляцией коллоидных частиц с вытеснением коллоидно-связанной влаги в объем с ее последующей кристаллизацией и образованием льда. После оттаивания (рисунок 19б) и декантации выделившейся влаги происходит увеличение размера макропор, а также укрупнение частиц осадка на единицу поверхности.



1 – макропоры; 2 – твердые коллоидные частицы шлам-лигнина (x 33,000)

Рисунок 19 – Осадок шлам-лигнина (карта № 2) до вымораживания (а), после вымораживания и оттаивания (б)

На рисунке 20 представлены фотографии поверхности коллоидных осадков шлам-лигнина до и после вымораживания. Как видно из рисунка 20, поверхность

осадка после вымораживания в значительной степени представлена целлюлозным волокном. При вымораживании коллоидных осадков шлам-лигнина, лигнинные и другие растворенные органические и минеральные вещества, сорбированные на поверхности гидроксида алюминия, как и коллоидно-связанная влага, переходят в водную фазу. Подтверждением этих переходов могут быть изменения таких показателей, как минерализация, ХПК и лигносульфонаты, изначальное содержание которых в водной фазе исходного осадка составляло 48, 21 и 0,1 мг/дм³, а после его вымораживания 980, 290 и 31 мг/дм³ соответственно.

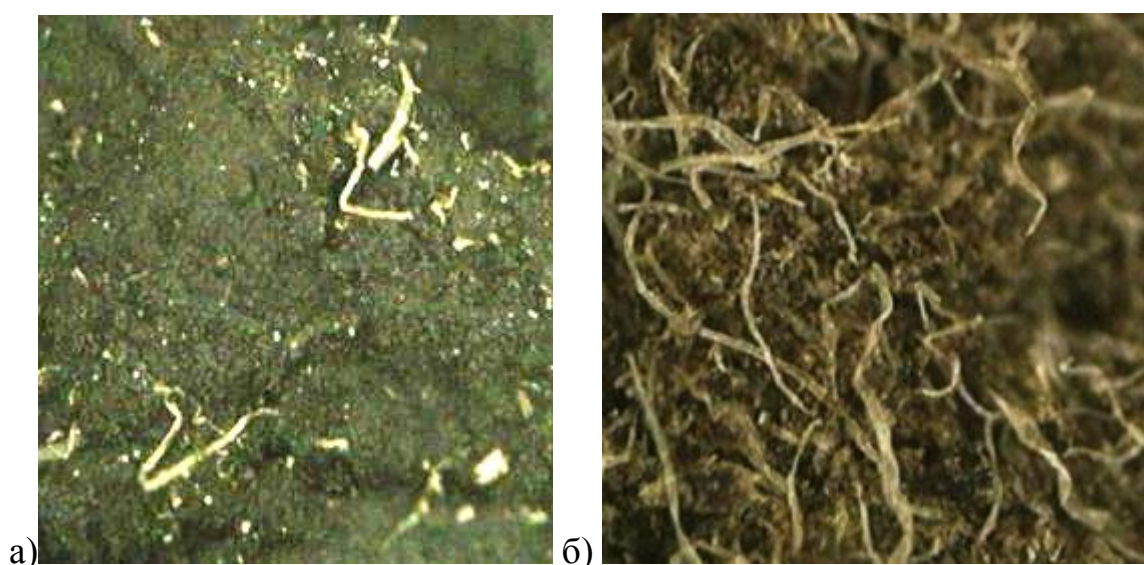


Рисунок 20 – Осадок шлам-лигнина (карта № 2) до вымораживания (а), после вымораживания и оттаивания (б)

В литературных источниках приведена следующая информация о фазовых превращениях интересующего ценного компонента – алюминия – в различных соединениях [88–93]. Гидроксид алюминия, который входит в состав коллоидных осадков шлам-лигнина имеет структуру гиббсита. Гиббсит (гидраргиллит) – гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$), содержащий в себе 65–70 % глинозема и 30–35 % воды, а также может содержать в себе примеси оксида железа до 2 %. Структура гиббсита слоистая, при этом каждый слой состоит из двух листов плотно упакованных гидроксильных ионов, между которыми располагается лист катионов Al^{3+} . При нагревании до 200–250 °С гиббсит теряет две молекулы кристаллизационной воды и превращается в бёмит. Бёмит – моногидроксид

алюминия ($\text{AlO}(\text{OH})$), в который входят следующие примеси: оксид железа до 2 %, оксид кремния до 5 %, оксид титана до 4 %. Кристаллическая структура бёмита слоистая, в ее основе лежит чередование пачек, состоящих из двух кислородных (внутренних) и двух гидроксильных (внешних) слоев с атомами алюминия в пустотах. При нагревании бёмита до 300 °С происходит частичное удаление гидроксильных групп, и образование оксидной формы – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который имеет кристаллическую решетку кубической сингонии. При нагревании до температуры 1100–1200 °С $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Корунд имеет наиболее устойчивую в природных условиях кристаллическую решетку кубической сингонии (рисунок 21) [93].

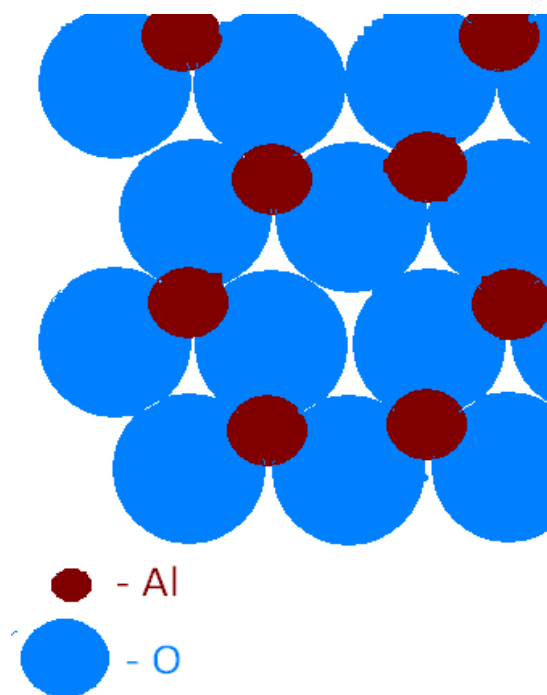


Рисунок 21 – Упаковка ионов в решетке корунда

После вымораживания коллоидного осадка шлам лигнина минеральная составляющая – гидроксид алюминия – имеет структуру моногидоксида алюминия – $\text{AlO}(\text{OH})$, сходную по своей структуре с диаспором (рисунок 22) [88]. Отличие диаспора от других гидроксидов алюминия заключается в том, что его структура не является слоистой, при этом нагревание диаспора при температуре 500–600 °С ведет к образованию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в [88] описан данный процесс.

При воздействии высоких температур (500–600 °С) на кристаллы диаспора происходит выделение воды за счет разрушения внутриобъемных гидроксидов, что приводит к регулярным разломам структуры по плоскостям. Вырезанные двумя соседними плоскостями алюмоокислородные пластины обладают нескомпенсированными по заряду ионами кислорода и алюминия. Затем после удаления образовавшейся воды происходит сближение этих пластин, что приводит к образованию первичного кристалла корунда, рисунок 22 [88].

Приведенные литературные данные хорошо согласуются с подробным кристаллохимическим анализом структуры гидроксидов алюминия, входящих в состав коллоидных осадков шлам-лигнина, выполненных с применением рентгенофазового анализа [94] на приборе D8 ADVANCE фирмы BRUKER и ИК-спектроскопии [95] на приборе IRPrestige-21.

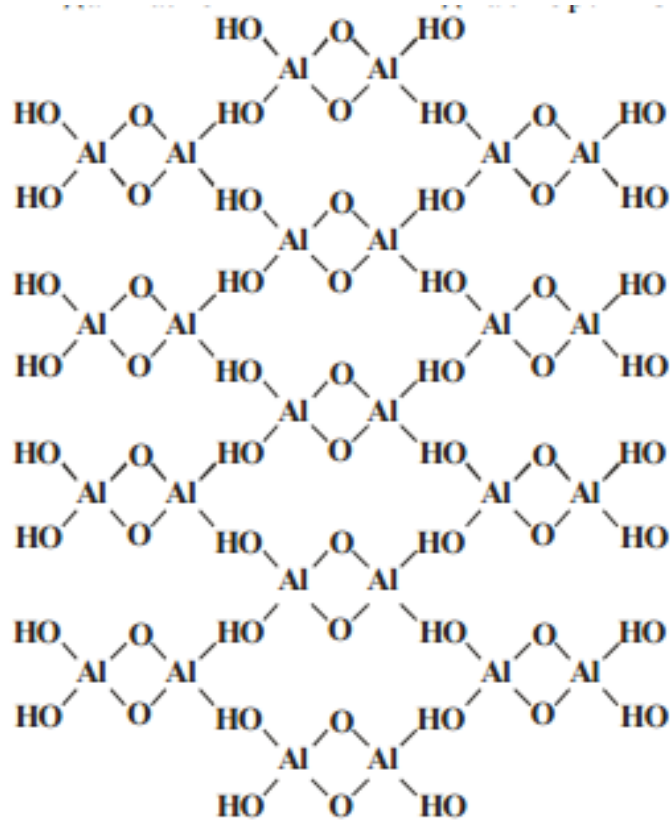
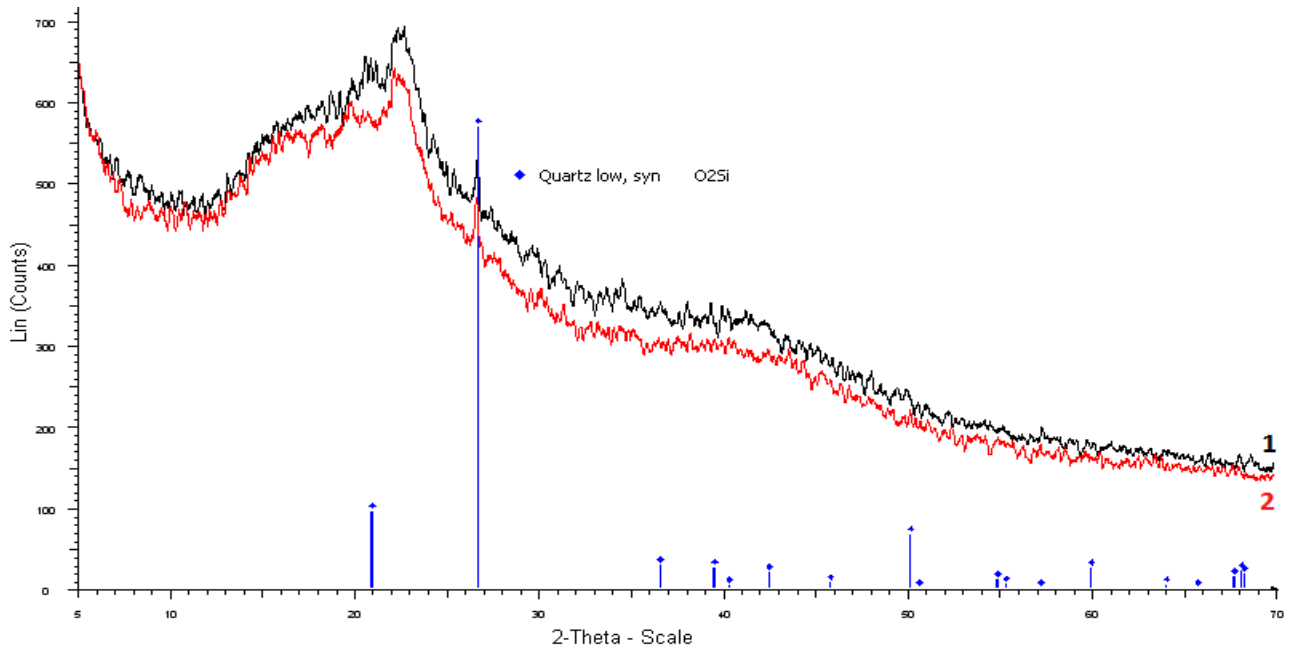


Рисунок 22 – Схема распределения ионов в диаспоре [88]

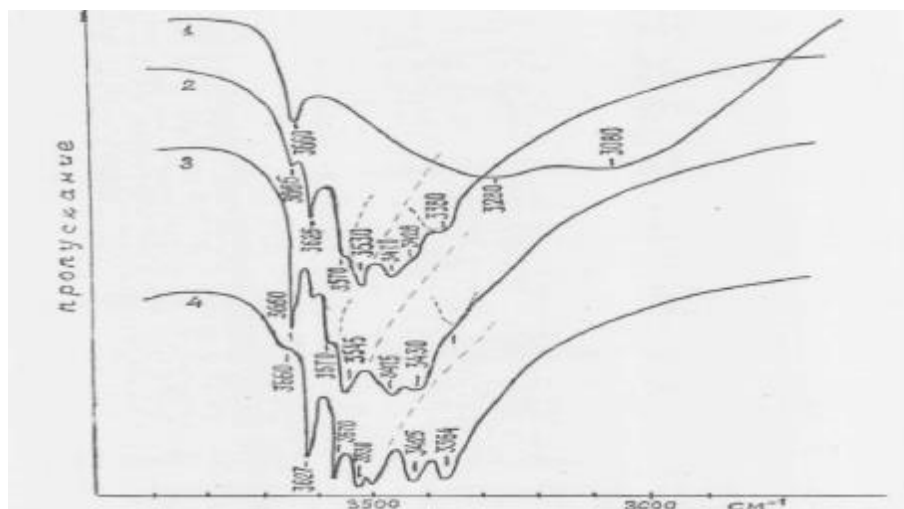
Были проведены исследования прокаленного при температуре 250 °С коллоидного осадка шлам-лигнина ОАО «БЦБК» до и после вымораживания, методом рентгеновской дифрактометрии (рисунок 23).



1 – коллоидный осадок шлам-лигнина до вымораживания; 2 – коллоидный осадок шлам-лигнина после вымораживания

Рисунок 23 – Рентген-дифрактограмма коллоидного осадка шлам-лигнина ОАО «Байкальский ЦБК», прокаленного при температуре 250 °С

Как видно из рисунка, методом РФА удалось идентифицировать лишь одно соединение – кварц (SiO_2), что говорит об аморфной структуре исследуемых образцов, которые могут быть исследованы с применением методов ИК-спектроскопии (рисунок 24) [95].



1 – бёмит; 2 – гидрагиллит; 3 – байерит; 4 – нордстрандит

Рисунок 24 – ИК-спектры гидроксидов алюминия

На рисунке 25 представлены ИК-спектры пропускания прокаленного при температуре 250 °С коллоидного осадка шлам-лигнина ОАО «БЦБК» до и после вымораживания.

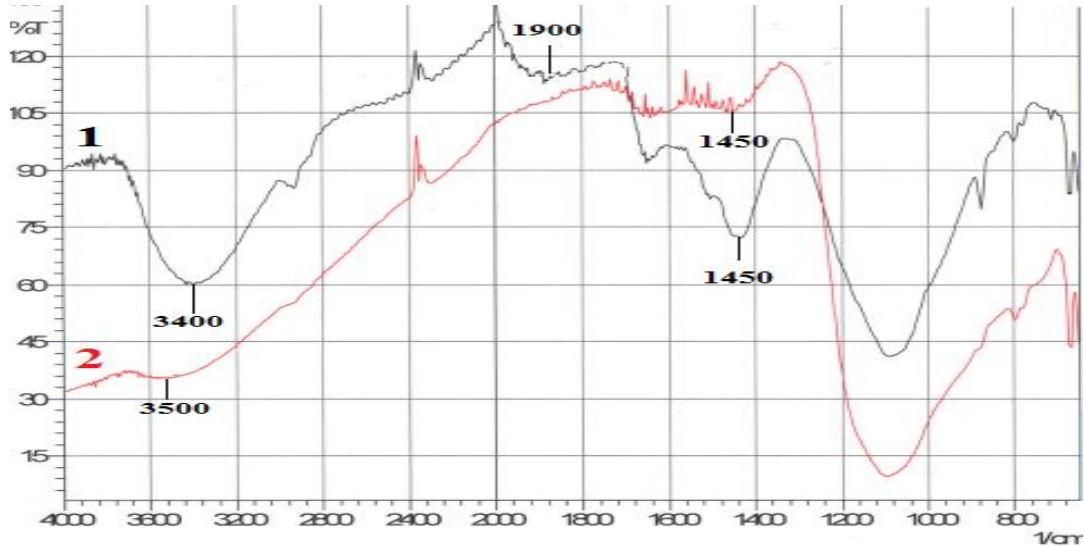


Рисунок 25 – ИК-спектры пропускания прокаленного при температуре 250 °С коллоидного осадка шлам-лигнина ОАО «БЦБК» до (1) и после (2) вымораживания

На ИК-спектре № 1 (рисунок 25) наблюдается интенсивная (Δ поглощения – 30 %) полоса поглощения в области около 3500 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связи Al-OH в бёмите и полоса поглощения в области 1900 см^{-1} , которая относится к колебаниям гидроксильных групп, связанных сильными H-связями. Интенсивная полоса в области поглощения 1450 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям $\delta\text{-H}_2\text{O}$. На ИК-спектре 2 (рисунок 25) наблюдается сдвиг валентных колебаний связи Al-OH, а также значительное снижение (в 20 раз) интенсивности поглощения (Δ поглощения – 1,5 %), что связано с тем, что у диаспора ленточная структура и амплитуда колебаний связи -OH на порядок меньше, чем у бёмита, имеющего слоистую структуру. При этом уменьшение амплитуды колебаний -OH приводит к квадратичному уменьшению интенсивности полос поглощения. На ИК-спектре № 2 (рисунок 25) также отсутствует характерная для веществ со слоистой структурой полоса поглощения

в области $1\,900\text{ см}^{-1}$. Снижение интенсивности полосы в области поглощения $1\,450\text{ см}^{-1}$ (Δ поглощения – 13 %) также говорит о пропорциональном снижении количества кристаллизационной воды в осадке после вымораживания.

Методом рентгеновской дифрактометрии были проведены исследования зол коллоидного осадка шлам-лигнина до (рисунок 24) и после вымораживания (рисунок 26), прокаленных при температуре 600 °C .

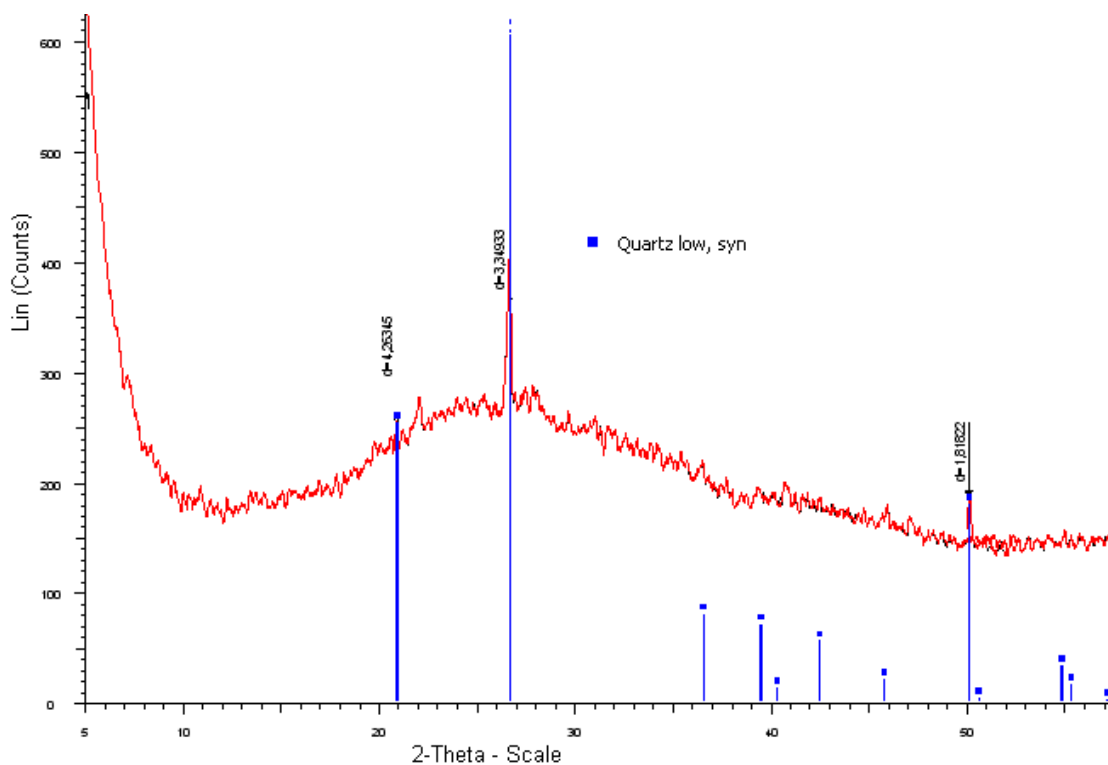


Рисунок 26 – Рентген-дифрактограмма золы исходного коллоидного осадка шлам-лигнина, прокаленной при температуре 600 °C

Как видно из рисунка 26 спектр золы шлам-лигнина, полученной из исходного осадка до вымораживания, идентифицирует лишь одно кристаллическое вещество – кварц (SiO_2), что говорит о том, что оксид алюминия в данном случае находится в γ -форме и не идентифицируется, поскольку данная форма имеет аморфную структуру.

После вымораживания вид рентген-дифрактограммы образца меняется (рисунок 27).

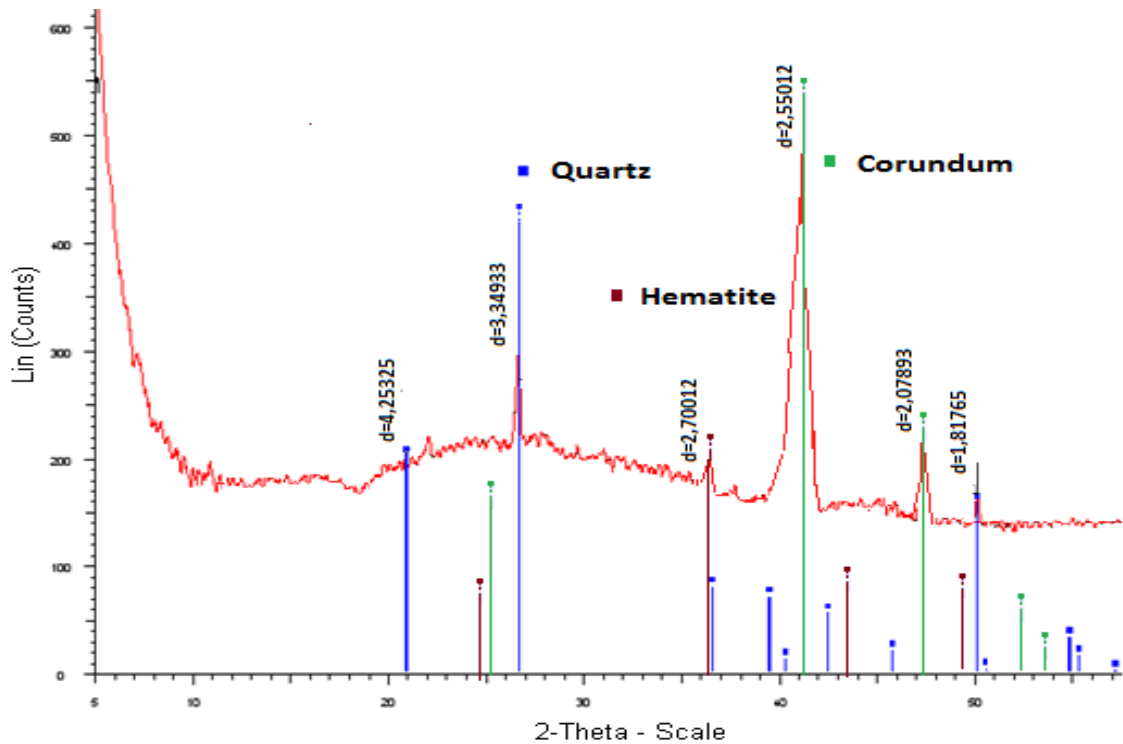


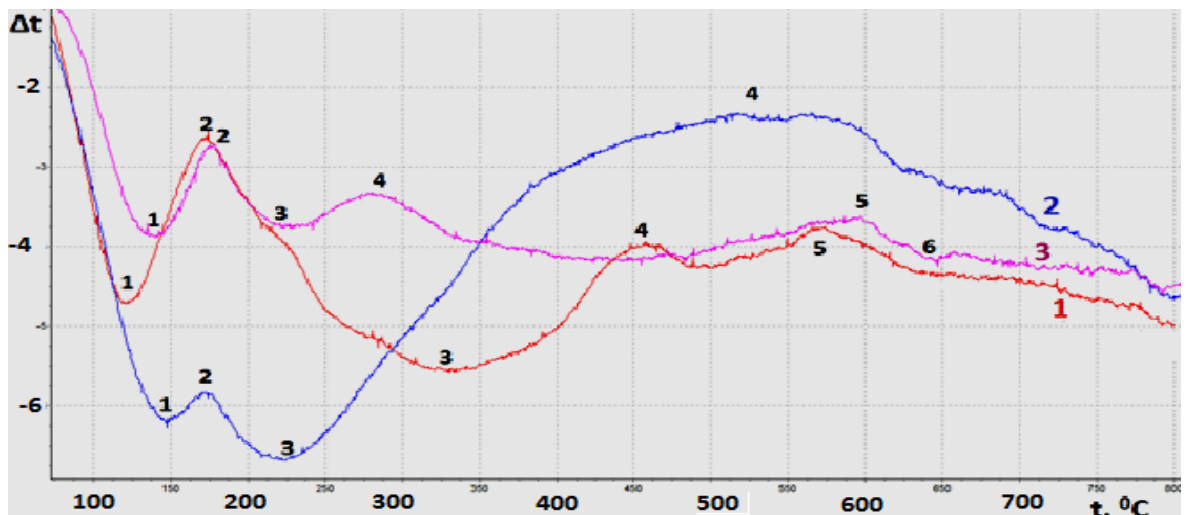
Рисунок 27 – Рентген-дифрактограмма зол коллоидного осадка шлам-лигнина, прокаленных при температуре 600 °С после вымораживания

Как видно из рисунка 27, спектр золы шлам-лигнина, полученной из коллоидного осадка после вымораживания, идентифицирует три кристаллических вещества, при этом, наиболее выраженным сигналом обладает корунд – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, далее идет кварц (SiO_2), а наименее выраженным сигналом обладает гематит (Fe_2O_3). Полученные данные говорят об изменении кристаллической структуры веществ, входящих в состав шлам-лигнина после вымораживания, а также доказывает образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 600 °С из диаспора.

Для изучения фазовых превращений коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» наиболее перспективным исследованием является термография, основанная на комплексных исследованиях химических и физико-химических процессов, происходящих в образце в условиях программированного изменения температуры. Термография широко используется для изучения фазовых превращений, термического разложения, окисления, горения, внутримолекулярных перегруппировок и других процессов. По термографическим данным можно определять кинетические параметры дегидратации и диссоциации, изучать

механизмы реакций. Наиболее традиционным термографическим исследованием является нагревание образца с постоянной скоростью [96–97]. В работе был использован метод дифференциально-термического анализа на приборе «Термоскан-2». Данная установка предназначена для определения температуры и оценки теплоты фазовых переходов и других процессов, связанных с выделением или поглощением тепла, а также для определения температуры и величины образца в процессе нагрева. Изменение теплосодержания вещества при изменении температуры регистрируется на основе измерения разницы температур в исследуемом образце и в эталоне, в котором в исследуемом интервале температур не происходит превращений [98].

Были изучены термограммы коллоидных осадков шлам-лигнина, находящиеся в картах-накопителях и коллоидные осадки, подверженные процессу вымораживания. Изменения структуры коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» до и после вымораживания также хорошо наблюдаются при их термографическом исследовании, выполненном на приборе «Термоскан-2» [98] (рисунок. 28).



1 – сульфатный лигнин (стандартный образец); 2 – осадок шлам-лигнина до вымораживания; 3 – осадок шлам-лигнина после вымораживания

Рисунок 28 – Кривые термограмм коллоидного осадка шлам-лигнина, доведенного до воздушно-сухого состояния при температуре от 60 до 800 °С

Для проведения исследований в качестве стандартного образца был взят сульфатный лигнин, выделенный серной кислотой из черных щелоков ОАО «БЦБК» (кривая 1), коллоидные осадки шлам-лигнина до (кривая 2) и после вымораживания (кривая 3). В образцах шлам-лигнина до (кривая 2) и после вымораживания (кривая 3) наблюдается эндоэффект (3) (при температуре 225 °С), который связан с удалением коллоидно-связанной влаги. При этом значение Δt после вымораживания осадка (кривая 3) в 1,6 раз меньше в сравнении с исходным осадком (кривая 2), что может быть обусловлено пропорциональным снижением содержания коллоидно-связанной воды в осадке после его вымораживания. Далее, после температуры 225 °С, в представленных термограммах наблюдаются значительные отличия. В термограмме исходного осадка шлам-лигнина (кривая 2) наблюдается интенсивный и продолжительный экзоэффект (4), начинающийся от 250 °С и продолжающийся до 800 °С. При этих температурах происходит термическая деструкция органической части осадка, которая начинается с разложения активного ила (250 °С), процессов термодеструкции целлюлозного волокна (275–400 °С) и заканчивается термическим разложением самых устойчивых органических веществ лигнинов (450–650 °С). На термограмме (кривая 3) после вымораживания коллоидных осадков при температуре 275 °С наблюдается экзоэффект (4), который связан с выгоранием активного ила и целлюлозного волокна. Далее на термограмме (кривая 3) при температуре 600 °С наблюдается экзоэффект (5), который обусловлен термодеструкцией лигнинных веществ и совпадающий с экзоэффектом (5) сульфатного лигнина (кривая 1). При этом можно сделать вывод о количественном снижении содержания лигнинных веществ в осадке шлам-лигнина после вымораживания, так как на термограмме (кривая 3) отсутствует экзоэффект при температуре 450 °С, наблюдаемый на термограммах у сульфатного лигнина (кривая 1) и у исходного шлам-лигнина (кривая 2). При температуре 525 °С и выше (кривая 3) наблюдается эндоэффект (6), который связан с дегидратацией оставшейся минеральной части осадка, выделением конституционной воды и разрушением решетки диаспора – $AlO(OH)$

с образованием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунда. Тогда как для его получения из гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$, входящего в состав исходного коллоидного осадка шлам-лигнина необходима температура порядка $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

На рисунке 29 представлены ИК-спектры поглощения коллоидного осадка шлам-лигнина до и после вымораживания, доведенного до воздушно-сухого состояния.

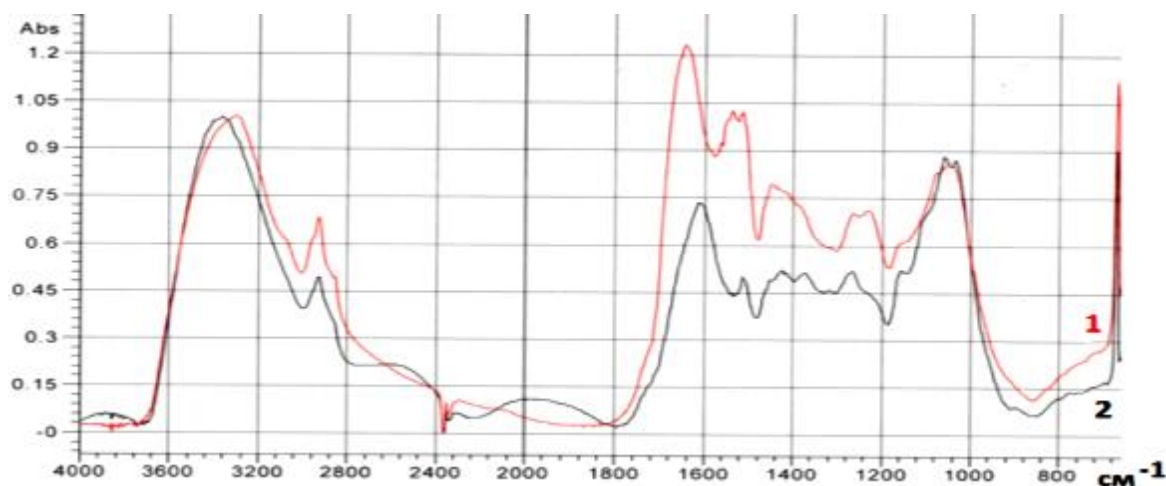


Рисунок 29 – ИК-спектры поглощения воздушно-сухого коллоидного осадка шлам-лигнина ОАО «БЦБК» до (1) и после (2) вымораживания

Анализ ИК-спектров (рисунок 29) позволяет наблюдать изменения, происходящие в структуре анализируемых образцов шлам-лигнина после его вымораживания. Наиболее информативными являются изменения в тех областях ИК-спектра, где проявляются полосы поглощения колебаний ароматических фрагментов. Известно, что для лигнина наиболее характерны полосы поглощения в областях 1510 и 1620 см^{-1} , относящиеся к скелетным колебаниям ароматического кольца. Первую из них используют для доказательства присутствия лигнина в древесине и целлюлозе, поскольку в этой области практически нет других полос. Интенсивность пика при 1510 см^{-1} пропорциональна содержанию лигнина в древесине и целлюлозных волокнах. Типичные полосы поглощения гваяцильных колец находятся также около 1270 и 1230 см^{-1} . В ИК-спектре образца после вымораживания (кривая 2) значительно

снижается интенсивность полосы 1510 см^{-1} и исчезает полоса в области 1550 см^{-1} . Кроме того, практически исчезает полоса 1230 см^{-1} скелетных колебаний гваяцильного кольца. Можно отметить, что в спектре после вымораживания (кривая 2) значительно возрастает интенсивность полосы 1370 см^{-1} , которая может быть отнесена к симметричным деформационным С-Н колебаниям алифатических групп, что может быть связано с процессом дегидратации и образовании С = С связей. На ИК-спектре (кривая 2) отсутствует характерная для гидроксидов алюминия, имеющих слоистую структуру, полоса поглощения в области 1900 см^{-1} , так как после вымораживания гидроксиды алюминия преобразуются в диаспор – $\text{AlO}(\text{OH})$, имеющий ленточную структуру.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в процессе вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина происходят его структурные преобразования, связанные с перераспределением коллоидно-связанной влаги, органической и минеральной составляющей осадков.

3.3 Токсикологические исследования коллоидных осадков шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК» в процессе их вымораживания

В процессе исследований были поставлены и решены две основные задачи:

- 1) дать оценку степени изменения токсичности осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» в процессе их вымораживания;
- 2) дать технико-экономическую и/или (экологическую) оценку перехода коллоидных осадков шлам-лигнина БЦБК в процессе их вымораживания в менее опасную категорию отходов.

Исследования на фитотоксичность коллоидных осадков шлам-лигнина проводились по следующей методике: чашки Петри на две трети заполняли коллоидными осадками шлам-лигнина ОАО «БЦБК» из карты № 2 (шлам-лигнин) и карты № 4 (шлам-лигнин + зола сжигания шлам-лигнина) с исходной

влажностью. В качестве биотеста использовали семена кресс-салата (*Lepidium sativum* L.), которые отличаются чувствительностью к наличию фитотоксических веществ, быстрым ростом и почти стопроцентным прорастанием. Посев проводили на глубине 0,5 см с количеством семян – 13 штук. В ходе опыта фиксировали всхожесть семян, а также длину стеблей. В качестве контроля анализировалась дистиллированная вода. Полученные результаты отображены на рисунке 28 и в таблице 16. На рисунке 30 представлена динамика прорастания семян.

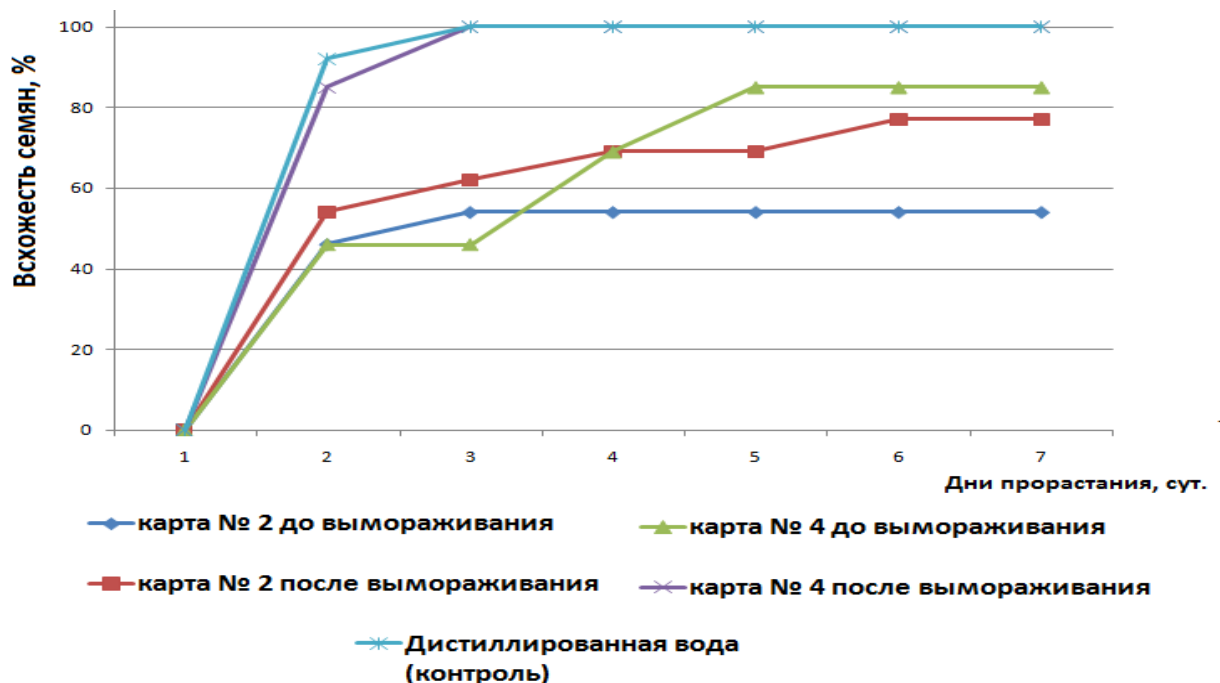


Рисунок 30 – Всхожесть семян кресс-салата в зависимости от времени проращивания

Из полученных результатов видно, что фитотоксичность образцов после вымораживания значительно снизилась, процент прорастания семян увеличился до 23 %. При этом всхожесть семян кресс-салата, пророщенного на осадке карты № 4 после вымораживания сравнялась с контролем (дистиллированная вода). На основании этих данных были получены такие показатели биотестирования, как энергия и дружность прорастания, средний размер ствола, а также скорость прорастания (таблица 16).

Таблица 16 – Показатели биотестирования коллоидного осадка шлам-лигнина до и после вымораживания

Показатели биотестирования коллоидного осадка шлам-лигнина	Осадок, карта № 2		Осадок, карта № 4		Дистиллированная вода (контроль)
	до вымораживания	после вымораживания	до вымораживания	после вымораживания	
Всхожесть (за 7 суток), %	54	77	85	100	100
Энергия прорастания (на 3-и сутки), %	54	62	46	100	100
Дружность прорастания, шт. семян	1	1,4	1,6	1,9	1,9
Скорость прорастания, сутки	4,6	4,7	4,9	4,6	4,5
Средний размер корней, см	2,9	3,8	4,8	5,8	8,9
Средний размер ствола, см	4,0	4,8	4,2	4,6	7,6
Интенсивность начального роста корней (трое суток), см	2,4	2,6	4,4	5,1	6,4

Также было проведено биотестирование осадков шлам-лигнина на двух тест-объектах: культура водоросли хлорелла и дафнии. Биотестирование проводилось по методике ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-2004. Сам процесс тестирования заключается в следующем: водная вытяжка из коллоидных осадков шлам-лигнина фильтруется, чтобы все водорастворимые компоненты перешли в воду. Затем в водную вытяжку приливается суспензия с водорослями, и вода помещается в культиватор, где созданы условия для стандартного развития микрофлоры. Результаты определяются по изменению оптической плотности тест-культуры водоросли хлорелла в контрольном образце (дистиллированная вода) и тестируемом (водная вытяжка) (таблица 17).

Таблица 17 – Результаты биотестирования осадков шлам-лигнина до и после вымораживания на хлорелле

Образец	Степень разбавления	Среднее значение оптической плотности	Процентное отклонение от контроля	Качество воды
Контроль	0	0,152	–	–

Продолжение таблицы 17.

Образец	Степень разбавления	Среднее значение оптической плотности	Процентное отклонение от контроля	Качество воды	Образец
Осадок – карта № 2	До вымораживания	3	0,096	37 %	среднетоксич.
	После вымораживания	1	0,124	18 %	слаботоксич.
Осадок – карта № 4	До вымораживания	3	0,105	31 %	среднетоксич.
	После вымораживания	1	0,132	13 %	слаботоксич.

Как видно из таблицы 17, водная вытяжка из коллоидных отходов шлам-лигнина из среднетоксичной (до вымораживания) переходит в слаботоксичную (после вымораживания). Биотестирование отходов шлам-лигнина по смертности дафний проводилось по методике ПНД Ф Т 14.1:2:4.12-06. Процесс тестирования заключается в следующем: водная вытяжка из коллоидных осадков шлам-лигнина фильтруется, чтобы все водорастворимые компоненты перешли в воду. Затем в водную вытяжку помещают дафний, и вода помещается в климатостат. Результаты определяются по гибели рачков (таблица 18).

Таблица 18 – Результаты биотестирования осадков шлам-лигнина до и после вымораживания на дафниях

Образец		Количество выживших дафний	Значение острой токсичности, %
Контроль		15	–
Осадок – карта № 2	До вымораживания	9	40
	После вымораживания	11	26
Осадок – карта № 4	До вымораживания	12	20
	После вымораживания	13	13

Как видно из таблицы, острая токсичность водной вытяжки осадков шлам-лигнина после вымораживания снижается на 10–15 % по сравнению с водной вытяжкой, приготовленной из отходов, которые вымораживанию не подвергались. Необходимо отметить, что осадки с карт № 4 (зола, шлам-лигнин)

по всем показателям токсичности изначально являются менее токсичными, чем осадки карты № 2, состоящей из одного шлам-лигнина. Это говорит о том, что золы, образующиеся на ТЭЦ и сбрасываемые в карты-накопители, обладают менее токсичным действием в сравнении с чистым шлам-лигнином, связанным с химической сорбцией загрязняющих веществ из жидкой фазы осадка шлам-лигнина на их поверхность. Проведенные исследования показали, что вымораживание позволяет не только изменить физико-химические свойства, сократить объем осадков, но и снизить их токсичность с переводом из третьего класса опасности (умеренно опасные) в четвертый (малоопасные). Простое вымораживание коллоидных осадков БЦБК без их какой-либо дальнейшей технологической переработки уже приводит к снижению ущерба от накопленных отходов ОАО «БЦБК» на объекты окружающей среды за счет существенного уменьшения их объема (30–40 %) и перевода их из третьего класса (опасные) в четвертые (малоопасные). При этом только за счет снижения класса опасности осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК» плата за размещение отходов снизится в два раза, а с уменьшением объемов коллоидных осадков плата за размещение отходов дополнительно пропорционально сократится.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕКУПЕРАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ ОСАДКОВ ШЛАМ-ЛИГНИНА КАРТ-НАКОПИТЕЛЕЙ ОАО «БАЙКАЛЬСКИЙ ЦБК» С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ α -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

4.1 Анализ и расчет компонентного состава сырьевой смеси для получения коррозиестойкого гидравлического цемента марки М-400 с использованием золы сжигания коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «Байкальский ЦБК»

Руководствуясь Федеральным законом № 89-ФЗ от 24 июня 1998 года «Об отходах производства и потребления», отходы, содержащиеся в картах-накопителях, необходимо рассматривать как техногенное сырье, подлежащее переработке с целью получения из них ценных компонентов. В работах [99–100] приводятся материалы о возможности использования коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» в качестве сырья для получения сорбента – золы шлам-лигнина, которая образовывалась по ранее существующей технологии переработки и сжигания осадков шлам-лигнина.

Руководствуясь ФЗ № 89, а также имеющимся опытом приведенных работ, необходимо рассматривать возможность рекуперации отходов карт-накопителей ОАО «БЦБК» в рамках федеральной целевой программы по их ликвидации с целью снижения экономических затрат на его утилизацию. Одним из таких направлений может служить исследование по возможности рекуперации коллоидных осадков шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «БЦБК» с целью получения α -оксида алюминия, как одного из компонентов для получения коррозиестойкого гидравлического цемента и его использование для получения экобетонированной смеси при ликвидации отходов карт-накопителей. Возможность рекуперации коллоидных осадков шлам-лигнина с получением α -оксида алюминия обусловлена тем, что в состав шлам-лигнина входит большое количество гидроксида алюминия (раздел 2.2). По существовавшей на ОАО «БЦБК»

технологии осадок шлам-лигнина сжигался при температуре 1100 °С с образованием золы шлам-лигнина (ЗШЛ) в количестве 3 т/сутки (по а.с.в.). Анализ золы шлам-лигнина (ЗШЛ) показал наличие в ней таких соединений, как оксиды алюминия (65–75 %), кремния (12–25 %), железа (1–3 %), кальций и углерод [6]. По существовавшей технологии, до закрытия комбината, ЗШЛ складировалась вместе с другими отходами предприятия в картах-накопителях.

Для получения клинкера цемента, кроме оксида алюминия, который повышает скорость твердения, снижает температуру спекания, повышает прочность [100], необходимо еще и наличие компонентов, которые повышают коррозионную стойкость, а также обладают вяжущими свойствами [101]. С этой целью были проведены исследования следующих отходов Байкальского региона: фторгипс – отход производства фтористого водорода, образующийся на ОАО «Ангарский электролизный химический комбинат» (г. Ангарск) [102] и карбидный ил – отход карбида кальция при получении ацетилена (известь второго сорта, синеватого оттенка), образующийся на ООО «Усольехимпром» (г. Усолье-Сибирское) [103] (таблица 19).

Таблица 19 – Состав отходов, входящих в получаемый клинкер

Отходы	Содержание, %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Другое
Зола шлам-лигнина, ОАО «БЦБК»	22	71	3	2	1	1
Фторгипс, ОАО «Ангарский электролизный химический комбинат»	2	0,6	0,4	32	43	22
Карбидный ил, ООО «Усольехимпром»	2	0,7	0,4	70	0,2	27

На основании приведенных в таблице 19 данных, руководствуясь методикой, указанной в [104], было определено содержание исходных компонентов в составе сырьевой смеси.

При этом известно, что:

- в состав клинкера входит SiO_2 , который находится в виде белита ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и обозначается как C_2S ;
- в состав клинкера входит Al_2O_3 в виде сульфоалюмината кальция ($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4$), который обозначен как $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$, а также в виде четырехкальциевого алюмоферрита $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, обозначенного как C_4AF ;
- гипс, введенный в шихту в достаточном количестве, препятствует образованию высоко глиноземистых алюмоферритов кальция, вызывая появление в продукте $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ и C_4AF . Следовательно, окислы железа в клинкере находятся в виде $\text{C}_4\text{AF}(\text{CA} + \text{C}_3\text{F})$.

Клинкер (в цементной промышленности) – промежуточный продукт при производстве цемента.

На основании изложенного вводим понятие КН – коэффициент насыщения кремнезема окисью кальция до состава $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) и принимаем его равным 0,68. При этом КН равен следующему выражению (4) [102]

$$\text{КН} = (\text{C}_0 - 0,55\text{A}_0 - 1,05\text{F}_0 - 0,7\hat{\text{S}}_0) / 2,8 \text{S}_0, \quad (4)$$

где S_0 , C_0 , A_0 , F_0 , $\hat{\text{S}}_0$ – содержание соответственно SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 в сырьевой смеси.

Для дальнейшего расчета вводится понятие n_s – сульфосиликатный модуль, который показывает, что окислы кремния связываются сульфатом до состава минералов $2(\text{C}_2\text{S}) \cdot \text{CaSO}_4$ при наличии свободного CaSO_4 и без него. n_s принимаем равным 2,5.

$$n_s = (\hat{\text{S}}_0 - 0,261(\text{A}_0 - 0,64\text{F}_0)) / 0,667 \text{S}_0 = (\hat{\text{S}}_0 - 0,261\text{A}_0 + 0,166\text{F}_0) / 0,667\text{S}_0, \quad (5)$$

Так как в сырьевой смеси на 1 вес. часть третьего компонента приходится **X** вес. ч. первого компонента и **Y** вес. ч. второго, можно написать следующие равенства:

$$C_0 = (XC_1 + YC_2 + C_3)/(X + Y + 1); \quad (6)$$

$$S_0 = (XS_1 + YS_2 + S_3)/(X + Y + 1); \quad (7)$$

$$A_0 = (XA_1 + YA_2 + A_3)/(X + Y + 1); \quad (8)$$

$$F_0 = (XF_1 + YF_2 + F_3)/(X + Y + 1); \quad (9)$$

$$\hat{S}_0 = (X\hat{S}_1 + Y\hat{S}_2 + \hat{S}_3)/(X + Y + 1). \quad (10)$$

Подставляя указанные значения в формулы (4) и (5), получаем систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными:

$$X[C_1 - 2.8 S_1^* \text{KH} - 0.55 A_1 - 1.05 F_1 - 0.7 \hat{S}_1] + Y[C_2 - 2.8 S_2^* \text{KH} - 0.55 A_2 - 1.05 F_2 - 0.7 \hat{S}_2] = 2.8 S_3^* \text{KH} + 0.55 A_3 + 1.05 F_3 + 0.7 \hat{S}_3 - C_3,$$

$$X[\hat{S}_1 - 0.667 S_1^* n_S - 0.261 A_1 + 0.166 F_1] + Y[\hat{S}_2 - 0.667 S_2^* n_S - 0.261 A_2 + 0.166 F_2] = 0.667 S_3^* n_S + 0.261 A_3 - 0.166 F_3 - \hat{S}_3$$

Для удобства расчетов принимаем следующие сокращения:

$$a_1 = C_1 - 2.8 S_1^* \text{KH} - 0.55 A_1 - 1.05 F_1 - 0.7 \hat{S}_1; b_1 = C_2 - 2.8 S_2^* \text{KH} - 0.55 A_2 - 1.05 F_2 - 0.7 \hat{S}_2; c_1 = 2.8 S_3^* \text{KH} + 0.55 A_3 + 1.05 F_3 + 0.7 \hat{S}_3 - C_3; a_2 = \hat{S}_1 - 0.667 S_1^* n_S - 0.261 A_1 + 0.166 F_1; b_2 = \hat{S}_2 - 0.667 S_2^* n_S - 0.261 A_2 + 0.166 F_2; c_2 = 0.667 S_3^* n_S + 0.261 A_3 - 0.166 F_3 - \hat{S}_3$$

Подставив эти обозначения в линейные уравнения получим :

$$a_1 X + b_1 Y = c_1, \quad (11)$$

$$a_2 X + b_2 Y = c_2, \quad (12)$$

Решаем систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$X = (c_1 b_2 - c_2 b_1) / (a_1 b_2 - a_2 b_1); Y = (a_1 c_2 - a_2 c_1) / (a_1 b_2 - a_2 b_1),$$

при этом получаем $X = 0.73$; $Y = 1.4$.

По выполненным расчетам был получен следующий состав клинкерной смеси: на одну часть карбидного ила приходится 0,73 части ЗШЛ и 1,4 часть фторгипса. При этом ЗШЛ составляет 23 % от общей массы. После определения соотношения компонентов в смеси был приготовлен цементный клинкер следующим образом: 100 г. карбидного ила, 73 г. ЗШЛ и 140 г. фторгипса тщательно перемешали до однородной консистенции. Затем в полученную смесь добавляли воду таким образом, чтобы образовалась густая и пластичная масса, из которой делали небольшие шарики диаметром до двух сантиметров. После того, как шарики высохли при комнатной температуре, их обожгли в печи при температуре 1230 °С в течение 40 минут. После обжига шарики остывали при комнатной температуре.

Затем готовили цементоблоки: обожженные остывшие шарики растирали пестиком в ступке, затем просеивали на сите с отверстиями 0,16 мм и смешивали с водой до получения густой пластичной массы. Полученной массой заполняли формы для создания опытных образцов цементных блоков и оставляли на день для высыхания. После высыхания неровную поверхность проб отшлифовывали. При получении клинкера и опытных образцов цементных блоков было использовано оборудование лаборатории инновационных строительных и дорожных материалов ФГБОУ ВО «ИРННТУ» [106–107].

4.2 Исследования характеристик цементоблоков, полученных с использованием зол осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК»

Для изучения компонентного состава полученного материала был проведен анализ на основе метода рентгеновской дифрактометрии на приборе D8 ADVANCE фирмы «BRUKER» в ФГБУН «Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН».

Рентгено-дифракционный анализ выявил, что в образце клинкера в больших количествах присутствуют следующие соединения: CaSO_4 ($\approx 40\%$),

$\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})\text{SO}_4$ ($\approx 35\%$) и $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$ ($\approx 20\%$). На рисунке 31 показана рентген-дифрактограмма исследуемого образца.

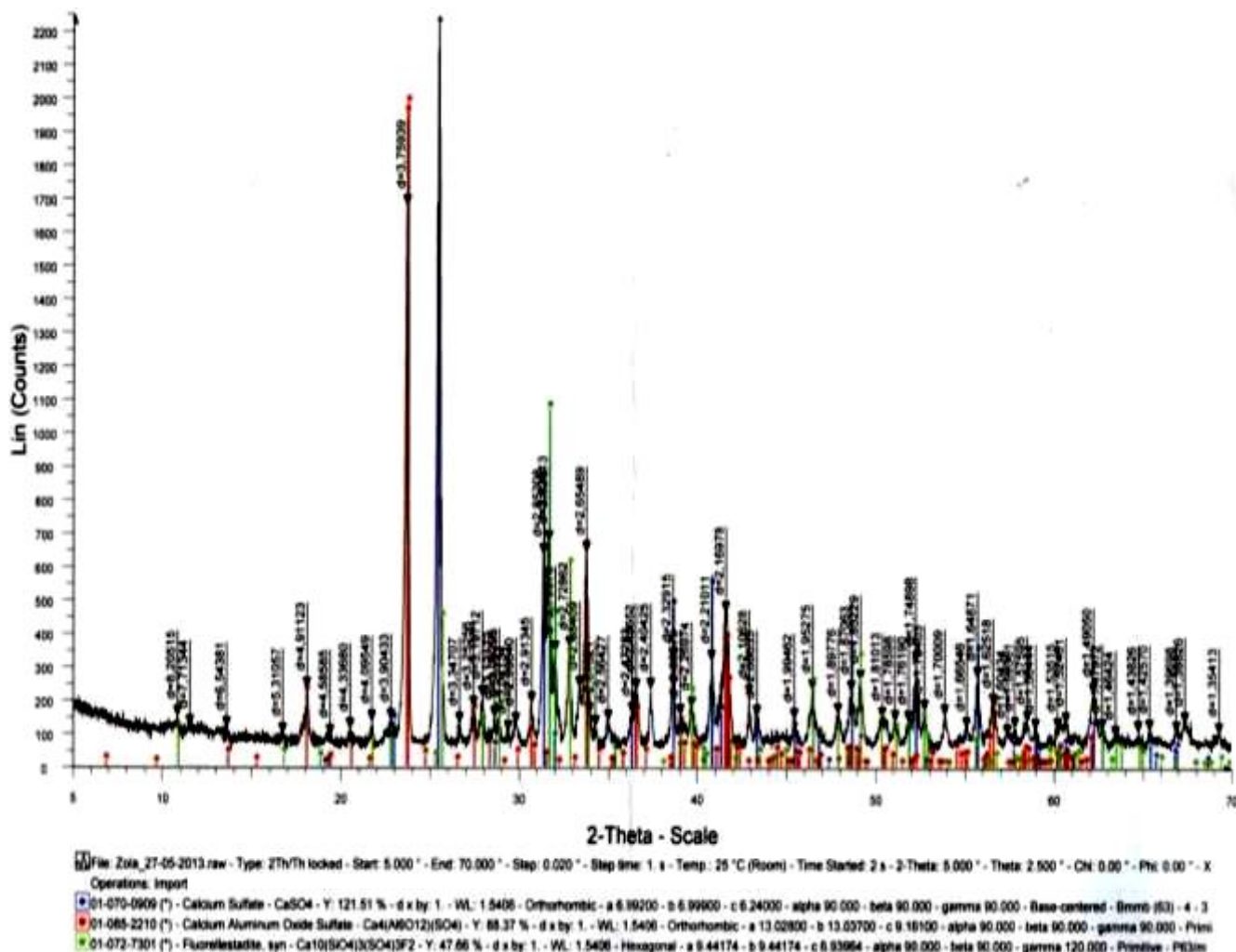


Рисунок 31 – Рентген-дифрактограмма образца полученного клинкера

Как видно из рисунка 31, наиболее выраженным сигналом обладает CaSO_4 . На дифрактограмме это соединение обозначено синим цветом. Далее идет вещество, которое обозначено красным – $\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})\text{SO}_4$. Третьим по содержанию является $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$. При этом сульфоалюминат кальция ($\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})\text{SO}_4$) повышает скорость твердения цемента и является расширяющей добавкой, а флюорэллеstadит $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$ повышает прочность. Также полученный состав говорит о том, что данный цемент коррозионностойкий. Рентгенофлуоресцентный анализ был проведен для того, чтобы сравнить состав

полученного образца с составом предполагаемой марки цемента (М 400) [108–109]. Полученные данные представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Состав полученного цемента и цемента марки ПЦ400

Компонент	Содержание в образце, % / отклонение от содержания в цементе марки ПЦ400	Среднее содержание в цементе марки ПЦ400, %
CaO	35,6 / 1,4	49
SiO ₂	24,4 / 0,9	22
Al ₂ O ₃	19,8 / 0,9	17
Fe ₂ O ₃	1,7 / 1,2	2
MgO	3,3	не ≥ 5

Из таблицы 20 видно, что полученный цемент близок по своему составу к цементу марки ПЦ400. Таким образом, полученный образец цементоблоков по своему составу и свойствам соответствует марки промышленного цемента М-400.

Полученный из отходов производств образец (таблица 19) необходимо было проверить на прочность на сжатие. Проверку прочности на сжатие затвердевшей пробы проводили, используя гидравлический пресс с системой измерения СИ-2 УХЛ н2, согласно ГОСТ 5802-86 [110] (рисунок 32). На рисунке 32 показан процесс проверки образца цементоблоков на прочность на сжатие.



Рисунок 32 – Проверка образца на прочность на сжатие

В ходе испытаний были получены следующие данные: после 3-дневного затворения цемента, прочность составила 40 МПа; после 7 дней – уже 87,9 МПа, что говорит о том, что полученный цемент по прочности соответствует цементу марки М400.

Также представленная смесь испытывалась на сульфатную коррозионную стойкость. Коррозионная стойкость определялась по изменению прочности в сульфатной среде, которая оценивалась коэффициентом коррозионной стойкости [111–112].

$$K_{ст} = R^1_{сж} / R_{сж}, \quad (13)$$

где $K_{ст}$ – коэффициент коррозионной стойкости, отн. ед.;

$R_{сж}$ – предел прочности на сжатие контрольного образца, МПа;

$R^1_{сж}$ – предел прочности на сжатие после экспозиции в агрессивной среде, МПа.

Опыт заключался в следующем: измерялась прочность на сжатие образцов цементоблоков из полученной сырьевой смеси до испытаний (контрольный образец) после 90 суток затворения водой, затем измерялась прочность на сжатие образцов после экспозиции в агрессивной среде Na_2SO_4 – 1,5 % ($SO_4^{2-} \approx 10000$ мг/ дм³) и Na_2SO_4 – 5 % ($SO_4^{2-} \approx 34000$ мг/ дм³) в течение 90 суток. Были получены следующие результаты – прочность на сжатие контрольного образца составила 87,9 МПа, а прочность на сжатие после экспозиции в агрессивной среде составила при 1,5 % Na_2SO_4 – 88,1 МПа, а при 5 % Na_2SO_4 – 87,8 %. Таким образом, коэффициент коррозионной стойкости в сульфатной среде равен 1,002 и 0,999 соответственно. Цемент признается стойким к агрессии и долговечным при величине $K_{ст}$, равного более 0,85. Менее 0,85 считается нестойким в данной среде [113]. Таким образом, сырьевая смесь является стойкой к коррозии в сульфатной среде, так как коэффициент коррозионной стойкости в сульфатной среде превышает 0,85 отн. ед. На разработанную сырьевую смесь получен патент РФ № 2552288 (Приложение В) [114].

Таким образом, в случае реализации технологии рекуперации осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» с частичным использованием имеющегося оборудования ЦПО комбината можно получить $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который в дальнейшем может быть использован в процессе экобетонирования осадков для получения саркофага – экологически безопасного и надежного инженерного сооружения. Параллельно также будут решены вопросы утилизации накопленных отходов Байкальского региона ООО «Усольехимпром» и ОАО «Ангарский электролизный химический комбинат», что, несомненно, предаст существенную социально-экологическую значимость предлагаемой технологии и позволит значительно сократить технико-экономические затраты на ее реализацию.

ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ НАДШЛАМОВЫХ ВОД КАРТ-НАКОПИТЕЛЕЙ ОАО «БАЙКАЛЬСКИЙ ЦБК»

5.1 Исследование флокулирующей способности модифицированных флокулянтов при очистке надшламовых вод карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК»

Руководствуясь приказом Минприроды России от 5 марта 2010 года № 63 [84], допустимые содержания веществ в сточных водах при их сбросе в озеро Байкал должны соответствовать нормативным показателям, соответствующему фоновому содержанию веществ в озере Байкал.

Учитывая очень высокий показатель минерализации надшламовых вод (таблица 21), для достижения нормативных показателей (раздел 2.1) к сбросу в озеро Байкал их необходимо подвергать очистке, при этом наиболее эффективный метод – обработка минеральным коагулянтом. Однако это, в свою очередь, приведет к дополнительному внесению минеральной составляющей и вторичному загрязнению сбрасываемых вод. В этом случае наиболее приемлемой заменой может быть применение модифицированных полиакриламидных флокулянтов.

В таблице 21 приведен состав надшламовых минерализованных вод карт-накопителей ОАО «БЦБК» после вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина. Подробней о составе минерализованных вод, образовавшихся после вымораживания дано в разделе 3.1 (таблица 14). Как видно из таблицы 21, минерализация надшламовых вод после вымораживания варьируется от 233 до 983, при этом данные воды содержат большое количество органических веществ и восстановителей, что видно по такому показателю, как химическое потребление кислорода (ХПК) (до 291 мг/дм³).

Таблица 21 – Состав надшламовых минерализованных вод карт-накопителей ОАО «БЦБК»

Номер карты	pH	ХПК, ₃ мг/дм	Электропроводность, мкСм/см	Жесткость ₀ общ., Ж	Cl, ⁻ мг/дм ₃	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ₃	Fe, мг/дм ₃	Al, мг/дм ₃	Минерализация, мг/дм ₃
1	7,5	181	831	1,3	30	29	0,5	0,3	425
2	4,8	291	1988	0,3	13	48	12	0,4	983
4	7,4	88	1003	5,1	18	203	5.1	3.4	568
5	7,2	95	878	3,9	8,6	86	0,9	0.2	425
7	7,4	29	856	4,7	9,2	180	1,0	0,02	407
8	5,3	203	1205	0,4	12	28	0,2	-	688
9	4,9	178	1430	0,3	9,0	22	0,2	0,2	704
10	5,1	129	1255	–	6,1	13	0,03	0,7	721
13	7,1	101	423	3,3	17	7,1	0,8	-	233
14	7,5	98	568	4,4	7,2	198	0,9	0,6	380

В качестве исследуемых флокулянтов были выбраны катионные полиэлектролиты (таблица 22) на основе полиакриламида (ПАА) марки «Zetag-7664» и «Magnaflok Lt-27» английской фирмы «Ciba» с различной степенью катионности (30–70 %) и молекулярной массой (ММ) (10–20 млн. а.е.м.), являющиеся в настоящее время лидерами продаж на мировом рынке флокулянтов, благодаря доступности и набору свойств, позволяющих качественно вести процессы флокуляции и фильтрации различных микрогетерогенных систем. ПАА, входящий в состав данных флокулянтов, является одним из наиболее известных и широко применяемых синтетических флокулянтов и представляет собой полимер акриламида. Для повышения эффективности действий полиакриламидных флокулянтов, представленных в таблице 22, проводилась их модификация различными модификаторами. В работах [115–118] представлены результаты применения модифицированных флокулянтов к различным сточным

водам и осадкам, однако, исследования их применения к надшламовым водам карт-накопителей осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» ранее не проводились.

Таблица 22 – Характеристика исследуемых полиакриламидных флокулянтов

Марка флокулянта	Степень гидролиза ПАА, %	Молекулярная масса, млн. а.е.м.	Степень катионности	Форма выпуска
Zetag-7664	70	5–10	Высококатионный	Твердый, сыпучий порошок белого цвета
Magnofloc Lt-27	50	5–10	Среднекатионный	Твердый, сыпучий порошок белого цвета
ПАА		2–4	Неионогенный	Твердый, сыпучий гранулированный порошок белого цвета

Исследование процессов флокуляции проводили по следующей методике [119]. Раствор исходного флокулянта готовили с использованием точной навески необходимого химического вещества. Модификацию флокулянтов осуществляли в растворе 0,1 % путем введения установленного оптимального количества модификатора в соотношении флокулянт: модификатор 1 : 0,05; 1 : 0,1; 1 : 0,15; 1 : 0,20; 1 : 0,25, 1 : 0,30. Рабочие растворы флокулянтов готовились путем разбавления флокулянта с концентрацией 0,1 %. В качестве модификаторов использовались: пропиленгликоль (ППГ) «марка А второй сорт», этиленхлоргидрин (ЭХГ) «ч.», и пропиленхлоргидрин (ПХГ) «ч» (таблица 23).

Таблица 23 – Характеристика исследуемых модификаторов

Название модификатора	Марка	Другое наименование	Хим. формула	Структурная формула	Форма выпуска
Пропиленгликоль	марка А второй сорт	1,2-пропиленгликоль; 1,2-пропандиол; 1,2-диоксипропан	$C_3H_8O_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	прозрачная вязкая жидкость
Этиленхлоргидрин	Ч.	2-хлорэтанол; β -хлорэтиловый спирт; хлоргидрин этиленгликоля	C_2H_5OCl	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$	бесцветная летучая вязкая жидкость
Пропиленхлоргидрин	Ч.	Хлорпропанол; 2-Хлор-1-пропанол; β -хлорпропиловый спирт	C_3H_7ClO	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	бесцветная горючая жидкость

Выбор модификаторов определялся необходимыми химическими свойствами, такими как наличие двух химически активных функциональных групп (гидроксильная и атом хлора), способных к взаимодействию с функциональными группами флокулянтов (карбоксильная, карбамидная) за счет образования ковалентных или водородных связей.

В молекулах модификаторов ППГ, ПХГ, ЭХГ благодаря особенностям их химического строения, проявляются индукционные эффекты. Индуктивный эффект (индукционный эффект) – способность групп атомов вызывать статическую поляризацию связей в молекуле, определяется смещениями электронных пар связей в сторону более электроотрицательных атомов. В отличие от мезомерного эффекта, характерного только для сопряженных систем, индукционный эффект проявляется в соединениях любого типа [120].

На рисунках 31, 32 представлены полученные результаты по выбору оптимальной дозы и выбору наиболее эффективного флокулянта при флокуляции надшламовых и надиловых вод карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК» (таблица 21).

В качестве показателя эффективности флокулянта использовалось значение ХПК (химическое потребление кислорода) – одного из важнейших показателей качества сточных и надшламовых вод целлюлозно-бумажной промышленности, отражающего общее содержание органических веществ и сильных восстановителей, например таких, как железо.

Как видно из рисунка 33, наиболее эффективным флокулянтом является «Zetag-7664», а менее эффективным ПАА. Также стоит отметить, что ни один из перечисленных реагентов не снизил значение ХПК до допустимых значений содержания веществ в сточных водах при их сбросе в озеро Байкал [84], т. е. до 30 мг/дм^3 , что говорит о целесообразности модифицирования данных флокулянтов.

На основании полученных результатов был выбран флокулянт «Zetag-7664» с оптимальной дозой 4 мг/дм^3 (рисунок 33).

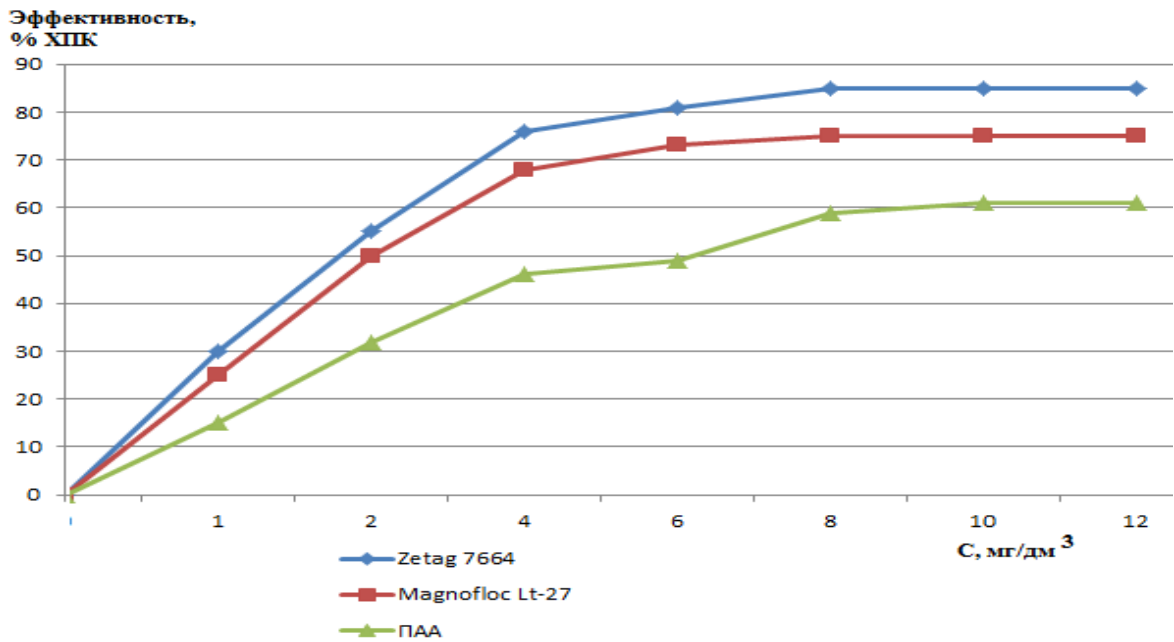


Рисунок 33 – Выбор оптимальной дозы полиакриламидных флокулянтов

Следующим этапом исследования был выбор наиболее эффективного модификатора. Были проведены исследования по определению взаимодействия модификаторов с флокулянтами по их флокулирующей способности с помощью седиментационного анализа (рисунок 34). Также было установлено, что наиболее эффективное соотношение имеет флокулянт «Zetag-7664»: модификатор при использовании ППГ, ПХГ и ЭХГ составил соответственно 1 : 0,15, 1 : 0,15, 1 : 0,25.

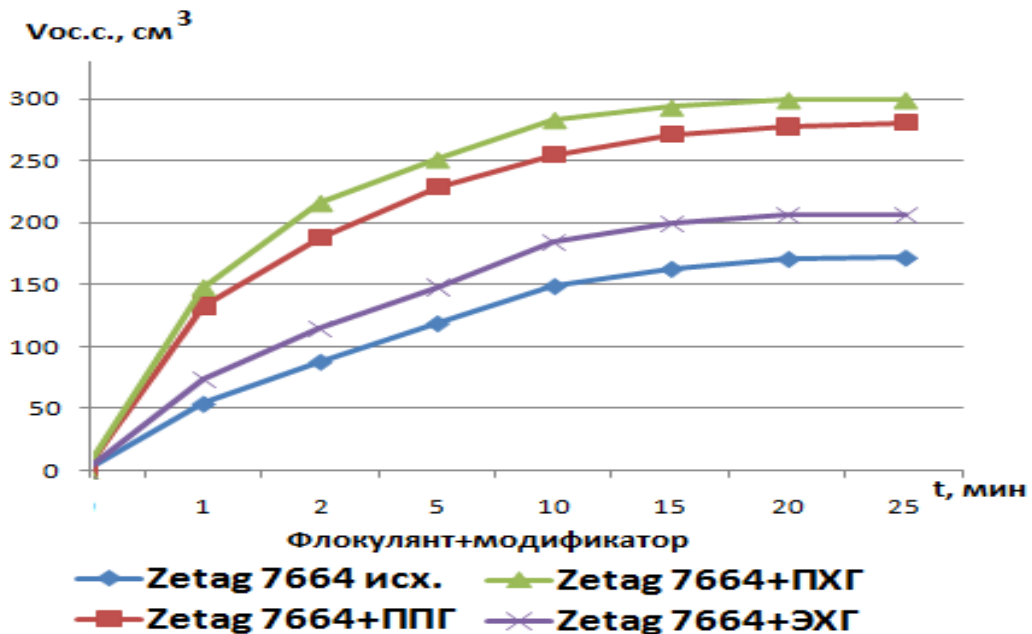


Рисунок 34 – Кривые седиментации модифицированного флокулянта «Zetag-7664»

Константу скорости флокуляции определяли графическим методом по тангенсу угла наклона полученных линейных зависимостей $f(t) = (v/t)$ (рисунок 35).

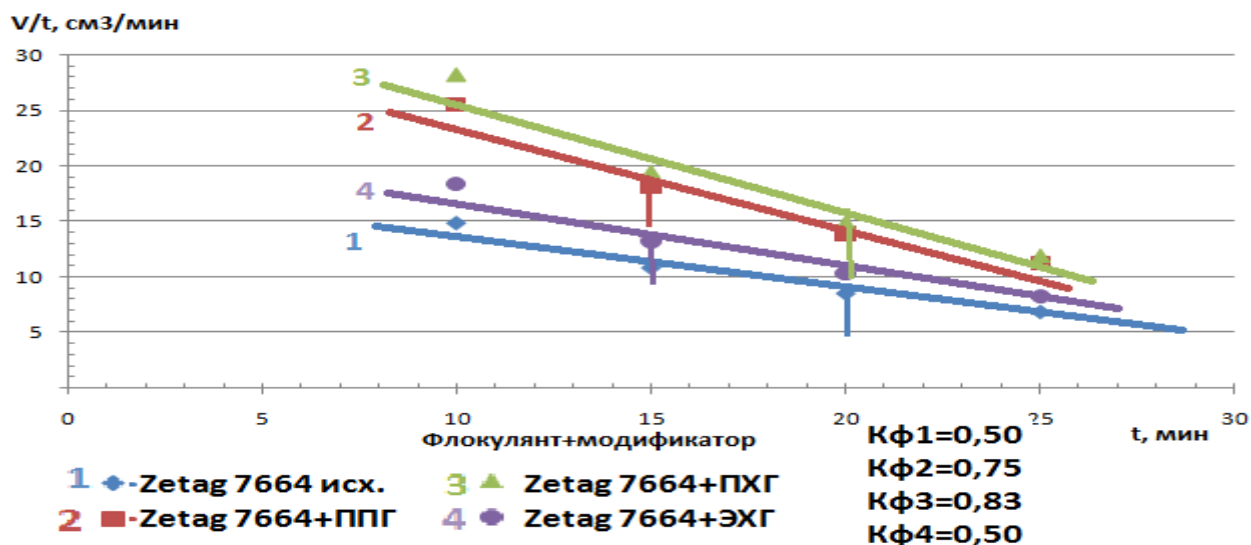


Рисунок 35 – Определение Кф (б) флокулянта «Zetag-7664» с применением различных модификаторов.

Таким образом, константы скорости флокуляции исходного полиакриламидного флокулянта «Zetag-7664», а также модифицированного ППГ, ПХГ, ЭХГ, составили соответственно 0,50, 0,75, 0,83, 0,50.

При этом наилучшие результаты показал флокулянт «Zetag-7664», модифицированный ППГ и ПХГ. В этом случае константа скорости седиментации Кф увеличилась в 1,5 раза. Учитывая незначительную разницу эффективности действия модифицированных флокулянтов модификаторами ПХГ и ППГ, меньшую стоимость ППГ, а также учитывая, тот факт, что при гидролизе ПХГ образуется соляная кислота, отдаем предпочтение ППГ.

В таблице 24 приведена сравнительная характеристика пробного коагулирования надшламовых вод карт-накопителей ОАО «БЦБК» с различными реагентами, где D – флокулирующий эффект, рассчитанный по формуле (14).

$$D = \frac{K - K_0}{K_0}, \quad (14)$$

где K и K_0 – константы скорости флокуляции надшламовых вод в присутствии исходного и модифицированного флокулянтов соответственно.

Также была рассчитана величина флокулирующей активности λ по формуле

$$\lambda = \frac{D}{C}, \quad (15)$$

где C – концентрация полимера.

Также определялись следующие показатели: цветность осветленного слоя [121] ($C_{xkш}^0$), $V_{oc.c}$ – объем осветленного слоя, M – минерализация [122], ХПК – химическое потребление кислорода.

Таблица 24 – Сравнительные характеристики пробного коагулирования надшламовых вод карт-накопителей ОАО «БЦБК» различными флокулянтами

Показатель	Magnaflok Lt-27		ПАА		Zetag-7664	
	модифицированный	немодифицированный	модифицированный	немодифицированный	модифицированный	немодифицированный
Константа скорости флокуляции	0,55	0,40	0,28	0,27	0,75	0,50
D , усл.ед.	0,38	-	0,04	-	0,50	-
λ , %	1,27	0,84	0,62	0,41	2,2	1,11
$C_{xkш}^0$, град.	42	96	72	115	30	84
$V_{oc.c}$, см ³	226	146	99	70	281	172
M , мг/л	483	688	658	794	359	603
ХПК, мг/л	49	73	76	95	24	65

Как видно из таблицы 24, модификация исследуемых флокулянтов пропиленгликолем приводит к существенному увеличению их флокулирующей способности по всем качественным и количественным характеристикам. Наилучшие показатели достигнуты с использованием флокулянта «Zetag-7664», модифицированного полипропиленгликолем.

В работе с применением уравнения Марка-Куна-Хаувинка определялась молекулярная масса (ММ) модифицированных и немодифицированных флокулянтов [120–121]

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (16)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимерной цепи с молекулярной массой М;

α и К – коэффициенты, величина которых зависит от природы полимера, растворителя и температуры.

Характеристическая вязкость определялась в двух параллелях путем графической экстраполяции значений приведенной вязкости, которая линейно зависит от концентрации.

Для расчета ММ уравнение приводят к линейному виду

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M, \quad (17)$$

Из этого следует:

$$\lg M = \frac{(\lg(\frac{[\eta]}{K}))}{\alpha}, \quad (18)$$

Вязкость флокулянта до и после модификации определялась с помощью капиллярного вискозиметра (типа ВПЖ-3). Для полимергомологов полиакриламида коэффициенты α и К равны 0,8 и $6,3 \cdot 10^{-4}$ соответственно. При этом для модифицированного флокулянта «Zetag-7664» данные коэффициенты не изменятся, так как его природа остается той же и после модификации и относится к катионным полиэлектролитам на основе полиакриламида [117]. Характеристическая вязкость определялась графическим методом $f([\eta]) = \eta_{уд}/C$, где $\eta_{уд}$ – это приведенная вязкость, а С – концентрация флокулянта. Характеристическая вязкость немодифицированного флокулянта «Zetag-7664» равна 191,6, а модифицированного пропиленгликолем флокулянта «Zetag-7664» равна 312,9.

Таким образом, молекулярная масса немодифицированного флокулянта «Zetag-7664» рассчитана по формуле 18 и составила 7,08 млн. а.е.м., молекулярная масса модифицированного пропиленгликолем флокулянта «Zetag-7664» равна 13,2 млн. а.е.м. Таким образом, после модификации пропиленгликолем флокулянта «Zetag-7664», молекулярная масса последнего возрастает в 1,5–2 раза, что приводит к увеличению его флокулирующей способности в 2 раза и увеличению степени очистки по показателям ХПК и минерализации до нормативных значений, предъявляемых при сбросе очищенных сточных вод в озеро Байкал.

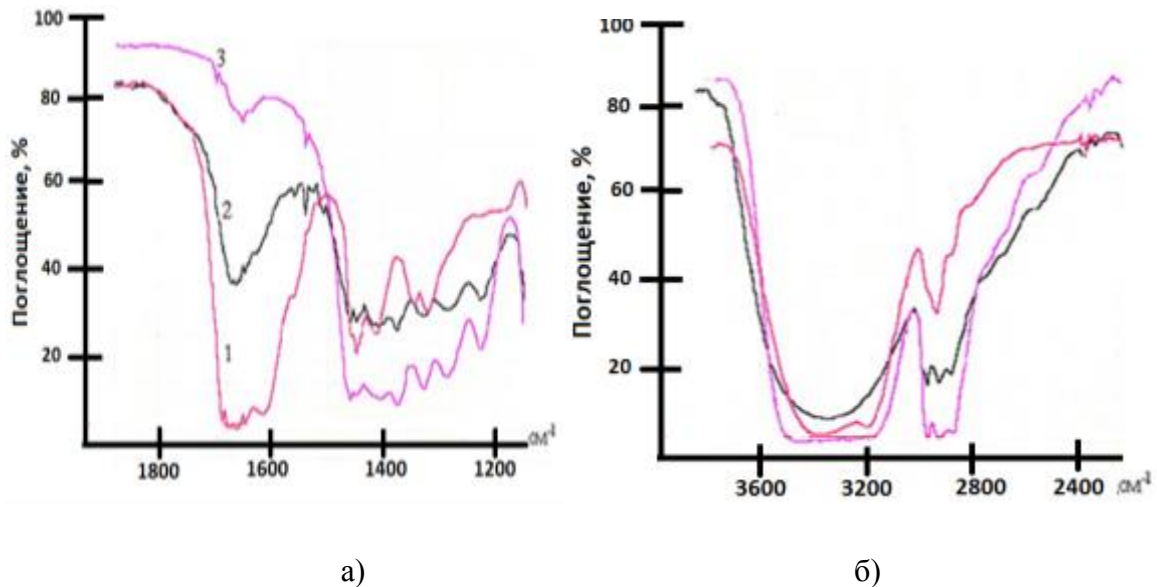
5.2 Исследование процесса интенсификации флокулирующей способности модифицированного полиакриламидного флокулянта «Zetag-7664» пропиленгликолем «марка А, второй сорт»

Изучение механизма взаимодействия полиакриламидного флокулянта «Zetag-7664» с пропиленгликолем проводилось методом ИК-спектроскопии (рисунок 36).

Так как процессы модификации флокулянтов происходят в водной среде, то были изучены ИК-спектры пленок, выделенных из водных растворов. В ИК-спектре исходного флокулянта в области $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ обнаруживаются три полосы 1560 , 1620 и 1670 см^{-1} . Наличие полос 1560 и 1620 см^{-1} свидетельствует об образовании димеров амидных групп, а появление полосы 1670 см^{-1} указывает на частичное разрушение димеров при образовании водородных связей с молекулами воды.

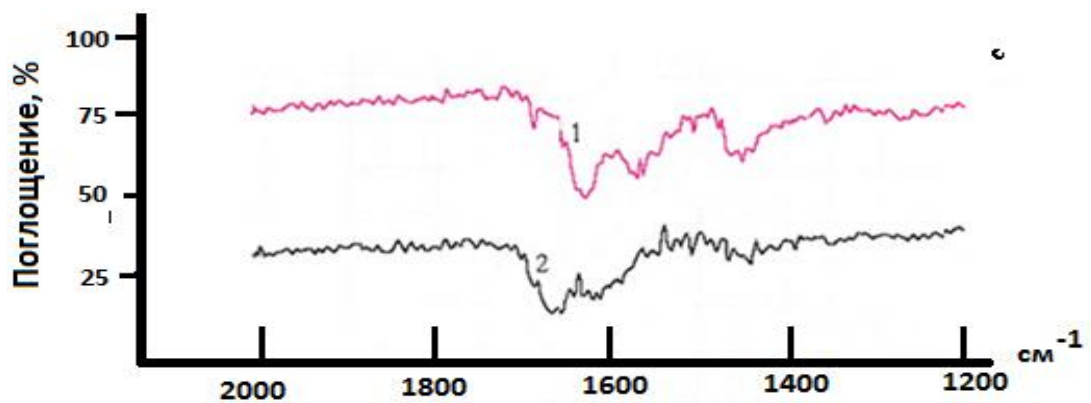
В ИК-спектре флокулянта, модифицированного пропиленгликолем (2), исчезают полосы 1630 и 1560 см^{-1} , относящиеся к димерам амидных групп, и остается только полоса 1670 см^{-1} , что указывает на полное исчезновение димерных форм. Это подтверждается отсутствием в ИК-спектре модифицированного флокулянта ИК-полосы 3200 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям N–H-связей в димерных формах. Присутствие пропиленгликоля (3) в

модифицированном флокулянте подтверждается появлением ИК-полос 1230, 1290, 1370 см^{-1} , которые отсутствуют в спектре исходного флокулянта (1).



1 – исходный флокулянт («Zetag-7664»); 2 – флокулянт («Zetag-7664»), модифицированный пропиленгликолем; 3 – пропиленгликоль (микрослой)
 Рисунок 36 – Спектры ИК-пропускания исходного и модифицированного флокулянта «Zetag-7664» в области поглощения 1200–1800 см^{-1} (а) и 2400–3600 см^{-1} (б)

При этом наиболее четкие изменения спектральных характеристик отмечены в пленках, выделенных из растворов в хлороформе (рисунок 37).



1 – исходный флокулянт (растворитель – хлороформ);
 2 – флокулянт, модифицированный 1,2-пропиленгликолем.

Рисунок 37 – Спектры ИК-поглощения

В ИК-спектрах флокулянта зарегистрированы полосы 1630 см^{-1} (полоса амид-I) и 1570 см^{-1} (полоса амид-II). Положение этих полос свидетельствует об образовании в полимере димеров амидных групп. Водородная связь такого типа приводит к понижению частоты колебаний, сосредоточенных преимущественно на карбонильной группе, до 1630 см^{-1} и к понижению частоты колебаний, включающих изменение $\text{C}=\text{O}$ -связи и деформационные колебания NH_2 -группы до 1570 см^{-1} . Для растворов амидов, разбавленных в хлороформе и других растворителях, в которых исключается образование димеров, эти полосы наблюдаются в диапазонах $1675\text{--}1690$ и $1590\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ соответственно.

Увеличение флокулирующей способности модифицированных флокулянтов может происходить за счет проявления двух механизмов (рисунок 38).

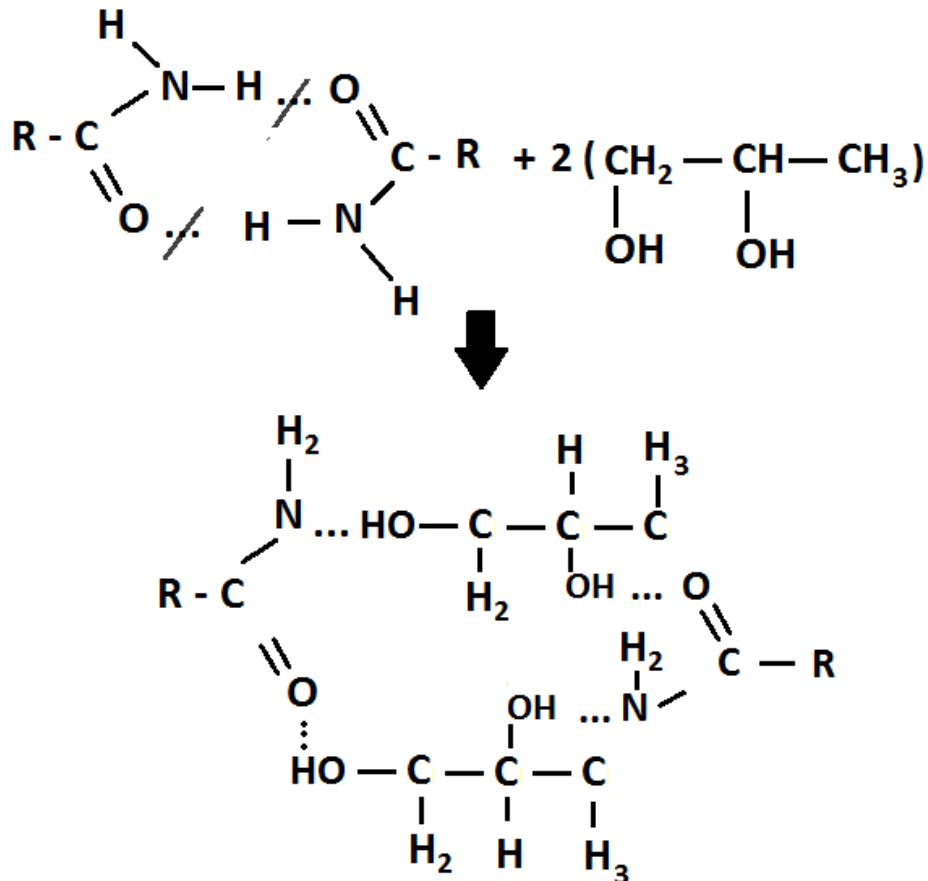


Рисунок 38 – Модификация пропиленгликолем флокулянта «Zetag-7664»

Первый механизм: молекулы пропиленгликоля связывают полимерные цепи флокулянта, образуя ячеистую структуру – полимерную сетку с увеличенной молекулярной массой флокулянта в 2–3 раза. Второй механизм проявляется

в разрушении димеров, что сопровождается образованием водородных связей между амидной группировкой и гидроксидом алюминия, а также физико-химическому взаимодействию активных центров поверхности коллоидных частиц осадка. Таким образом, применение модифицированных флокулянтов для очистки надшламовых вод осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» позволяет, не снижая качественных и количественных характеристик процесса седиментации, сократить дозу флокулянта в 1,6 раз и избежать использование минеральных коагулянтов, что позволит получить экономический эффект и избежать вторичного загрязнения озера Байкал минеральными компонентами.

ГЛАВА 6. ОБОСНОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ НАКОПЛЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ ОСАДКОВ ОАО «Байкальский ЦБК»

6.1 Технологическая схема рекуперации коллоидных осадков карт- накопителей ОАО «БЦБК»

На основании выполненных исследований, представленных в главах 2–3, выбор технологии утилизации коллоидных осадков карт-накопителей должен базироваться на представлении о морфологическом и элементном химическом составе (таблица 12). Отходы первой группы состоят из органических отходов, содержащих коллоидные осадки шлам-лигнина. К ним применим технологический процесс рекуперации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, основанный на их сжигании с получением золы, в состав которой входит до 75 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученная зола может быть использована для приготовления сырьевой смеси цемента М-400. Ко второй группе органоминеральных отходов, состоящих из верхнего слоя зол ТЭЦ (до 2 м) и нижнего слоя, представленного коллоидными осадками шлам-лигнина (до 2,5 м), применим технологический процесс их послойной рекуперации с получением сырьевой смеси для изготовления цемента М-400. Отходы третьей группы, состоящие из зол ТЭЦ, могут также использоваться в качестве компонента для изготовления цемента М-400, в дорожном или строительном производстве.

Наиболее перспективным направлением технологии переработки отходов является изначальное сокращение их объема, что позволит пропорционально уменьшить технико-экономические затраты на их дальнейшую переработку. На кафедре обогащения полезных ископаемых и охраны окружающей среды ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» были проведены опытно-промышленные испытания по вымораживанию коллоидных осадков шлам-лигнина в естественных условиях (Приложение Г, Д, Е). После замораживания и оттаивания осадок обезвоживается

механическим путем без применения дополнительных реагентов. При этом специфика обезвоживания осадка при замораживании заключается в том, что в результате разделения шлама на жидкую и твердую фазы в первую очередь замерзает вода, располагающаяся на поверхности площадки. Замерзание же основной части твердых частиц происходит значительно позднее, что способствует максимальному уплотнению взвеси. Коллоидный осадок шлам-лигнина отбирался совместно с АО «Иркутскгеофизика» и лабораторией экологического мониторинга природных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» № РОСС RU.0001.518897 в ноябре 2017 г. из карт-накопителей № 2, 4–6, 8–10 Солзанской промплощадки общим объемом 2 м³ и складировался в пластиковые бочки-канистры (40 штук, объемом 50 литров), которые помещались на улицу, на территорию площадки Технопарка ФГБОУ ВО «ИРНИТУ». В период опытно-промышленных испытаний с ноября 2017 г. по февраль 2018 г. диапазон температур изменялся от плюс 9 до минус 27 °С, а количество дней с температурой меньше минус 15 °С составило 26.

После окончания этапа опытно-промышленных испытаний по вымораживанию, осадок подвергался оттаиванию и дальнейшему исследованию, в ходе которого было установлено, что после вымораживания коллоидного осадка шлам-лигнина меняется его структура и образуется три фракции: деминерализованная вода в виде льда – до 25 %, которая по своему составу близка к пресной воде; минерализованная вода – до 15 %; деструктурированный коллоидный осадок – до 60 %. При этом общий объем осадка сокращается до 40 %. Также была проведена статистическая обработка полученных данных (Приложение Ж).

Таким образом, технология комплексной переработки отходов карт-накопителей ОАО «БЦБК» состоит из двух основных этапов работ. Первый этап работ выполняется в холодный период времени года и был направлен на создание условий протекания процессов естественного вымораживания коллоидных осадков, который заключается в удалении с поверхности карт-накопителей снежного покрова, препятствующего промерзанию осадка с применением турбин машин типа «АИСТ-5ТМ», и образовавшегося льда (вывозка в отстойники КОС

ОАО «БЦБК») с применением гусеничной техники типа Bobcat и ледорубных установок (рисунок 39). Второй этап работ (рисунок 40, стр. 107) реализуется в теплое время года и заключается в непосредственной переработке отходов в зависимости от их морфологических и физико-химических свойств и состава.

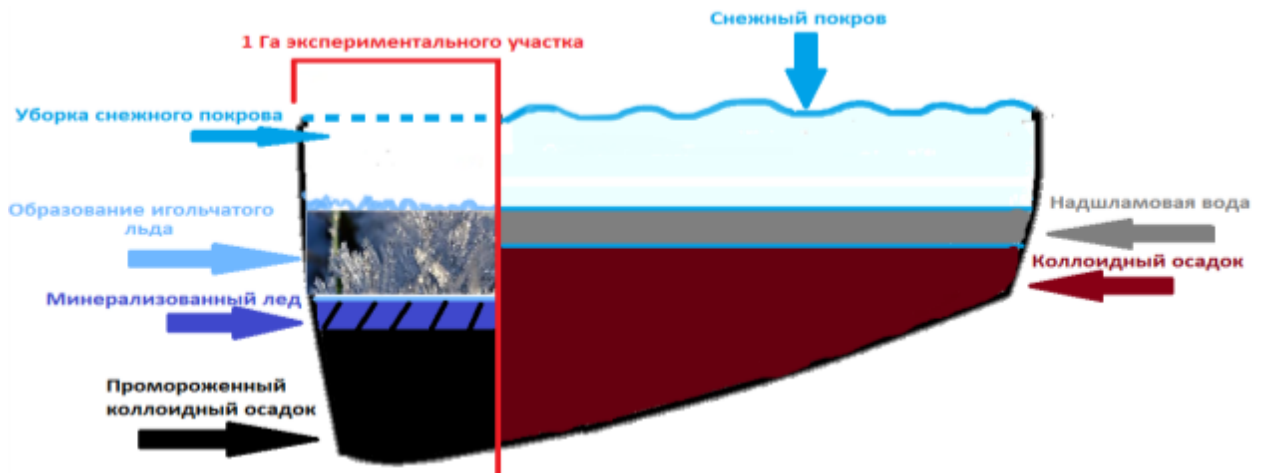


Рисунок 39 – Схема вымораживания коллоидного осадка ОАО «БЦБК»
в холодное время года

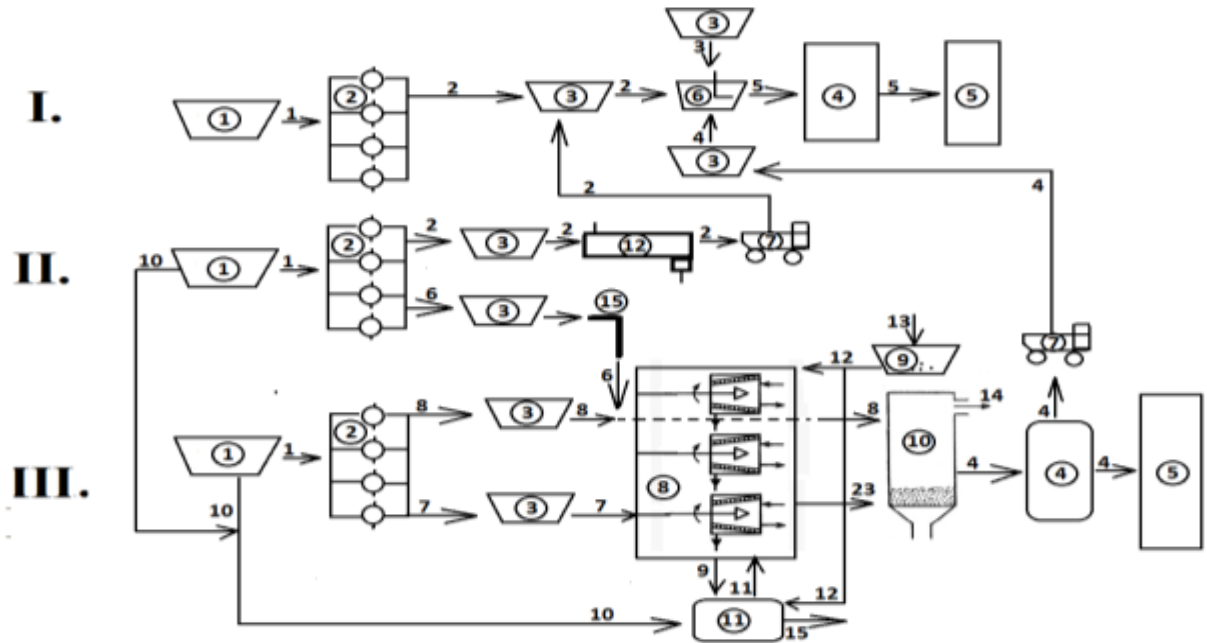
Технология рекуперации зол ТЭЦ ОАО «БЦБК» (карты № 13, 14) и зол от сжигания коллоидных осадков шлам-лигнина с получением сырьевой смеси для изготовления цемента М-400 представлена на рисунке 40 (I) и состоит из следующих основных этапов. Золой ТЭЦ ОАО «БЦБК» с карт-накопителей № 13, 14 (1) с применением насосов (2) (типа НПК-60) перекачиваются в бункер-накопитель (3) (технологический поток 2), откуда перемещаются в емкость (6) (типа ЕВ.П –50,0) для приготовления сырьевой смеси цемента М-400. Туда же подается зола от сжигания коллоидных осадков шлам-лигнина (технологический поток 4) и дополнительный компонент (технологический поток 3), которые используются для приготовления сырьевой смеси цемента М-400. Приготовленная сырьевая смесь (технологический поток 5) транспортируется в бункер для хранения и фасовки готового сырья (4), а затем доставляется потребителю (5) (АО «Ангарскцемент», ООО «ТимлюйЦемент»). Технология (I) основана на использовании зол ТЭЦ ОАО «БЦБК» и зол от сжигания коллоидных

осадков шлам-лигнина в качестве компонентов для приготовления сырьевой смеси для изготовления цемента М-400.

Технология рекуперации зол ТЭЦ ОАО «БЦБК» и коллоидных осадков шлам-лигнина (карты № 1, 4–6) с получением сырьевой смеси для изготовления цемента М-400 представлена на рисунке 40 (II). Так как верхний слой карт-накопителей № 1, 4–6 ① представлен золой ТЭЦ, а нижний слой коллоидными осадками шлам-лигнина, то их переработка происходит в два последовательных этапа. Первый этап заключается в том, что верхний слой карт-накопителей, состоящий из зол ТЭЦ, перекачивается с применением насосов ② (типа НПК-60) в бункер-накопитель ③ (технологический поток 2) и затем, с применением ленточного питателя ⑫ (типа ПЛ-650), зола отгружается в грузовой автотранспорт ⑦ и перевозится в бункер-накопитель ③ для дальнейшей переработки золы по технологии (рисунок 40, I). Второй этап заключается в том, что вымороженный коллоидный осадок шлам-лигнина с влажностью менее 80 % перекачивается с применением насосов ② (типа ПШН-5000) в бункер-накопитель ③ (технологический поток 6) и далее транспортируется по сети трубопроводов ⑮ для дальнейшей переработки по технологии (рисунок 40, III). Надшламовая вода, образовавшаяся после вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина, сбрасывается через дренажные колодцы в первичный отстойник КОС ОАО «БЦБК» ⑪ (технологический поток 10) для дальнейшей доочистки модифицированным флокулянт (технологический поток 12) и сбрасывается в озеро Байкал (технологический поток 5). Технология заключается в разделении отходов данных карт на две составляющие – золы ТЭЦ ОАО «БЦБК» и коллоидные осадки шлам-лигнина.

Технология рекуперации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из коллоидных осадков шлам-лигнина карт № 2, 3, 8–10 представлена на рисунке 40 (III). После вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина образовавшаяся надшламовая вода сбрасывается через дренажные колодцы в первичный отстойник КОС ОАО «БЦБК» ⑪ (технологический поток 10) для дальнейшей доочистки модифицированным

флокулянт (технологический поток 12) и сбрасывается в озеро Байкал (технологический поток 15). Вымороженные коллоидные осадки шлам-лигнина карт-накопителей № 2, 3, 7–10 ① с влажностью менее 80 % с применением насосов ② (типа ПШН-5000) перекачиваются в бункер-накопитель ③ (технологический поток 8) и затем подаются в печь кипящего слоя ⑩ «Vabcock Hitachi KK». Вымороженные коллоидные осадки шлам-лигнина карт-накопителей № 2, 3, 7–10 ① с влажностью более 80 % с применением насосов ② (типа ПШН-5000) перекачиваются в бункер-накопитель ③ (технологический поток 7) и затем подаются в центрифуги ⑧, где с добавлением модифицированного флокулянта (технологический поток 12) происходит их обезвоживание до влажности менее 80 %. Образовавшийся фугат сбрасывается в первичный отстойник КОС ОАО «БЦБК» ⑪ (технологический поток 9) для дальнейшей доочистки модифицированным флокулянт (технологический поток 12) и сбрасывается в озеро Байкал (технологический поток 15). Осадок, образующийся в первичных отстойниках КОС ОАО «БЦБК» подается на центрифуги Gumboet Vetage ⑧ (технологический поток 11) для дальнейшего обезвоживания. Осадок шлам-лигнина с влажностью менее 80 % подается в печь кипящего слоя ⑩ для последующего сжигания при температуре 900 °С (технологический поток 8). Образовавшиеся газы очищаются до нормативных значений (технологический поток 14), а золы от сжигания шлам-лигнина подаются в бункер для хранения готового сырья ④, откуда с помощью автотранспорта ⑦ переводится в бункер-накопитель ③ зол от сжигания коллоидных осадков шлам-лигнина и используется в технологии (рисунок 40, I) (технологический поток 4). Также зола от сжигания шлам-лигнина, хранящаяся в бункере ④ поставляется потребителям ⑤ (АО «Ангарскцемент», ООО «ТимлюйЦемент») (технологический поток 4). Технология основана на сжигании обезвоженного коллоидного осадка шлам-лигнина с получением золы, которая используется для приготовления сырьевой смеси цемента М-400.



I. Технологический процесс рекуперации зол ТЭС (карты № 13, 14) и зол от сжигания коллоидных осадков шлам-лигнина с получением сырьевой смеси для изготовления цемента М-400; II. Технологический процесс рекуперации зол ТЭС и коллоидных осадков шлам-лигнина (карты № 1, 4–6) с получением сырьевой смеси для изготовления цемента М-400; III. Технологический процесс рекуперации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из коллоидных осадков шлам-лигнина карт № 2, 3, 8–10.

① – карты-накопители ОАО «БЦБК»; ② – насосная станция; ③ – бункер-накопитель; ④ – бункер готового сырья; ⑤ – потребитель; ⑥ – емкость для приготовления сырьевой смеси для получения гидравлического цемента М-400; ⑦ – автотранспорт; ⑧ – центрифуги; ⑨ – емкость для приготовления модифицированного флокулянта; ⑩ – печь кипящего слоя; ⑪ – первичный отстойник КОС ОАО «БЦБК»; ⑫ – ленточный питатель; ⑮ – трубопровод.

1 – отходы карт-накопителей ОАО «БЦБК»; 2 – золы ТЭС; 3 – дополнительные компоненты приготовления сырьевой смеси для получения гидравлического цемента М-400; 4 – зола от сжигания коллоидных осадков шлам-лигнина; 5 – сырьевая смесь для получения гидравлического цемента М-400; 6 – вымороженные в картах-накопителях коллоидные осадки шлам-лигнина; 7 – вымороженные в картах-накопителях коллоидные осадки шлам-лигнина с влажностью более 80 %; 8 – вымороженные в картах-накопителях коллоидные осадки шлам-лигнина с влажностью менее 80 %; 9 – фугат; 10 – надшламовые воды;

11 – осадки с первичных отстойников КОС ОАО «БЦБК», 12 – раствор модифицированного флокулянта; 13 – флокулянт «Zetag-64», пропиленгликоль (марка А, второй сорт); 14 – газовые выбросы на очистку; 15 – сброс очищенных сточных вод в оз. Байкал; 23 – обезвоженные осадки шлам-лигнина с влажностью менее 80 %.

Рисунок 40 – Схема цепи аппаратов технологии переработки коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК»

Таблица 25 – Основные технологические ресурсы для реализации технологии комплексной переработки отходов карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК» (срок реализации 3–4 года)

Наименование материальных средств и ресурсов	Марка	Кол-во, шт.	Технические характеристики	Общая стоимость, тыс. руб.
Погружные шламовые насосы	ПШН 5000	4	Макс. подача – 300 куб. м./час; Масса изделия, не более – 35 кг;	560
Пневмокамерный насос	НПК-60	4	Производительность до 60 т/час. Дальность подачи, до 250 м по горизонтали и 30 м по вертикали.	780
Емкость с перемешивающими устройствами	ЕВ.П-50,0	1	Объем 50 м ³ ; Вес 2500 кг	200
Система приготовления растворов	MixLine 7200-250Mini	1	Производительность – 150 – 300 л/ч; Потребляемая эл. мощность – 1,0 кВт; Концентрация раствора – 0,01-10 % Вес 1750 кг,	1 200
Ленточный питатель	ПЛ-650	2	Производительность 220 м ³ /ч	800
Ветровая машина	АИСТ-5ВМ	1	Производительность при толщине снега 3 см – 3 200 00 м ² /ч; Ширина очистки максимальная – 28 м	3 100
Катер на воздушной подушке	Пиранья 2	1	Мощность двигателя – 50 л. с.; Скорость по льду и снегу до 100 км/ч;	450
Гусеничный бульдозер Cat	C15 ACERT	1	Мощность двигателя – 1 600 об./мин.; Эксплуатационная масса – 38 351 кг	2 600
Ледорезная установка	ЛУ -900	2	Масса установки без бензопил – 50 кг; Размеры Д × Ш × В – 2,7 × 0,95 × 0,7 м; Диапазон температур – от –40 до 0 °С.	1 000
Гусеничный мини-погрузчик ВОВСАТ со скальвателем льда	T190	2	Эксплуатационный вес – 3453 кг; Максимальная скорость передвижения – 11 км/ч.	4 200
Печь кипящего слоя	Babcock Hitachi КК	1	Производительность – 60 т/сутки по а.с.в. (с образованием 3 т/сутки золы)	ОАО «БЦБК»
Центрифуги	Gumboet Vetage	2	Производительность – 40 т/сутки	ОАО «БЦБК»
Мобильный сортировочный комплекс	Урал-Сот – 2	1	Потребляемая электроэнергия 20–25 кВт/час; Объем переработки 600–700 м ³ (за смену 12 часов)	5 000
Первичный отстойник КОС	Радиальный	2	Диаметр – 40 м ²	ОАО «БЦБК»
Грузовой автомобиль	ЗИЛ 130	2	Макс. скорость 90 км/час; Грузоподъемность 4000 кг	1 000
Затраты на рабочий персонал		20	Заработная плата – 35 000 руб./мес.	33 600
Флокулянт	Zetag-7664	3000 кг.	Высококатионный, ММ – 5-10 млн. а.е.м.	600
Пропиленгликоль	Марка А, второй сорт	600 кг.	Прозрачная вязкая жидкость	84
Всего:				55 174

В главе также даны предложения по благоустройству рекультивированных земель Бабхинской и Солзанской промышленных площадок общей площадью более 145 га. Руководствуясь перечнем видов деятельности, запрещенных в центральной экологической зоне Байкальской природной территории [125], высвободившиеся объемы и площади карт-накопителей могут быть использованы для реализации проектов, имеющих различную рекреационно-спортивную (плавательные бассейны, теннисные корты, роллердром и др.) и рыбохозяйственную направленность. Например, в качестве бассейнов для разведения промысловых видов рыб, а также в качестве тепличного хозяйства (рисунок 41). Также возможно произвести разборку строительных сооружений ОАО «БЦБК», которые являются дополнительным источником нагрузки на окружающую среду промплощадки ОАО «БЦБК» и утилизировать их в освободившихся картах-накопителях.

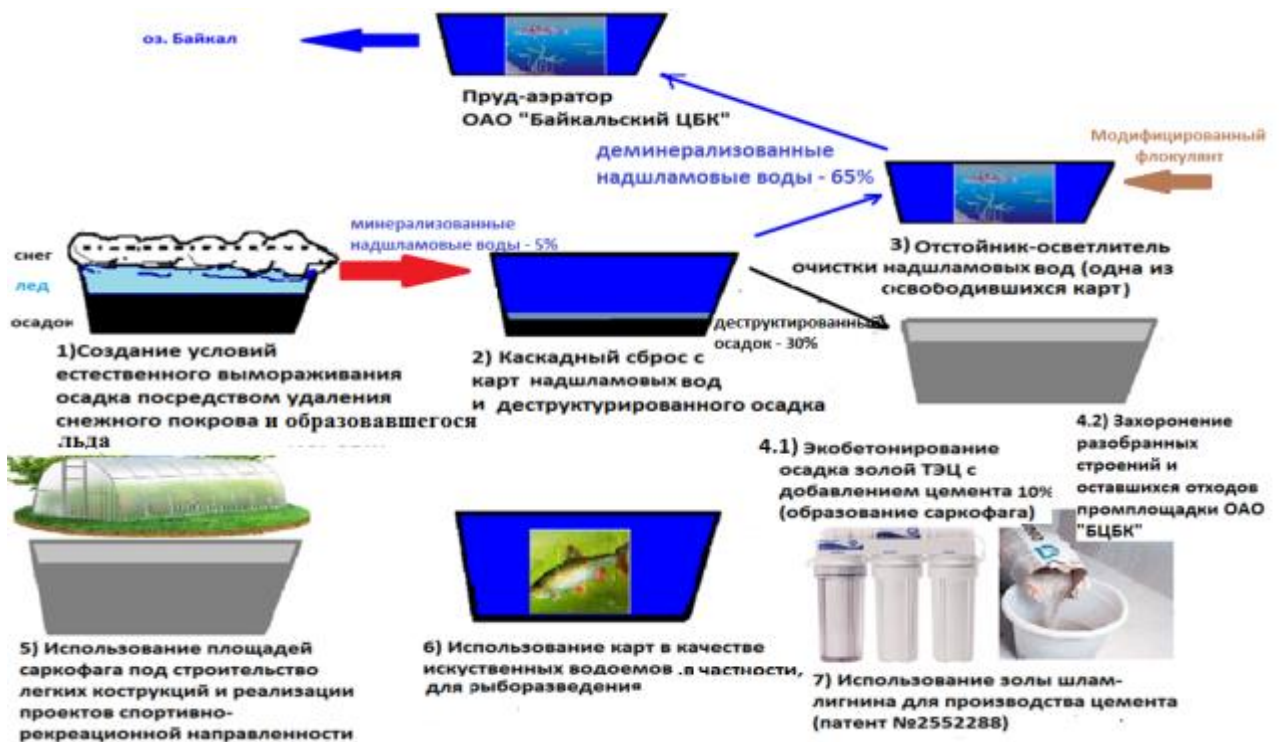


Рисунок 41 – Принципиальная схема рекуперации осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК»

Разработанная и обоснованная в диссертационной работе экологически-безопасная технология утилизации накопленных коллоидных осадков ОАО «БЦБК»

может быть применена к аналогичным осадкам, которые образуются при химической и биологической очистке сточных вод на предприятиях ЦБП, в том числе на ОАО «Селенгинский ЦКК» (Республика Бурятия). К настоящему времени карты-накопители осадка шлам-лигнина ОАО «СЦКК» заполнены на 70–90 % и, в ближайшем будущем, остро встанет вопрос о их переработке [106]. Решение той же проблемы возможно и на предприятиях ОАО «Группа «Илим» (г. Усть-Илимск) и ОАО «Братский ЛПК» (г. Братск), на картах-накопителях которых в настоящее время складировано более 20 млн. м³ коллоидного осадка после БОС.

Таким образом, предложенная технологическая схема позволит не только сократить технико-экономические затраты, но и повысить экологическую безопасность проекта, а также предупредить экологически-социальную катастрофу (Приложение И, К).

6.2. Расчет эколого-экономического эффекта ликвидации накопленного ущерба прошлых лет карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК»

Расчет эколого-экономического эффекта при ликвидации накопленного ущерба прошлых лет карт-накопителей ОАО «БЦБК» был выполнен по методике определения предотвращенного экологического ущерба [126]. Данная методика предназначена для получения укрупненной эколого-экономической оценки ущерба, предотвращаемого в результате осуществления различных природоохранных мероприятий. Основными факторами, влияющими на величину предотвращенного экологического ущерба при утилизации коллоидных осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК», являются следующие:

- объемы использованных, обезвреженных отходов производства и потребления, а также снижение объемов размещенных отходов в результате их вовлечения в хозяйственную деятельность от объектов, контролируемых природоохранными органами;
- уменьшение загрязненности земель химическими веществами;
- уменьшение площадей деградированных земель.

Оценка величины предотвращенного ущерба от деградации почв и земель в результате осуществления природоохранных мероприятий проводится по формуле (19)

$$Y_{np.d} = H_c \cdot S \cdot K_3 \cdot K_n, \quad (19)$$

где $Y_{np.d}$ – величина предотвращенного в результате природоохранного мероприятия ущерба от деградации почв и земель на рассматриваемой территории за отчетный период времени, тыс. руб/год;

H_c – норматив стоимости земель, тыс. руб./га (определяется по таблице 1, Приложение 3 «Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба», далее – «Временная методика»);

S – площадь почв и земель, сохраненная от деградации за отчетный период времени в результате проведенных природоохранных мероприятий, га;

K_3 – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории, б/р (определяется по таблице 2, Приложение 3 «Временная методика»);

K_n – коэффициент для особо охраняемых территорий (определяется по таблице 3, Приложение 3 «Временная методика»).

Из таблицы 1 Приложения 3 находим, что норматив стоимости освоения новых земель H_c для Иркутской области составляет 188 тыс. руб/га. Площадь составляет 169 га.

K_3 для почв и земель Иркутской области равен 1,1.

$K_n = 1$ (Приложение 3, таблица 3).

$Y_{np.d} = 188 \cdot 169 \cdot 1,1 \cdot 1 = 34\,949$ тыс. руб.

Переведем в цены 2017 г. = 289 604 тыс. руб. = 0,29 млрд. руб.

Оценка величины предотвращенного в результате природоохранного мероприятия ущерба от загрязнения земель химическими веществами Упрх.з проводится по следующей формуле (20)

$$\text{Упрх.з} = \sum(H_c \cdot S_i \cdot K_3 \cdot K_n) \cdot K_{xn}, \quad (20)$$

где $Упрх.з$ – оценка величины предотвращенного ущерба от загрязнения земель i -м загрязняющим веществом ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) за отчетный период времени, тыс. руб./год;

S_i – площадь земель, которую удалось предотвратить от загрязнения химическим веществом i -го вида в отчетном году, га;

K_{xn} – повышающий коэффициент за предотвращение (ликвидацию) загрязнения земель несколькими (n) химическими веществами:

$$K_{xn} = 1 + 0,2 (n-1) \text{ при } n \leq 10$$

$$K_{xn} = 3 \text{ при } n > 10$$

На территории промплощадки ОАО «БЦБК» обнаружено 11 приоритетных загрязняющих веществ: лигносульфонаты, бенз(а)пирен, адсорбированный органический хлор, фенолы, формальдегид, сера общая, ванадий, мышьяк, фосфаты, ртуть, хлорфенолы.

$$Упрх.з. = 104848 \text{ тыс. руб.}$$

Ущерб в ценах 2017 г. составит: $Упрх.з. = 86\,8820 \text{ тыс. руб.} = 0,87 \text{ млрд. руб.}$

Оценка величины предотвращенного экологического ущерба окружающей природной среде в результате недопущения к размещению 1 т, либо ликвидации размещенных ранее отходов i -го класса опасности в результате осуществления природоохранной деятельности $Упр.о$ определяется по формуле (21)

$$Упр. о = У_{удг} * \sum(M_i * K_i) \quad (21)$$

где $У_{пр.о}$ – предотвращенный экологический ущерб в результате недопущения к размещению 1 т отходов i -го класса опасности за счет их использования, обезвреживания либо передачи другим предприятиям (субъектам РФ, государствам) для последующего использования, обезвреживания, тыс. руб.;

$У_{удг}$ – показатель удельного ущерба окружающей природной среде в результате размещения 1 т отходов IV класса опасности ($У_{удг} = 134 \text{ руб./т}$);

M_i – объем отходов i -го класса опасности (предприятия, производства), не допущенных к размещению (использованных, обезвреженных либо переданных другим предприятиям, субъектам РФ, государством), т (таблица 32);

K_i – коэффициент, учитывающий класс опасности i -го химического вещества, не допущенного (предотвращенного) к попаданию на почву, либо ликвидированного имеющегося загрязнения в результате осуществления соответствующего направления природоохранной деятельности.

$Упр.о = 134 \cdot (7\,496\,000 \cdot 2) = 2\,008\,928$ тыс. руб. (в ценах 1999 г.).
Переведем в цены 2017 г. $Упр.о = 16\,646\,928$ тыс. руб. = 16,6 млрд. руб.

Таким образом, общий предотвращенный экологический ущерб составит 17,8 млрд. руб.

Также в качестве источников окупаемости экологически-безопасной технологии утилизации коллоидных осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК» могут являться:

– дополнительная прибыль за счет полезного использования рекультивированных земель (например спортивно-рекреационная или сельскохозяйственная деятельность);

– реализация золы сжигания шлам-лигнина в качестве компонента для получения строительных материалов при создании условий для сжигания коллоидного осадка шлам-лигнина.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что с 2012 по 2017 гг. концентрации загрязняющих веществ в почве Солзанской промплощадки достигли своих максимальных значений и, по оценке суммарного показателя загрязнения почв Z , почва относится к умеренно-опасной категории.

2. Впервые проведена систематизация накопленных коллоидных осадков шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «БЦБК», основанная на их морфологическом и элементном составе, позволяющая определить технологический процесс их переработки, основанный на принципах наилучших доступных технологий.

3. Установлено, что в процессе технологического цикла «замораживание–оттаивание» коллоидных осадков шлам-лигнина образуется деминерализованная вода – до 25 %, которая по своему составу близка к пресной воде; минерализованная вода – до 15 % и деструктурированный коллоидный осадок – до 60 %. Также происходят изменения аморфной структуры гидроксида алюминия, сопровождающиеся переходом гиббсита в диаспор и выделением коллоидно-связанной влаги и сорбированных лигнинных веществ в жидкую фазу.

4. Установлено, что золы, образующиеся при сжигании осадка шлам-лигнина, на 75 % состоят из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и могут применяться в качестве алюмосиликатного компонента для получения гидравлического коррозиестойкого цемента М-400 (патент № 2552288).

5. Использование модифицированного полиакриламидного флокулянта «Zetag-7664» для очистки минерализованных надшламовых вод карт-накопителей ОАО «БЦБК» позволит исключить образование вторичных загрязнений минеральными компонентами.

6. Разработана технология переработки осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК», базирующаяся на создании условий процессов их естественного вымораживания, которая позволит не только сократить технико-экономические затраты, но и повысить экологическую безопасность с ожидаемым

экологическим эффектом от ликвидации накопленных отходов прошлых лет, равным 17,7 млрд руб. Разработанная экологически безопасная технология может быть реализована при переработке аналогичных коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «Селенгинский ЦКК» (Республика Бурятия).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Российская Федерация. Указы. О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года: [указ: утвержден президентом РФ 19 апр. 2017 г. N 176]. – М.: Собрание законодательства Российской Федерации. 2017. - N 17, ст. 2546.
2. Российская Федерация. Законы. Об охране окружающей среды: [федер. закон: принят Гос.Думой 10 янв. 2002 г.: по состоянию на 31 дек. 2017 г. N 7] – М.: Собрание законодательства Российской Федерации. 2002. - N 2, ст. 133.
3. ИТС 1-2015 Информационно - технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона. – М. : Росстандарт, 2015 г. – 261 с.
4. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2016 г. – Иркутск: Изд-во: ООО «Мегапринт», 2017 г. – 274 с.
5. Лемешевская, Е.П. Основы физиологии труда. Влияние особенностей трудовой деятельности на организм человека: учебное пособие / Е.П. Лемешевская, Г.В. Куренкова, Е.В. Жукова - Иркутск: Изд.-во: ИГМУ, 2016. – 28 с.
6. Богданов, А.В. Развитие научных и практических основ технологий комплексной переработки осадков карт-шламонакопителей / А.В. Богданов, К.В. Федотов, О.Л. Качор – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009. – 203 с.
7. Иванов, Ю.С. Производство сульфатной целлюлозы: учеб. Пособие / Ю.С. Иванов – СПб: Изд-во: СПбГТУРП, 2010. – 77 с.
8. Симикова, А.А. Применение лигнина в производстве древесно-полимерных композитов / А.А. Симикова, И.Н. Чельшева, Н.П. Плотников // Вестник КрасГАУ. – 2013. - № 1. - С. 162-169.
9. Тунцев, Д.В. Биопластики на основе лигнина / Д.В. Тунцев, И.Н. Ковернинский, Ф.М. Филиппова, Р.Г. Хисматов, М.Р. Хайруллина, И.Ф. Гараева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. - Т.17. - С. 192-194.

10. Тимофеева, С.С. Вермикомпостирование технических отходов и их биологическая активность / С.С. Тимофеева [и др.] // Экологическая безопасность Восточно-Сибирского региона: материалы докл. всерос. науч.-практ. конф. – Иркутск, 2003. – С. 17-21.

11. Пат. Российская Федерация 2087514. Комбинированный гуматсодержащий реагент для буровых растворов / З.А. Литяева, С.Н.Гаврилов, В.В. Глазырин, С.В.Семилетко, Г.П. Тихонов // Заявитель и патентообладатель: Литяева Зоя Алексеевна. Заявка №92010366/03 от 07.12.1992. Опубликовано 20.08.1997.

12. Прончин, К.В. Буровые растворы на основе крупнотоннажного отхода целлюлозного производства / К.В. Прончин, С.А. Щербин // Вестник ангарской государственной технической академии. - 2008. - № 1 (том 2) – С.21-23.

13. Чернышева, Е.А. Технология и аппаратурное оформление получения серосодержащих сорбентов на основе лигнина / Е.А. Чернышева, В.С. Наханович, А.А. Зайцева, Н.В. Руссавская // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2016. - №1. - С. 76-80.

14. Лайнер, Ю.А. Перспективы комплексной переработки алюминийсодержащих отходов с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов / Ю.А. Лайнер, Г.А. Мильков, А.С. Тужилин // Экология и промышленность России. - 2013. - №4. - С. 10—15.

15. Aro T., Fatehi P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. Chem-SusChem. 2017. Vol. 10, Iss. 9, pp. 1861—1877.

16. Мешенгиссер, Ю.М. Использование нового метода обезвоживания осадков сточных вод / Ю.М. Мешенгиссер, Ю.В. Колесник, Д.Б. Зинченко, Ф.А. Дайнеко, А.В. Ганин // Водоснабжение и санитарная техника. - 2009. - № 4. - С.55-59.

17. А.С. SU № 1710518 А 1 С 02 F 1/469 Устройство для обезвоживания отходов лесохимических производств / В.А. Бабкин, Е.Н. Сердобольский, О.Е. Голубкин и В.Н. Ермаков. Опубл. 07.02.92. Бюл. № 5.

18. Бейм, А.М. Новый вид комплексных отходов: шлам-лигнин – эколого-химическая характеристика / А.М. Бейм, С.И. Грошева: Материалы межд. симпозиума по твердым отходам. Италия, 1991. – С. 86-89.

19. Бейм, А.М. Рекомендации по использованию шлам-лигнина в агропромышленном производстве / А.М. Бейм, Е.И. Грошева // Биотехнологии вторичных органических субстратов: сб. науч. ст. – Улан-Удэ, 1990. – С. 31-35.

20. Русецкая, Г.Д. Исследование процессов уплотнения и обезвоживания осадков с применением реагентов собирателей и отходов производства ЦБП в лабораторных условиях./ Отчет о НИР № 01821027708, Иркутск. – 1986. – 103 с.

21. Русецкая, Г.Д. Системный анализ схемы очистки сточных вод и уплотнения осадка коллоидного типа при безотходной технологии их переработки / Г.Д. Русецкая, А.В. Богданов // Рациональное природопользование: материалы межд. конф. (Цахкадзор, май 1988 г.). – Цахкадзор, 1988. – С. 50-53.

22. Грушко, Я.М. Сточные воды сульфатных предприятий и охрана водоемов от загрязнения / Я.М. Грушко, О.М. Кожова. – М.: Лесная промышленность. – 1978. – 200 с.

23. Российская Федерация. Постановления. О некоторых вопросах деятельности Бюро наилучших доступных технологий: [постановление: утверждено правительством РФ 28 дек. 2016 г. N 1508] – М.: Собрание законодательства Российской Федерации. 2017. - N 2, ст. 340.

24. Российская Федерация. Постановления. О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям: [постановление: утверждено правительством РФ 23 дек. 2014 г. N 1458] – М.: Собрание законодательства Российской Федерации. 2015. - N 1 (часть II), ст. 253.

25. ГОСТ Р 53692-2009 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Этапы технологического цикла отходов. – Введ. 2011-01-01. - М.: Стандартинформ, 2011. - 15 с.

26. Ермеев, А.М. Обезвоживание нефтешлама методом воздействия низких температур / А.М. Ермеев, А.А. Елпидинский // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - №10. - Т. 16. - С. 266-268.

27. Пат. Российская Федерация 2021976. Способ обработки гидрооксидных осадков / Л.И. Высоцкий, Г.А. Илясов // Заявитель и патентообладатель: Высоцкий Лев Ильич. Заявка № 4913017/26 от 03.01.1991. Опубликовано 30.10.1994.

28. Пат. Российская Федерация 2393122. Способ круглогодичного обезвоживания осадков муниципальных сточных вод на иловых площадках / Н.А. Иванов, А.Н. Иванов // Заявитель и патентообладатель: Иванов Николай Александрович. Заявка № 2008146565/15 от 25.11.2008. Опубликовано 27.06.2010.

29. Зелинская, Е.В. Теоретические аспекты использования гидроминерального сырья / Е.В. Зелинская, Е.Ю. Воронина – М.: Издательство РАЕ, 2009. – 118 с.

30. Касымбеков, Б.А. Фракционная кристаллизация / Б.А.Касымбеков. - М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2002. - 158 с.

31. Малин, Д.У. Кристаллизация / Д.У.Маллин. - М.: Metallurgy, 1965. - 342 с.

32. Нывлт, Я. Кристаллизация из растворов в химической промышленности /Я. Нывлт. - М.: Химия, 1974. - 150 с.

33. Пап, Л. Концентрирование вымораживанием. / Л. Пап. - М.: Лёгкая промышленность, 1982. - 96 с.

34. Колодин, М.В. Опреснение воды вымораживанием. / М.В.Колодин. - Ахшбад: Ылым, 1977. - 244 с.

35. Матусевич, Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. / Л.Н.Матусевич. - М.: Химия, 1975. - 352 с.

36. Хамский, Е.В. Кристаллизация из растворов. / Е.В.Хамский. - Л.: Наука, 1967. - 150 с.
37. Хамский, Е.В. Кристаллизация в химической промышленности / Е.В.Хамский. - М.: Химия, 1979. - 344 с.
38. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Часть I - СПб: "Мир и Семья", 2004 - 848 с.
39. Богданов, А.В. Исследование физико-химических свойств осадков шлам-лигнина ОАО «Байкальский ЦБК» при вымораживании / А.В. Богданов, О.Л. Качор, А.С. Шатрова // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2015. - № 8 (103). - С. 99-107.
40. Атлас по медицинской микробиологии, вирусологии и иммунологии / Под ред. А.А. Воробьева, А.С. Быкова. — М.: Медицинское информационное агентство, 2003. — С. 76.
41. Государственный доклад о состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2004 году – Москва, ФГУП “ВостСибНИИГГиМС”, 2005 г. – 274 с.
42. Государственный доклад о состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2015 году - Иркутск: ИНЦХТ, 2016. – 372 с.
43. Эколого-химическая оценка влияния дренажа сточных вод с промплощадки ОАО Байкальского ЦБК на шельфовую зону оз. Байкал: отчет о НИР / Институт экологической токсикологии; рук. А.М. Бейм, 1995. – 82 с.
44. Бабурин, В.Л. Селевой риск в Прибайкалье и Забайкалье / В.Л. Бабурин, С.В. Бадина, С.А. Сократов и др. // Селевые потоки: катастрофы, риск, прогноз, защита: Материалы IV Международной конференции (Россия, г. Иркутск – пос. Аршан (Республика Бурятия), 6-10 сентября 2016 г.) — Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2016. — 326 с.
45. Шламовые отходы БЦБК могут попасть в Байкал из-за схода селевых потоков с Хамар-Дабана [электронный ресурс]: Информационное агентство Байкал Инфо. – Режим доступа <http://baikal-info.ru/shlamovye-othody-bcbk-mogut-popast-v-baykal-iz-za-shoda-selevykh-potokov-s-hamar-dabana>.

46. Федотов, К.В. Рекуперация осадков карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК» / К.В. Федотов, А.В. Богданов, А.С. Шатрова // Целлюлоза. Бумага. Картон. - 2013. - № 10. - С. 60-63.

47. Исследование карт-осадконакопителей Байкальского ЦБК: отчет о НИР / ВНИИБУМПРОМ. – 1968. – 34 с. – № ГР 765.

48. Леонов, С.Б. Обезвоживание осадка карт-шламонакопителей Байкальского ЦБК / С.Б. Леонов, А.В. Богданов, А.П. Миронов // Обогащение руд: сб. науч. тр. – Иркутск, 1999. - С. 76-80.

49. ГОСТ 28168-89. Почвы. Отбор проб. – Введ. 1990-04-01. - М.: Стандартиформ, 1989. – 7 с.

50. ГОСТ Р 56226-2014. Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Методы отбора и подготовки проб. – Введ. 2016-01-01. - М.: Стандартиформ, 2015. – 11 с.

51. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02 Методика выполнения измерений валового содержания меди, кадмия, цинка, свинца, никеля и марганца в почвах, донных отложениях и осадках сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. – Введ. 2002-08-02. – М.: ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России, 2002. – 21 с.

52. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. – Введ. 1998-06-25. – М.: Центр Исследования и Контроля Воды, 1998. – 30 с.

53. М-02-902-157-10 Почвы. Определение валового содержания элементов в почвах (грунте) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра ICP-AES-9000. – Введ. 2010-01-01. – Санкт-Петербург. ООО «Аналит Продактс», 2010. – 31 с.

54. ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах

природных, питьевых и очищенных сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза "Капель". – Введ. 1999-01-01. - М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1999. – 44 с.

55. ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций катионов калия, натрия, лития, магния, кальция, аммония, стронция, бария в пробах питьевых, природных, сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель». – Введ. 2000-01-01. - М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 2000. – 36 с.

56. ПНД Ф 16.1:2.21-98 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости Флюорат-02 . – Введ. 2003-03-18. – М.: ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России, 1998. – 24 с.

57. ПНД Ф 16.1:2.3:3.44-05 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли летучих фенолов в пробах почв, осадках сточных вод и отходов фотометрическим методом после отгонки с водяным паром. – Введ. 2005-07-24. – М.: ФГУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2005. - 17 с.

58. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – Введ. 2005-07-24. – М.: ФГУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2009. -23 с.

59. ПНД Ф 14.1:2.216-06. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых

(лигносульфоновых) кислот и их солей в поверхностных природных и сточных водах фотометрическим методом. – Введ. 2011-03-23. - М.: ФГУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2006. – 16 с.

60. Богданов, А.В. Мониторинг и рекультивация земель, нарушенных в результате деятельности ОАО «Байкальский ЦБК» / А.С. Шатрова, А.В. Богданов // Почвы холодных областей: генезис, география, экология (к 100-летию со дня рождения профессора О.В. Макеева): материалы науч. конф. с междунар. участием 2015 г. – Улан-Удэ, 2015. – С. 88–90.

61. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.7.2041-06, ГН 2.1.7.2042-06: Сборник. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006

62. ГН 2.1.7.2042-06 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 11 с.

63. Гребенщикова, В.И. Геохимия окружающей среды Прибайкалья, Байкальский геоэкологический полигон / В.И. Гребенщикова, Э.Е. Лустенберг, Н. А. Китаев [и др]. - Новосибирск, Изд-во «ГЕО», 2008 г. – 235 с.

64. МУ 2.1.7.730-99 Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. - М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999. – 40 с.

65. Оценка влияния факторов среды обитания на здоровье населения Иркутской области. Информационно-аналитический бюллетень за 2014 год. – Иркутск, 2015. – 50 с.

66. Чеснокова, С.М. Биологические методы оценки качества объектов окружающей среды. Часть 2. Методы биотестирования / С.М. Чеснокова - Владимир, Изд.-во ВлГУ, 2008. – 92 с.

67. Маячкина, Н.В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки / Н.В. Маячкина, М.В. Чугунова // Вестник

Нижегородского университета им. Н.Н. Лобачевского серия Биология. 2009. - № 1. - С. 84-93.

68. Sheppard, S.C., Evenden, W.G., Abboud, S.A. A plant Life-Cycle Bioassay for contaminated soil, with comparison to other bioassays: mercury and zinc. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 25, - pp. 27-35.

69. ГОСТ Р ИСО 22030-2009 Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. – Введ. 2011-01-01. - М.: Стандартиформ, 2010. – 20 с.

70. ГОСТ 26423-85 Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. – Введ. 1986-01-01.- М.: Стандартиформ, 2011. – 6 с.

71. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-2004 Токсикологические методы анализа. Методика определения токсичности питьевых, природных и сточных вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов производства и потребления по изменению оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijerinck). - М.: ФГУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2012. - 43 с.

72. ПНД Ф Т 14.1:2:4.12-06 Токсикологические методы анализа. Методика определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по смертности дафний (*Daphnia magna* Straus). - М.: ФГУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2011. - 45 с.

73. Методика НСАМ № 450–С Определение микроколичеств бериллия, таллия, свинца, висмута, кадмия, меди, марганца, кобальта, никеля, хрома атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией пробы в природных объектах. – М.: ФГУП «ВИМС», 2006. – 34 с.

74. Федорова, Е.В. Биоаккумуляция металлов растительностью в пределах малого аэротехногенного загрязненного водосбора / Е.В. Федорова, Г.Я. Одинцева // Экология. - 2005. - № 1. - С. 26-31.

75. Ильин, В.Б. Элементный химический состав растений / В.Б. Ильин. - Новосибирск: Наука, 1985. - 129 с.

76. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.58-08 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли влаги в твердых и жидких отходах производства и потребления, почвах, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом. - М.: ФГУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2008. - 10 с.

77. ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества. – Введ. 1993-07-01. - М.: Изд-во стандартов, 1992. – 8 с.

78. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.29-02 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли золы в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом. – М.: ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России, 1998. – 10 с.

79. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.33-02 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений значения водородного показателя (рН) твердых и жидких отходов производства и потребления, осадков, шламов, активного ила, донных отложений потенциометрическим методом. - М.: ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России, 2002. – 12 с.

80. ГОСТ 27784-88 Почвы. Метод определения зольности торфяных и оторфованных горизонтов почв. – Введ. 1989-01-01. - М.: Изд-во стандартов, 1988. – 6 с.

81. ГОСТ Р 54263-2010 Процессы производства целлюлозно-бумажной промышленности. Метод определения содержания адсорбируемых галогенорганических соединений (АОХ) в природных и сточных водах предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. – Введ. 2011-03-01. - М.: Стандартиформ, 2011. – 15 с.

82. ПНД Ф 14.1:2:4.71-96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих

галогенорганических соединений в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии. - М.: ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России, 1996. – 26 с.

83. НДП 30.5.127-14 Методика определения фенолов и хлорфенолов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом хромато-масс-спектрометрии (экстракция с диэтиловым эфиром, упаривание и хромато-масс-спектрометрия). - М.: ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России, 2014. - 29 с.

84. Российская Федерация. Приказы. Об утверждении нормативов предельно допустимых воздействий на уникальную экологическую систему озера Байкал и перечня вредных веществ, в том числе веществ, относящихся к категориям особо опасных, высокоопасных, опасных и умеренно опасных для уникальной экологической системы озера Байкал: [приказ: утвержден Мин. Природы РФ 05 мар. 2010 г. N 63] – М.: Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти, 2010. – N. 26. – 9 с.

85. ГОСТ Р 55827-2013 Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Руководство по экологически ориентированному управлению отходами. – Введ. 2015-01-01. - М.: Стандартинформ, 2014. – 24 с.

86. Смолин, А.С. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов / А.С. Смолин, Р.О. Шабиев, П.О. Яккола // Химия Растительного Сырья. - 2009. - № 1. - С. 177-184.

87. Соколов, В.В. Лабораторные работы по коллоидной химии: учеб. пособие / В.В. Соколов, А.А. Липин, Т.А. Суставова - СПб.: Изд.-во ВШТЭ СПбГУПТД, 2016. – 46 с.

88. Чукин, Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г.Д. Чукин – М.: Типография Паладин, 2010. – 288с.

89. Танашев, Ю.Ю. Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе /

Ю.Ю. Танашев, Э.М. Мороз, Л.А. Исупова, С.А. Иванова [и др]. // Кинетика и катализ. - 2007. - №1. - С. 161-170.

90. Огородова, Л.П. Термохимическое изучение полиморфных модификаций $Al(OH)_3$ - гиббсита инордстрандита / Л.П. Огородова, И.А. Киселева, Е.Л. Соколова, М.Ф. Вигасина, Ю.К.Кабалов // Геохимия. – 2011. - № 1. - С. 98-102.

91. Панасюк, Г.П. Превращение гидраргиллит \rightarrow бемит / Г.П. Панасюк, В.Н. Белан, И.Л. Ворошилов, И.В. Козерожец // Неорганические материалы. - 2010. - Т. 46. - № 7. - С. 831-837.

92. Панасюк, Г.П. Следование процесса перехода гидраргиллита и γ -оксида алюминия в бемит в различных гидротермальных средах / Г.П. Панасюк, В.Н. Белан, И.Л. Ворошилов, И.В. Козерожец [и др.] // Химическая технология. - 2012. - Т. 13. - № 6. - С. 321-328.

93. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии: учебник для вузов / А.Г. Бетехтин. – М.: Госгеолиздат, 1956. – 46 с.

94. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ - изд. 2, доп. и перераб. / Л.М. Ковба, В.К. Трунов - М.: МГУ, 1976. - 232 с.

95. Белл, Р.Дж. Введение в Фурье – спектроскопию / Р.Дж. Белл – М.: «Мир», 1975. – 382 с.

96. Уэндландт, У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. В. А. Степанова и В. А. Берштейна. — М.: Мир, 1978. — 526 с.

97. Толчев, А.В., Изучение структуры гиббсита с различной степенью дисперсности / А.В. Толчев, Е.Л. Казанцева, Д.Д. Ларин // Цветные металлы. - 2010. - №1. - С. 57-59.

98. ТУ 421894-001-58868861-06 Дифференциально-термический анализатор Термоскан – 2 – СПб, Изд-во: ООО «Аналитприбор», 2006. – 13 с.

99. Российская Федерация. Законы. Об отходах производства и потребления: [фед. закон: утвержден Гос. Думой 24 июня. 1988. N 89] – М.: Собрание законодательства Российской Федерации. - N 26. - ст. 3009.

100. Морозов, Н.М. Ускоритель твердения бетона на основе гальванического шлама / Н.М. Морозов, С.В. Степанов, В.Г. Хозин // Инженерно-строительный журнал. - 2012. - № 8 (34). - С. 67-71.

101. Андреева, Н.А. Химия цемента и вяжущих веществ: учебное пособие / Н.А. Андреева - СПб.: Изд-во СПбГАСУ, 2011. - 67 с.

102. Российская Федерация. Приказы. О включении объектов размещения отходов в государственный реестр объектов размещения отходов: [приказ: утвержден Росприроднадзор 15 фев. 2017. N 86].

103. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2009 г. – Иркутск: Изд-во ООО «Мегапринт», 2010 г. – 585 с.

104. Расчеты сырьевых смесей для получения портландцементного клинкера [Электронный ресурс] : методические указания к выполнению практических работ по дисциплине «Специальная химическая технология вяжущих материалов» для студентов специалитета заочной формы обучения специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» / Моск. гос. строит. ун-т, Каф. технологии вяжущих веществ и бетонов ; [сост. С.В. Самченко и др.]. - Электрон. текстовые дан. - Москва : МГСУ, 2015. - Б. ц.].

105. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский - М. : Стройиздат, 1986. - 471 с.

106. Богданов, А.В. Использование накопленных отходов целлюлозно-бумажной промышленности в качестве компонентного сырья для получения цементов / А.В. Богданов, А.С. Шатрова, О.Л. Качор // Экология и промышленность России. - 2017. - № 11. - С. 15-19.

107. Богданов, А.В. Получение сульфатсодержащего цемента из отходов ОАО «Байкальский ЦБК» / А.В. Богданов, Е.А. Левченко, А.С. Шатрова [и др.] // Перспективы науки. - 2016. - № 2 (77). - С. 18-22.

108. ГОСТ 31108-2016 Цементы общестроительные. Технические условия. – Введ. 2017-03-01. - М.: Стандартинформ, 2016. – 12 с.
109. ГОСТ 10178-85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. – Введ. 1987-01-01. - М: Стандартинформ, 2008. – 7 с.
110. ГОСТ 5802-86 Растворы строительные. Методы испытаний. – Введ. 1986-07-01. - М.: Стандартинформ, 2010. – 14 с.
111. Вороник, А.М. Исследование коррозионной стойкости цементного камня в условиях сероводородной агрессии / А.М. Вороник, С.В. Каменских, Е.В. Шаров // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. - 2017. - № 2. - С. 38-43.
112. Данюшевский, В.С. Справочное руководство по тампонажным материалам / В.С. Данюшевский, Р.М. Алиев, И.А. Толстых – М.: Недра, 1987. – 373 с.
113. Пат. Российская Федерация 2013523. Расширяющийся тампонажный цемент / Р.С. Кадырова, Б.В. Арестов, Ю.Ф. Хныкин, П.Ф. Цыцымушкин // Заявитель и патентообладатель: Всероссийский научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий. Заявка № 4935742/03 от 18.03.1991. Опубликовано 30.05.1994
114. Пат. Российская Федерация 2552288. Сырьевая смесь для получения гидравлического цемента / А.В. Богданов, Е.А. Левченко, А.С. Шатрова, В.А. Воробчук, М.В. Ставицкая // Заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «ИРНИТУ». Опубликовано 10.06.2015.
115. Семенова, В.Д. Новый реагент для очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности / В.Д. Семенова, Г.Д. Русецкая, А.В. Богданов // Проблемы охраны природы: тез. докл. конф. – Байкальск, 1984. – С. 108-109.
116. Богданов, А.В. Использование модифицированных полиакриламидных флокулянтов для интенсификации технологии обезвреживания сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности / А.В. Богданов, О.П. Ермакова // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2008. - №3. – С. 70-72.

117. Ульрих, Е. В. Интенсификация процессов обезвоживания угольных шламов модифицированными полиэлектролитами: дисс. ... канд. тех. наук. - Кемерово, 2005.- 180 с.

118. Шевченко, Т.В. Изучение физико-химических свойств модифицированных полиэлектролитов на основе полиакриламида / Т.В. Шевченко, М.А. Яковченко, Е.В. Ульрих // Химическая промышленность сегодня. — 2004. - № 10. – С . 27-31.

119. Основы промышленной экологии: методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Основы промышленной экологии» для студентов дневной формы обучения специальности 280202 «Инженерная защита окружающей среды» / сост. М.В. Бузаева, В.В. Семенов, П.О. Осипов. - Ульяновск : УлГТУ, 2008. - 31 с.

120. Никифоров, В.А. Химические процессы в производстве полимеров: Учебное пособие / В.А. Никифоров, Е.А. Панкратов, Е.И. Лагусева, Н.Ю. Старовойтова - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

121. ПНД Ф 14.1;2;4.207-04 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений цветности питьевых, природных и сточных вод. – М.: ФГУ ФЦАМ МПР России, 2004 – 14 с.

122. ПНД Ф 14.1:2.114-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого остатка в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом. – М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации, 2004 – 14 с.

123. IUPAC and R. Jones. Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC Recommendations, IUPAC Chemical Nomenclature Series, RSC Pub. 2009. – 443 pp.

124. Zeng, W. Physical Properties of Polymers. Handbook. Ed. J. E. Mark. / W. Zeng, Y. Du, Y. Xue et al. – New York: Springer, 2007. – P. 305–318.

125. Российская Федерация. Постановления. Об утверждении перечня видов деятельности, запрещенных в центральной экологической зоне Байкальской природной территории: [постановление: утверждено правительством РФ 30 авг. 2001. N 643] – М: Собрание законодательства Российской Федерации, 2001 г. - N 37. - ст. 3687.

126. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба. – Москва, 1999. - 65 с.

Приложение А

Карты-накопители ОАО «БЦБК», Солзанская промплощадка



Рисунок А.1 – Поверхность карты № 5 покрытая золой ТЭЦ (2016 г.)



Рисунок А.2 – Карта №2, участок опытно-промышленных испытаний по вымораживанию-оттаиванию осадков шлам-лигнина (2017 г.)

Приложение Б

Усредненный элементный состав осадков карт-накопителей на Солзанской и Бабхинской промплощадках ОАО «БЦБК»

Показатель	№ карты-накопителя											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	13	14
Влажность, %	70	91	89	69	69	69	74	88	92	91	51	53
Органическое вещество, %	28	83	86	26	28	16	21	79	84	82	4	3
Зольность, %	72	17	15	72	72	84	79	20	16	18	96	97
Al ₂ O ₃ , %	25	12	13	22	26	28	23	16	17	12	32	43
SiO ₂ , %	28	4,8	3,1	28	28	31	34	35	25	31	39	39
Fe ₂ O ₃ , %	3,8	0,8	1,2	3,8	3,8	3,2	3,1	3,1	2,9	3,2	5,8	5,8
Hg, мг/кг	0,44	1,0	1,1	0,57	0,55	0,39	0,49	0,98	0,99	1,2	0,26	0,26
Б(а)п, мг/кг	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01
Нефтепродукты, %	0,003	0,8	0,7	0,003	0,003	0,002	0,002	0,9	0,7	0,8	0,0009	0,0008
Фенолы, мг/кг	0,32	2,4	3,2	0,31	0,34	0,28	0,41	2,7	2,0	3,4	не обнаружено	не обнаружено
Хлорфенолы, мг/кг	0,04	0,61	0,60	0,04	0,04	0,02	0,03	0,65	0,54	0,61	не обнаружено	не обнаружено
Лигнинные вещества, %	10	36	45	11	11	13	12	38	41	37	0,08	0,1
АОХ, %	0,16	0,8	1,2	0,13	0,15	0,14	0,12	0,8	0,7	0,9	не обнаружено	не обнаружено
Хлорлигнин, %	0,8	0,8	1,0	0,8	0,8	0,9	0,7	0,7	0,8	0,9	не обнаружено	не обнаружено
Собщ., %	0,33	0,84	0,95	0,35	0,38	0,41	0,37	0,92	0,87	0,97	0,10	0,12
Лигносультфонаты, %	не обнаружено	0,10	0,14	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	0,12	0,13	0,15	не обнаружено	не обнаружено
Целлюлозное волокно, активный ил, %	13	24	38	12	12	10	12	26	27	29	не обнаружено	не обнаружено

Приложение В

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2552288

**СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ГИДРАВЛИЧЕСКОГО ЦЕМЕНТА**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Иркутский государственный технический университет" (ФГБОУ ВПО "ИрГТУ") (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014110564

Приоритет изобретения 19 марта 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 29 апреля 2015 г.

Срок действия патента истекает 19 марта 2034 г.

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



Приложение Г

АКТ

опытно-промышленных испытаний технологии вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «Байкальский ЦБК» в естественных условиях

«5» 12 2018 г.

Настоящий акт составлен о том, что в период с 11.12.2017 г. по 19.01.2018 г. были проведены опытно-промышленные испытания технологии вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «Байкальский ЦБК» в естественных условиях.

1. Цель испытаний.

Определение целесообразности и эффективности процессов естественного вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина, приводящих к его деструкции с уменьшением объема и увеличением влагоотдачи в зимний период времени.

2. Объект испытаний.

Коллоидный осадок шлам-лигнина, отобранный с карт-накопителей № 2, 8-10 (осадок шлам-лигнина), с карт-накопителей №4-6 (осадок шлам-лигнина, золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК») Солзанской промплощадки ОАО «БЦБК», с глубин 1,5-2,5 м (акты отбора №5/2017-О, 7/2017-О, 8/2017-О; протоколы лабораторных испытаний № 0211-3-2/17-О, 0611-2-4/17-О, 0711-1-6/17-О).

3. Место, сроки и условия проведения испытаний.

3.1. Испытания проводились в период с 11.12.2017 г. по 19.01.2018 г. Местом проведения испытаний была территория площадки Технопарка ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», лаборатория экологического мониторинга природных и техногенных сред № РОСС RU.0001.518897, ООО «Эколаб», АО «Иркутскгеофизика», г. Иркутск.

3.2. В период опытно-промышленных испытаний температурный фон, скорость и направление ветра в целом соответствовали многолетним средним значениям для города Иркутска, наблюдалось повышенное количество атмосферных осадков (снег) в 1,5-2 раза. Экстремальных отклонений не наблюдалось. Диапазон температур составил от -9°C до -27°C . Количество дней с температурой меньше -15°C составило 26 дней (<http://meteocenter.net>).

4. Методика опытно-промышленных испытаний.

Работы по проведению опытно-промышленных испытаний технологии вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» в естественных условиях проводили в соответствии с ГОСТ 19.301-79 «Единая система программной документации. Программа и методика испытаний. Требования к содержанию и оформлению», ГОСТ 7.32-2001 «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления», ПНД Ф 12.1:2.2.2.3:3.2-03 «Методические рекомендации. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления», ПНД Ф 14.1:2.216-06 «Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в поверхностных природных и сточных водах фотометрическим методом», ПНД Ф 14.1:2.4.135-98 «Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой».

Коллоидный осадок шлам-лигнина отбирался 2-7 ноября 2017 г. из карт-накопителей №2,4-6, 8-10 Солзанской промплощадки общим объемом 2 м^3 и помещался в пластиковые бочки-канистры (40 штук), объемом 50 литров, со следующими параметрами - ширина 320 мм, длина 320 мм, высота 550 мм, диаметр горловины 215 мм (акты отбора №5/2017-О, 7/2017-О,

8/2017-О). Бочки-канистры помещались на улицу, на территорию площадки Технопарка ФГБОУ ВО «ИРНИТУ». После вымораживания коллоидного осадка шлам-лигнина в период с 11.12.2017 г. по 19.01.2018 г. пластиковые бочки-канистры разрезали на равные части с целью извлечения вымерзшего осадка, затем отделялся лед, образовавшийся на поверхности замороженного осадка с целью фиксирования его объема и определения количественного химического анализа осадка и талой воды (табл. 1, 2). Далее вымороженный коллоидный осадок шлам-лигнина подвергался оттаиванию с последующей декантацией выделившейся минерализованной воды при температуре $+22-25^{\circ}\text{C}$, при этом фиксировался объем разрушенного осадка и выделившейся воды и проводился количественный химический анализ исследуемых объектов.

5. Результаты опытно-промышленных испытаний.

В ходе проведения опытно-промышленные испытания вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» в естественных условиях были получены следующие результаты:

За период с 11.12.2017 г. по 19.01.2018 г. произошло полное промерзание всей толщи коллоидных осадков шлам-лигнина (объем -50 л, высота осадка 0,5 м). В процессе естественного вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина происходит выделение пресного льда объемом 25%. После оттаивания коллоидных осадков шлам-лигнина можно выделить три фракции: деминерализованная вода – до 25%, минерализованная вода – до 15%, разрушенный коллоидный осадок – до 60%. Также стоит отметить, что анализ декантированной воды показал, что удельная электропроводность деминерализованной воды составила 38-43 мкСм/см, минерализованной воды 520-600 мкСм/см. Минерализация деминерализованной воды составила 15-20 мг/дм³, а минерализованной воды 270-300 мг/дм³. Интегральный показатель загрязнения воды органическими и неорганическими веществами ХПК в деминерализованной воде составил 26-32 мг/дм³, а в минерализованной воде 65-76 мг/дм³. Таким образом,

не требует дополнительной очистки. Влажность коллоидного осадка шлам-лигнина до вымораживания составила 89 %, а после вымораживания и последующего оттаивания с декантацией выделившейся влаги – 67 % (табл.1), при этом, после вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина улучшаются его водоотдающие свойства – удельное сопротивление осадка снижается до 20 раз, а коэффициент влагоотдачи увеличивается до 1,6 раз. Содержание бенз(а)пирена снижается до 6 раз, а всхожесть семян кресс-салата увеличивается до 30%.

Таблица 1 - Качественные и количественные показатели осадков карт-накопителей ОАО «БЦБК» до и после вымораживания

Объект исследований	шлам-лигнин карты № 2, 8-10		шлам-лигнин, золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК» карты № 4-6	
	до вымораживания	после вымораживания	до вымораживания	после вымораживания
Показатели (усредненные значения)				
Влажность, %	89	67	53	45
Коэффициент влагоотдачи	5,1	8,3	6,4	7,4
Объем осадка (после декантации), %	100	60	100	85
ζ-потенциал поверхности осадка, мВ	-34,1	-10,1	-24,3	-17,8
константа фильтрации М, характеризующая удельное сопротивление слоя осадка, с/м ³	0,093*10 ⁶	0,045*10 ⁵	0,025*10 ⁶	0,034*10 ⁵
Всхожесть семян кресс-салата, %	54	85	79	84
Бенз(а)пирен, мкг/кг (ПДК почв 20 мкг/кг)	41	6,9	12	8

Таблица 2 – Состав деминерализованной и минерализованной декантированной воды после оттаивания коллоидных осадков шлам-лигнина

Показатель, мг/дм ³	Деминерализованная вода / превышение ПДКрыб. в п-раз	Минерализованная вода / превышение ПДКрыб. в п-раз	ПДКрыб.
БПК5	1,8 / -	6,4 / 3	2,1
Al	0,02 / -	0,36 / 9	0,04
Fe	0,096 / -	1,8 / 18	0,1
Лигносульфоновые кислоты	0,94 / -	28,3 / 28	1,0
Mn	0,0094 / -	0,49 / 49	0,01
Cu	0,0004 / -	0,0031 / 3	0,001
Ni	0,0012 / -	0,0036 / -	0,01
Pb	0,0047 / -	0,0083 / 1,4	0,006
Zn	0,0083 / -	0,019 / 2	0,01
Фенол	0,0003 / -	0,0029 / 3	0,001

Установлено, что вымораживание осадков, содержащих шлам-лигнин и золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК» (карты №4-6) менее эффективно, чем вымораживание коллоидных осадков, содержащих, в основном, шлам-лигнин (карты №2, 8-10). При этом объем отходов, содержащих золы, после вымораживания снизился до 15%, а влажность уменьшилась с 53 до 45%. Так средний объем осадков карт №2, 8-10 после вымораживания меньше объема карт № 4-6 в 1,4 раза. Влажность коллоидных осадков шлам-лигнина (карты №2, 8-10) после вымораживания снизилась на 22%, тогда как влажность осадков, содержащих шлам-лигнин и золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК» (карты №4-6) снизилась на 8%. Удельное сопротивление коллоидных осадков шлам-лигнина (карты №2, 8-10) после вымораживания снизилось в 20 раз, тогда как удельное сопротивление осадков, содержащих шлам-лигнин и золы ТЭЦ и ОАО «БЦБК» (карты №4-6) снизилось на 7%.

6. Выводы и рекомендации

В ходе проведения опытно-промышленных испытаний вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «БЦБК» в естественных условиях в зимний период времени года была доказана эффективность применения технологии естественного вымораживания осадков шлам-лигнина, с уменьшением в среднем объема на 40% и влажности до 20%, улучшением

Приложение Д

Фотоматериалы опытно-промышленных испытаний технологии
вымораживания коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «Байкальский ЦБК» в
естественных условиях



Рисунок Д.1 – Общий вид бочек-канистр (50 л) со шлам-лигнином



Рисунок Д.2 – Общий вид сверху вымороженного коллоидного осадка шлам-лигнина до и после его извлечения из бочек-канистр

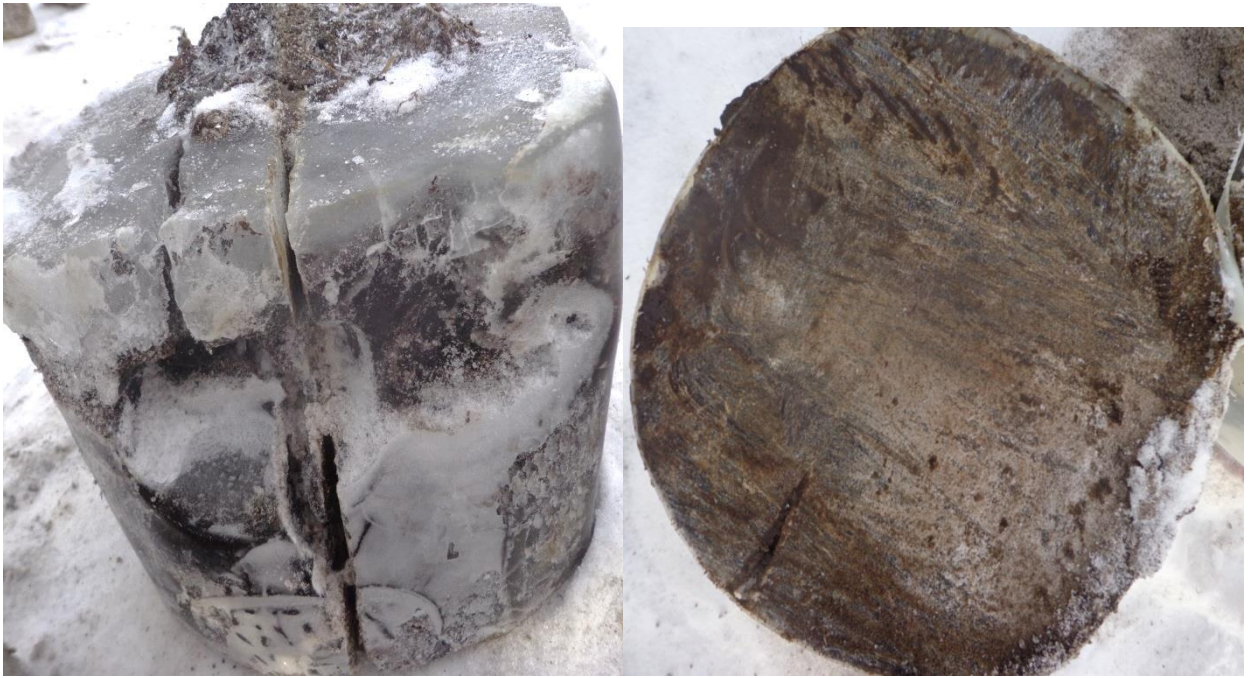


Рисунок Д.3 – Вымороженный коллоидный осадок шлам-лигнина извлеченный из бочек-канистр и в разрезе

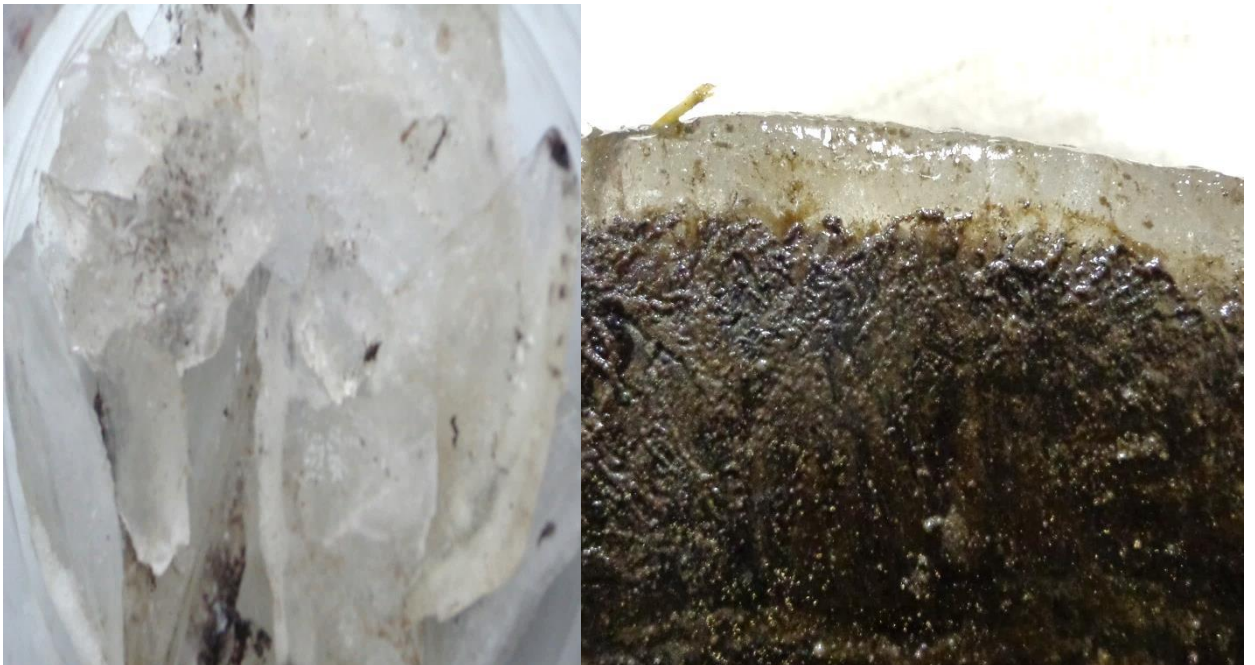


Рисунок Д.4 – Отделенный лед с поверхности вымороженного коллоидного осадка шлам-лигнина и осадок в процессе оттаивания



Рисунок Д.5 – Разделение деструктурированного после вымораживания и оттаивания коллоидного осадка шлам-лигнина на три фракции



Рисунок Д.6 – Коллоидный осадок шлам-лигнина до и после вымораживания

Приложение Е

Протоколы количественного химического анализа (КХА) коллоидных осадков
шлам-лигнина до и после вымораживания

ФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет

Лаборатория экологического мониторинга природных и техногенных сред
664074, г. Иркутск, ул. Игошина, 1а. Телефон, факс (3952) 40-59-21
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83. Телефон, факс (3952) 40-53-76

ПРОТОКОЛ
ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ
№ 0711-1-6/17-О от 18 января 2018 г.

На 1-м листе, лист 1

На содержание	Влажность, бенз(а)пирен, литносульфоновые кислоты, фенолы, хлорфенолы, сера общая, абсорбированный органический хлор
Заказчик	ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83 (ИНН 3812014066)
Проботбор	осуществлялся Заказчиком (акты отбора №5/2017-О, 7/2017-О, 8/2017-О)
Объект анализа	Отходы (коллоидный осадок шлам-лигнина + зола ТЭЦ до и после вымораживания, карта №4) по объекту: «г. Байкальск, Солзанская площадка ОАО «БЦБК».
Аппаратура	Весы GN-200; газовый хроматограф GCMS - QP2010 Plus, Флуорим-02-3М, ISPE-9000 (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой), спектрофотометр UV-1800. Вспомогательное и аналитическое оборудование поверено ФБУ "Иркутский ЦСМ".
НД на методы анализа	ГОСТ Р 54263-2010; ПНД Ф 16.1.2.2.3.3.58-08; МУК 4.1.1061-01; ПДП 30.5.127-14; ПНД Ф 16.1.2.3.3.11-98; ПНД Ф 14.1.2.216-06

Результаты испытаний

Определяемые показатели	Единицы измерений	маркировка образца		Определяемые показатели	Единицы измерений	маркировка образца	
		Коллоидный осадок шлам-лигнина + зола ТЭЦ до вымораживания	Коллоидный осадок шлам-лигнина + зола ТЭЦ после вымораживания			Коллоидный осадок шлам-лигнина + зола ТЭЦ до вымораживания	Коллоидный осадок шлам-лигнина + зола ТЭЦ после вымораживания
влажность	%	53	45	хлорфенолы	мг/кг	0,02	0,01
бенз(а)пирен	мкг/кг	12	8,0	сера общая	%	0,32	0,21
фенолы	мг/кг	0,35	0,16	АОХ	%	0,11	0,08
литносульфоновые кислоты	мг/кг	менее 0,05	менее 0,05				

1. Достоверность результатов анализа соответствует методикам измерений.
2. Результаты приведены на воздушно-сухую пробу

Руководитель лаборатории:
Протокол № 0711-1-6/17-О распечатан 18.01.2018 в 2-х экземплярах

Представленные результаты распространяются только на перечисленные образцы.
Настоящий протокол не может быть воспроизведен полностью или частично без письменного разрешения руководителя лаборатории.



А.В. Богданов

Рисунок 1.Е – Протокол КХА коллоидных осадков шлам-лигнина+зола ТЭЦ ОАО «БЦБК» до и после вымораживания

ФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет

Лаборатория экологического мониторинга природных и техногенных сред
664074, г. Иркутск, ул. Игошина, 1а. Телефон, факс (3952) 40-59-21
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83. Телефон, факс (3952) 40-53-76

**ПРОТОКОЛ
ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ**
№ 0611-2-4/17-О от 18 января 2018 г.

На 1-м листе, лист 1

На содержание	Влажность, бенз(а)пирен, лигносульфоновые кислоты, фенолы, хлорфенолы, сера общая, абсорбированный органический хлор
Заказчик	ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83 (ИНН 3812014066)
Пробопобор	осуществлялся Заказчиком (акты отбора №5/2017-О, 7/2017-О, 8/2017-О)
Объект анализа	Отходы (коллоидный осадок шлам-лигнина до и после вымораживания, карта №2) по объекту: «г. Байкальск, Солзанская площадка ОАО «БЦБК».
Аппаратура	Весы GN-200; газовый хроматограф GCMS - QP2010 Plus, Флюорат-02-3М, ИСПЕ-9000 (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой), спектрофотометр UV-1800. Вспомогательное и аналитическое оборудование поверено ФБУ "Иркутский ЦСМ".
НД на методы анализа	ГОСТ Р 54263-2010; ПНД Ф 16.1.2.2.2.3.3.58-08; МУК 4.1.1061-01; НДП 30.5.127-14; ПНД Ф 16.1.2.3.3.11-98; ПНД Ф 14.1.2.216-06

Результаты испытаний

Определяемые показатели	Единицы измерений	маркировка образца		Определяемые показатели	Единицы измерений	маркировка образца	
		Коллоидный осадок шлам-лигнина до вымораживания	Коллоидный осадок шлам-лигнина после вымораживания			Коллоидный осадок шлам-лигнина до вымораживания	Коллоидный осадок шлам-лигнина после вымораживания
влажность	%	89	67	хлорфенолы	мг/кг	0,73	0,23
бенз(а)пирен	мкг/кг	41	6,9	сера общая	%	1,16	0,62
фенолы	мг/кг	2,85	0,82	АОХ	%	1,32	0,56
лигносульфоновые кислоты	мг/кг	0,13	0,08				

1. Погрешность результатов анализов соответствует методикам измерений.
2. Результаты приведены на воздушно-сухую пробу

Руководитель лаборатории:
Протокол № 0611-2-4/17-О распечатан 18.01.2018 в 2-х экземплярах

А.В. Богданов



Представленные результаты распространяются только на перечисленные объекты.
Настоящий протокол не может быть воспроизведен полностью или частично без письменного разрешения руководителя лаборатории.

Рисунок 2.Е – Протокол КХА коллоидных осадков шлам-лигнина+зола ТЭЦ
ОАО «БЦБК» до и после вымораживания

Приложение Ж

Статистическая обработка экспериментальных данных

Для статистической обработки экспериментальных данных были взяты полученные объемы коллоидных осадков шлам-лигнина после вымораживания, оттаивания и декантации выделившейся воды, полученные в шестнадцати повторностях (x , %), которые представлены в таблице.

Таблица – Статистическая обработка полученных экспериментальных данных

X, %	$ x - x_{cp} $	x^2
54	5.06	2916
55	4.06	3025
56	3.06	3136
57	2.06	3249
57	2.06	3249
58	1.06	3364
58	1.06	3364
59	0.063	3481
59	0.063	3481
60	0.94	3600
60	0.94	3600
61	1.94	3721
62	2.94	3844
62	2.94	3844
63	3.94	3969
64	4.94	4096
Сумма = 945 Среднеарифметическое = 59	Сумма = 37,13	Сумма = 55939

Рассчитаны следующие статистические показатели:

Размах вариации (R), рассчитанный по формуле (Ж.1):

$$R = x_{\max} - x_{\min} , \quad (\text{Ж.1})$$

где x_{\max} - максимальное значение признака первичного ряда,

x_{\min} - минимальное значение признака первичного ряда,

Таким образом, размах вариации равен 10 (17% от среднеарифметического). Поскольку размах вариации не превышает 25% от среднеарифметического, то совокупность можно считать однородной, с небольшим отклонением между минимальным и максимальным значением.

Среднее линейное отклонение (d) рассчитано по формуле (Ж.2):

$$d = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} , \quad (\text{Ж.2})$$

где x_i - i -е значение признака первичного ряда;

\bar{x} – среднее значение признака первичного ряда;

n - количество признаков первичного ряда

Каждое значение ряда отличается от другого в среднем на 2,32, что составляет 3,9% от среднеарифметического. Поскольку среднее линейное отклонение не превышает 15% от среднеарифметического, то совокупность можно считать однородной.

Для расчета коэффициента вариации были рассчитаны такие показатели, как дисперсия D по формуле (Ж.3), СКО (Среднее квадратическое отклонение) σ по формуле (Ж.4).

Дисперсия - характеризует меру разброса около ее среднего значения (мера рассеивания, т.е. отклонения от среднего).

$$D = \frac{\sum x_i^2}{n} - \bar{x}^2, \quad (\text{Ж.3})$$

Среднее квадратическое отклонение.

$$\sigma = \sqrt{D}, \quad (\text{Ж.4})$$

Каждое значение ряда отличается от среднего значения 59,1 в среднем на 2,8, что составляет 4,7% от среднеарифметического значения. Так как СКО $\leq 15\%$, то совокупность можно считать однородной с небольшим отклонением от среднеарифметического значения.

Коэффициент вариации v , рассчитанный по формуле (Ж.5) - мера относительного разброса значений совокупности: показывает, какую долю среднего значения этой величины составляет ее средний разброс.

$$v = \frac{\sigma}{\bar{x}}, \quad (\text{Ж.5})$$

Поскольку $v \leq 30\%$, то совокупность однородна, а вариация слабая, что говорит о достоверности полученных результатов.

Приложение И

СПРАВКА

Диссертационная кандидатская работа Шатровой Анастасии Сергеевны выполненная по теме обоснование экологически безопасной технологии утилизации накопленных осадков шлам-лигнина лесохимического производства (на примере ОАО «Байкальский ЦБК»), реализовывалась в рамках ФЦП "Охрана озера Байкал и социально-экономическое развитие Байкальской природной территории на 2012-2020 годы", государственной программы Иркутской области «Охрана окружающей среды на 2014 - 2020 годы», и хозяйственно-договорной темы по проекту «Реализация мероприятий по ликвидации негативного воздействия отходов, накопленных в результате деятельности ОАО «Байкальский ЦБК» заключенной исполнителем ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» и заказчиком филиалом АО «Росгеологии» АО «Тульское НИГП».

Исследуемая в диссертационной работе проблема ликвидации накопленных отходов ОАО «Байкальского ЦБК» уже на протяжении многих лет является одной из самых актуальных экологических задач в РФ и требует незамедлительного решения. Это вызвано не только тем, что озеро Байкал отнесено ЮНЕСКО к объектам мирового наследия, но также и со сложившейся, в настоящее время, очень сложной и напряженной региональной социально-экологической проблемой, поскольку место хранения накопленных опасных многотоннажных отходов общим объемом более 8 млн. куб. м. находится в непосредственной близости от озера Байкал (около 500 м) и на территории в которой проживает более 14 тыс. жителей этого региона.

Диссертант Анастасия Сергеевна Шатрова являлась непосредственным исполнителем хозяйственно-договорной темы по проекту «Реализация мероприятий по ликвидации негативного воздействия отходов, накопленных в результате деятельности ОАО «Байкальский ЦБК» и принимала участие в пробоотборе, пробоподготовке, выполнению и обработке анализов отходов шлам-лигнина, золы, над шламовых и над иловых вод карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК» с применением самых современных методов в аккредитованной лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» ROCC RU.0001.518897 на приборах ICPE-9000 и AA-7000 японской фирмы SHIMADZU по определению элементного химического состава отходов, определению таких показателей как ХПК, взвешенные вещества, минерализация, водородный показатель, удельная электропроводность, БПК, гидрокарбонаты. Полученные в диссертации Шатровой Анастасией Сергеевной научно-технические результаты были использованы при составлении некоторых разделов отчета по хозяйственно-договорной теме проекта «Реализация мероприятий по ликвидации негативного воздействия отходов, накопленных в результате деятельности ОАО «Байкальский ЦБК» и могут быть рекомендованы к использованию их в качестве одного из вариантов технологий ликвидации накопленных многотоннажных отходов шлам-лигнина карт-накопителей ОАО «Байкальский ЦБК», а также для других имеющих аналогичных отходов производства лесохимического комплекса.

Управляющий директор АО «Тульское НИГП»



В.И. Спирин

Приложение К

УТВЕРЖДАЮ:
Ректор ФГБОУ ВО «Иркутский
национальный исследовательский
технический университет»
д.т.н., профессор
Корняков Михаил Викторович



09 2018 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы А.С. Шатровой
«Разработка экологически безопасной технологии переработки накопленных
коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «Байкальский ЦБК»

Результаты диссертационной работы Шатровой Анастасии Сергеевны
«Разработка экологически безопасной технологии переработки накопленных
коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «Байкальский ЦБК» внедрены в
учебный процесс ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский
технический университет». В частности:

Внедрены в учебный процесс института недропользования для
подготовки бакалавров и магистров по специальности «Охрана окружающей
среды» и «Экологическая безопасность», дисциплин:

- а) «Инженерная защита окружающей среды» - теоретические аспекты
применения экологически-безопасной технологии переработки накопленных
коллоидных осадков шлам-лигнина, которая основана на процессах их
естественного вымораживания.
- б) «Методы защиты человека и природной среды» - применение методов
биотестирования для определения токсичности коллоидных осадков шлам-
лигнина; использование золы сжигания шлам-лигнина в качестве
алюмосиликатного компонента для получения быстротвердеющего,
коррозионностойкого цемента со сниженной температурой обжига; оценка
влияния ЦБП на объекты окружающей среды Иркутской области.

д.т.н., проф., зав. кафедрой
«Обогащение полезных ископаемых
и охрана окружающей среды»
ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»
Федотов Константин Вадимович