

На правах рукописи

**СТРОГАНОВА МАРИЯ СЕРГЕЕВНА**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БИОХИМИЧЕСКОГО  
ОКИСЛЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД СУЛЬФАТ-  
ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2022

Работа выполнена на кафедре Охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

**Научный руководитель:** **Жильникова Наталья Александровна**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры Охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

**Официальные оппоненты:** **Богданович Николай Иванович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры Целлюлозно-бумажных и лесохимических производств ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

**Кондратьев Сергей Алексеевич**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией Математических методов моделирования ФГБУН «Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской Академии наук»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный гидрометеорологический университет»

Защита диссертации состоится 16 июня 2022 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.236.08 при ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4., <http://sutd.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, представившего отзыв (п. 28 положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан: \_\_\_\_\_ 2022 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук

Махотина Людмила Герцевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Задачи оценки и прогноза качества воды в зонах влияния промышленных предприятий с каждым годом все больше набирают актуальность во всем мире. Национальный проект Российской Федерации «Экология», в рамках которого реализуется Федеральный проект «Сохранение уникальных водных объектов», учитывает современную мировую тенденцию в области восстановления и экологической реабилитации, очистки берегов и прибрежной акватории озер и рек. Предприятия целлюлозно-бумажной промышленности расположены на берегах водных объектов и являются объектами 1 категории негативного воздействия на окружающую среду (НВОС) согласно Постановлению Правительства РФ № 2398 «Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий от 31 декабря 2020 года». В соответствии с Федеральным законом от 10.01.2002 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» промышленные объекты 1 категории НВОС обязаны получить комплексное экологическое разрешение (КЭР), которое включает в себя расчеты технологических и экологических нормативов, в том числе нормативов допустимых сбросов (НДС). Технологические нормативы разрабатываются в отношении загрязняющих (маркерных) веществ, для которых установлены технологические показатели наилучших доступных технологий (НДТ).

В настоящее время сточные воды после процессов производства продукции целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) подвергаются тщательной обработке, включающей механическую, биологическую и при необходимости физико-химическую очистку, а также отстаивание во вторичных отстойниках, перед сбросом очищенных стоков в водный объект. Органические вещества, оставшиеся после очистки, при попадании вместе со сточными водами в водный объект могут быть токсичными для гидробионтов, человека и для экосистемы в целом.

Вопрос минимизации негативного влияния сульфат-целлюлозного производства на природные акватории неразрывно связан с изучением процессов окисления и превращения загрязняющих веществ в воде с учетом гидрологических характеристик водного объекта. Эколого-технологические показатели целлюлозного производства напрямую зависят от качества используемого сырья – древесины, щепы, химических реагентов, воды; технологических процессов производства целлюлозы, бумаги, картона, а также побочных продуктов, таких как скипидар, таловое масло и от применяемых природоохранных технологий по управлению сбросами, выбросами и отходами производства и потребления.

При нормировании антропогенного воздействия предприятий ЦБП на водные экосистемы проводится количественная оценка техногенной нагрузки, которую экосистема может аккумулировать в течение длительного времени. На предприятиях целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности должен нормироваться ряд показателей, основными из которых являются – биохимическое потребление кислорода (БПК), химическое потребление кислорода (ХПК), метанол, формальдегид, фенолы, лигнин сульфатный.

Для контроля и прогнозирования качества воды в водном объекте при поступлении остаточных органических веществ и оценке их окисления от места выпуска очищенных сточных вод до контрольного створа используют методы математического моделирования. Оценкой биохимического окисления органических веществ при сбросе сточных вод в водный объект, основанной на применении методов математического моделирования, занимались исследователи Н.В. Streeter, Е.В. Phelps, Н.А. Базякина, Э.Д. Терио, Т.Р.Самп, А.И. Шишкин, А.В. Готовцев и другие.

Однако, существующие методы математического моделирования процессов биохимического окисления, основанные на моно- и бимолекулярных уравнениях, учитывают только гидрохимические параметры окисления органического вещества и не включают в себя микробиологическую составляющую процесса окисления органических веществ.

Для совершенствования подхода к нормированию и уточнения модели биохимического окисления, разработанной профессором А.И. Шишкиным, необходимо учитывать микробиологическую составляющую процесса окисления, а также следует уделять внимание природно-техническим характеристикам исследуемой системы «предприятие – очистные сооружения – водный объект».

Исследование процессов биохимического окисления сточных вод сульфат-целлюлозных производств с использованием нового математического аппарата и применением комплексного подхода к эколого-технологическому нормированию позволит на практике решать вопросы, связанные с обоснованием НДС для предприятий ЦБП.

**Цель исследования.** Целью работы является разработка трехкомпонентной модели биохимического окисления и методики нормирования сбросов сточных вод с учетом самоочищающей способности водного объекта для обоснования нормативов допустимого сброса в зоне влияния очищенных сточных вод сульфат-целлюлозного производства.

**Задачи исследования:**

1. Экспериментально и теоретически обосновать показатели биохимического окисления органических веществ в зоне влияния очищенных сточных вод сульфат-целлюлозного производства.
2. Ввести коэффициент учета деятельности микроорганизмов в процессах биохимического окисления органических веществ в стоках сульфат-целлюлозного производства.
3. Разработать трехкомпонентную модель биохимического окисления органических веществ сточных вод сульфат-целлюлозного производства на основе экспериментальных данных с учетом количества микроорганизмов, участвующих в процессах окисления.
4. Разработать алгоритм расчета параметров модели биохимического окисления органических веществ в стоках сульфат-целлюлозного производства.
5. Разработать методику нормирования сбросов сточных вод с учетом самоочищающей способности водного объекта для согласования экологических нормативов и технологических показателей производства.

**Научная новизна:**

Впервые на основании экспериментальных данных обосновано использование коэффициента учета деятельности микроорганизмов для оценки процессов биохимического окисления в зоне влияния сточных вод сульфат-целлюлозного производства, который позволил уточнить скорость окисления органического вещества.

Определены количественные показатели биохимического окисления органических веществ сточных вод сульфат-целлюлозного производства для ввода в трехкомпонентную модель.

Разработана трехкомпонентная модель биохимического окисления сточных вод сульфат-целлюлозного производства, отличающаяся от моно- и бимолекулярной моделей тем, что более полно описывает процессы окисления органического вещества и позволяет рассчитать коэффициент учета деятельности микроорганизмов.

Предложена методика нормирования сбросов сточных вод с учетом самоочищающей способности водного объекта, применяемая для прогноза

и установления допустимых нормативов качества водных экосистем, на которые оказывается техногенное воздействие.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Введенный коэффициент участия сапрофитных микроорганизмов в процессах биохимического окисления в стоках сульфат-целлюлозного производства использован для оценки скорости окисления органического вещества.
2. Применение предложенной трехкомпонентной модели позволяет рассчитать коэффициент участия микроорганизмов в ходе процессов окисления и построить зависимости показателей органического вещества, растворенного в воде кислорода и микроорганизмов от времени.
3. Алгоритм расчета параметров модели использован для определения исходных параметров трехкомпонентной модели биохимического окисления органического вещества и этапов расчета коэффициента участия микроорганизмов в процессах биохимического окисления органических веществ.
4. Методика нормирования сбросов сточных вод с учетом самоочищающей способности водного объекта позволяет оценить степень окисления органического вещества с целью прогноза техногенной нагрузки производственных сточных вод на акваторию исследуемого водного объекта, оптимизировать экологические издержки за счет увеличения значения НДС и снижения сверхнормативного сброса органических соединений, специфичных для ЦБП.

**Методы исследования:** метод йодометрического титрования для определения БПК и растворенного кислорода; колориметрические и титриметрические методы для определения ряда гидрохимических показателей, микробиологический метод Коха для определения количества микроорганизмов (сапрофитных), культивируемых на средах с высоким содержанием органического вещества, а также методы математического моделирования с использованием программы *MathCad15*.

**Обоснованность и достоверность.** Обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов основаны на использовании совокупности современных методов исследования, а также на согласовании результатов теоретических и экспериментальных данных биохимического окисления органического вещества.

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

1. Коэффициент учета деятельности микроорганизмов в процессах биохимического окисления органических веществ в стоках сульфат-целлюлозного производства.
2. Трехкомпонентная модель биохимического окисления органических веществ сточных вод сульфат-целлюлозного производства на основе экспериментальных данных с учетом количества микроорганизмов, участвующих в процессах окисления.
3. Алгоритм расчета параметров модели биохимического окисления органических веществ в стоках сульфат-целлюлозного производства.
4. Методика нормирования сбросов сточных вод с учетом самоочищающей способности водного объекта для согласования экологических нормативов и технологических показателей производства.

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном участии во всех этапах работы от постановки конкретных задач, планирования и выполнения экспериментов до анализа полученных экспериментальных данных, их интерпретации и обобщения, подготовки докладов, выступления и публикаций.

**Публикации.** По результатам исследования опубликовано 22 печатные работы, 5 из которых включены в перечень, утвержденный ВАК РФ.

**Апробация научных результатов.** Результаты работы докладывались на международных и всероссийских научных конференциях: «Системы контроля окружающей среды», г. Севастополь, Россия, 2018; «11<sup>th</sup> Eastern European Young Water Professionals Conference», г. Прага, Чехия, 2019; «Forum of World-Renown Universities», Chung Yuan Christian University, R.O.C., г. Тайбей, Тайвань, 2019; «The 14<sup>th</sup> IHE PhD Symposium 2020 Collaboration for Sustainability, Inter- and Trans-disciplinary research to solve water-related issues», 2020; «Шелковый путь знаний», Казахстанско-Немецкий Университет, г. Алматы, Казахстан, 2020; «12<sup>th</sup> Eastern European Young Water Professionals Conference IWA YWP», г. Рига, Латвия, 2021; «II Форум по природным ресурсам, окружающей среде и устойчивому развитию NRES 2021», г. Барнаул, Россия, 2021; «XII Всероссийская конференция по проблемам водных экосистем «Понт Эвксинский-2021», ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН», г. Севастополь, Россия, 2021, «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» в рамках форума «Pap-For 2021», г. Санкт-Петербург, 2021.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка используемой литературы (167 источников). Работа изложена на 189 страницах машинописного текста и содержит 43 рисунка, 71 формулу и 35 таблиц.

Тематика диссертационной работы соответствует п. 15 Охрана окружающей среды на предприятиях химико-лесного комплекса, паспорта специальности 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

Диссертационное исследование выполнено в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных исследований для аспирантов № 19-35-90128 «Методология нормирования сбросов сточных вод целлюлозно-бумажных производств с учетом взаимовлияния других источников производственных и ливневых стоков (2019-2021 гг.)».

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, отражена научная новизна, изложены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** рассмотрены характеристики стоков сульфат-целлюлозного производства, особенности биохимического окисления веществ, выделены маркерные и специфические показатели качества очищенных сточных вод сульфат-целлюлозного производства, а также определены основные проблемы эколого-технологического нормирования показателей органического вещества в сточных водах ЦБП с учетом НДТ.

Органические соединения, которые содержатся в очищенных сточных водах, при попадании в водный объект подвергаются биохимическому окислению, что приводит к образованию других соединений, концентрацию которых также следует измерять и регламентировать в контрольном створе.

В процессе окисления органического вещества, под действием жизнедеятельности микроорганизмов, находящихся в природной воде и попадающих вместе со сточной водой после биологической очистки, образуются продукты распада, углекислый газ и вода, при этом растворенный кислород расходуется на процесс окисления косвенно, потребляется микроорганизмами в процессе дыхания и частично на окисление органических веществ:

**«Органические вещества» + O<sub>2</sub> + Bacteria → продукты распада + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.**

Анализ литературных данных показал, что при технологическом нормировании с учетом НДТ для маркерных веществ устанавливаются технологические показатели, выраженные в массе на единицу продукции. К специфичным показателям относятся конкретные вещества, которые образуются в сточных водах после производства определенного вида продукции и контролируются в очищенных сточных водах. Для сточных вод сульфат-целлюлозного производства специфическими показателями являются БПК<sub>полн</sub>, метанол, формальдегид, фенолы, лигнин сульфатный, взвешенные вещества.

При расчете нормативов допустимого сброса следует учитывать полноту процессов окисления органических веществ, состав изучаемой смеси сточных и природных вод, а также самоочищающую способность водного объекта.

Данный подход требует разработки научно-методических основ на базе математического моделирования процессов биохимического окисления органического вещества.

**Во второй главе** приведен анализ существующих моделей, на основе которого предложен научно-методический подход для оценки процессов биохимического окисления в зоне влияния сульфат-целлюлозного предприятия, включающий разработку модели прогнозирования качества окружающей природной среды для эколого-технологического нормирования сбросов сточных вод от предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.

Процесс биохимического окисления органического вещества описывается системой уравнений Фелпса-Стритера. Система имеет ограниченный диапазон применимости: при больших дефицитах кислорода в условиях анаэробного режима кривая кислородного прогиба, построенная по уравнениям Фелпса-Стритера дает количественно неправдоподобную картину – отрицательное значение концентрации кислорода в воде, чего быть не может. Отсюда следует, что при высоком значении концентрации органического вещества и низкой концентрации растворенного кислорода применять мономолекулярную модель нельзя. В этом случае можно использовать бимолекулярную модель. Однако бимолекулярная модель не учитывает концентрацию микроорганизмов и таким образом, не описывает полноту процесса окисления органического вещества.

Для развития методов математического моделирования процессов окисления загрязняющих веществ в зоне влияния производственных сточных вод, основанных на моно- и бимолекулярных уравнениях, разработанных А.И. Шишкиным, предложена трехкомпонентная модель для оценки процессов биохимического окисления сточных вод с учетом не только показателей органического вещества, растворенного кислорода, но и концентрацию сапрофитных микроорганизмов, участвующих в процессе биохимического окисления (1).

$$\frac{dC_{OB}}{dt} = -k \cdot C_{OB}^m \cdot C_{O_2}^n \cdot C_B^p, \quad (1)$$

где  $k$  – константа биохимического окисления органических соединений;  $C_{OB}$  – концентрация органического вещества, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{O_2}$  – концентрация растворенного кислорода мг/дм<sup>3</sup>;  $C_B$  – концентрация микроорганизмов, мг/дм<sup>3</sup>;  $m, n, p$  – константы соответственно для показателя органического вещества, растворенного кислорода и концентрации микроорганизмов, специфичные для данного типа сточных вод, определяются эмпирическим путем по данным лабораторных и натурных исследований, в данном случае приняты за 1.

В ходе экспериментальных исследований введен новый коэффициент  $\gamma$  учета деятельности микроорганизмов, который показывает участие микроорганизмов в процессах биохимического окисления и отражает величину скорости окисления органических веществ. Трехкомпонентная модель биохимического окисления

органического вещества и формирования качества воды участка водного бассейна в общем виде представлена системой уравнений (2).

$$\begin{cases} \frac{dC_{OB}}{dt} = -\alpha \cdot C_{OB} \cdot C_{O_2} \cdot C_B \cdot n \\ \frac{dC_{O_2}}{dt} = -\alpha \cdot C_{OB} \cdot C_{O_2} \cdot C_B \cdot n + \beta \cdot (C_{O_{2np}} - C_{O_2}), \\ \frac{dC_B}{dt} = -\alpha \cdot C_{OB} \cdot C_{O_2} \cdot C_B \cdot n + \beta \cdot (C_{O_{2np}} - C_{O_2}) - \gamma \cdot C_B \end{cases} \quad (2)$$

где  $C_{OB}$  – концентрация органического вещества, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{O_2}$  – концентрация растворенного в воде кислорода, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_B$  – концентрация микроорганизмов, участвующих в процессе биохимического окисления, мг/дм<sup>3</sup>,  $C_{O_{2np}}$  – предельное содержание растворенного в воде кислорода при данной температуре, мг/дм<sup>3</sup>;  $\alpha$  – коэффициент биохимического окисления для бимолекулярной и трехкомпонентной моделей, сут<sup>-1</sup>;  $\beta$  – коэффициент реэрации для бимолекулярной и трехкомпонентной моделей, сут<sup>-1</sup>,  $\gamma$  – коэффициент учета микроорганизмов в ходе процессов окисления, определяется экспериментальным путем, сут<sup>-1</sup>;  $n$  – коэффициент согласования размерности (дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>/(мг)<sup>2</sup>, принятый за 1. Начальными условиями модели являются  $t = 0$  сутки;  $C_{OB} = C_{OB}^0$ , мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{O_2} = C_{O_2}^0$ , мг/дм<sup>3</sup>;  $C_B = C_B^0$ , мг/дм<sup>3</sup>.

Исходными данными модели являются концентрация органического вещества, растворенного кислорода, концентрации микроорганизмов, предельное значение концентрации растворенного кислорода, коэффициенты биохимического окисления ( $k_1$ ), реэрации ( $k_2$ ), которые зависят от температуры, глубины и скорости течения воды в водном объекте. Трехкомпонентная модель применима в условиях высоких концентраций органических веществ, как в месте выпуска сточных вод, так и в контрольном створе. Решение данной модели основано на численном методе Рунге-Кутты и реализовано с использованием программного обеспечения *MathCad15*.

**В третьей главе** приведены результаты лабораторных исследований очищенных сточных вод сульфат-целлюлозного производства по специфическим органическим соединениям, выраженным в показателях БПК, метанол и лигнин сульфатный.

В рамках работы проводились исследования в зоне влияния сульфат-целлюлозного производства в период с августа 2019 года по апрель 2021 года. Для получения исходных данных, вводимых в трехкомпонентную модель биохимического окисления, проведена серия отборов проб и лабораторных анализов воды по сезонам для определения следующих показателей: растворенный кислород, температура, биохимическое потребление кислорода, метанол, лигнин сульфатный на базе аккредитованной лаборатории. Для оценки параметров модели исследовались кинетические зависимости процессов биохимического окисления органического вещества от времени при взаимовлиянии концентрации растворенного кислорода и микроорганизмов, участвующих в процессах окисления. Для определения концентрации растворенного кислорода, требуемого на окисление органического вещества, использовался стандартизированный метод йодометрического титрования согласно методике ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97, при этом за полное биохимическое потребление кислорода (БПК<sub>полн</sub>) принимается полное окисление органических веществ до появления нитрит-ионов в исследуемой пробе в концентрации 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Лигнин сульфатный определялся согласно ПНД Ф 14.1:2.216-06, метанол – ПНД Ф 14.1:2.102-97 фотометрическим методом.



Определение количества клеток сапрофитных микроорганизмов проводилось по методу Коха путем посева на питательную среду для мезофильных аэробных микроорганизмов и факультативных анаэробов. В ходе исследований выявлено, что в зоне влияния сточных вод основная часть обнаруженных микроорганизмов (80%) относится к палочковидным формам, 18% микроорганизмов относится к кокковым формам, обычно преобладающим в незагрязненных природных водах, и 2% – к спиралевидным формам микроорганизмов, которые попадают в природные воды вместе со сточными из системы биологической очистки и являются показателем загрязнения водного объекта органическими веществами.

В процессе исследования было проанализировано несколько групп точек от места глубинного рассеивающего выпуска сточных вод до контрольного створа, а также в фоновом створе водного объекта. Для охвата всей водной толщи пробы отбирались на нескольких горизонтах, на различном расстоянии от места выпуска сточных вод. Проведена статистическая обработка данных по показателям БПК, растворенный кислород и микроорганизмы за период 20 суток. Рассчитан коэффициент корреляции: БПК – 0,93; растворенный кислород – 0,98; микроорганизмы – 0,97, что подтверждает адекватность модели.

На основании расчетного метода Н.А. Базякиной определены коэффициенты биохимического окисления ( $k_1$ ) для показателей БПК<sub>полн</sub>, метанола и лигнина сульфатного. Расчетные участки определены с помощью кинетической кривой. По результатам расчета  $k_1$  можно сделать вывод о том, что значение константы окисления для обоих показателей увеличивается в процессе окисления и достигает максимума на двадцатые сутки (таблица 1).

Таблица 1. Значения коэффициентов биохимического окисления для БПК<sub>полн</sub>, метанола и лигнина сульфатного

Участок	Сутки	$k_1$ БПК <sub>полн</sub>	$k_1$ метанола	$k_1$ лигнина сульфатного
	сут	сут <sup>-1</sup>	сут <sup>-1</sup>	сут <sup>-1</sup>
1	0-4	0,061	0,03	0,0030
2	4-5	0,159	0,04	0,0038
3	5-16	0,180	0,045	0,0049
4	16-20	0,244	0,05	0,0060

На основании рассчитанных значений коэффициентов биохимического окисления получено, что для показателя БПК<sub>полн</sub>, отражающего сумму легкоокисляемых органических соединений, скорость окисления возрастает к двадцатым суткам, что указывает на то, что в исследуемой среде созданы температурные и кислородные условия, позволяющие окислить данные вещества. Метанол окисляется со скоростью 0,03-0,05 сут<sup>-1</sup>. В зоне разбавления сточных вод средние значения скорости окисления лигнина сульфатного за 20 суток оказались в пределах 0,003-0,006 сут<sup>-1</sup>. Значения скорости окисления лигнина сульфатного значительно ниже, чем скорости БПК, что говорит о сложном химическом составе трудноокисляемых лигнинных соединений и как следствие более длительном протекании процессов деструкции вещества. Для бимолекулярной и трехкомпонентной моделей коэффициент биохимического окисления  $k_1$  обозначается в виде  $\alpha$ .

Расчетным путем согласно методу О'Коннера-Доббинса определен коэффициент реаэрации  $k_2$  для зоны влияния сточных вод сульфат-целлюлозного предприятия, который зависит от глубины и скорости течения. Для исследуемой зоны влияния коэффициент  $k_2$  равен 0,4 сут<sup>-1</sup>.

Одним из основных параметров биохимического окисления является скорость окисления веществ, выраженная в новом коэффициенте  $\gamma$ , отражающем полноту процесса окисления органического вещества с учетом деятельности микроорганизмов. Пример записи исходных данных для расчета параметров биохимического окисления органического вещества для весеннего периода 2020 года представлен в таблице 2.

Таблица 2. Исходные данные для решения трехкомпонентной модели

Показатель	$t$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$k_1$	$k_2$	$c_{O_2np}$	$v$	$H$
	°С	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	сут <sup>-1</sup>	сут <sup>-1</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	м/с	м
БПК <sub>полн</sub>	14,3	5,50	5,7	4,4	0,200	0,4	10,2	0,67	19,0
Метанол	14,3	0,16	5,7	4,4	0,040	0,4	10,2	0,67	19,0
Лигнин сульфатный	14,3	15,00	5,7	4,4	0,006	0,4	10,2	0,67	19,0

где  $c_1$  – значение показателя органического вещества,  $c_2$  – концентрация растворенного кислорода,  $c_3$  – концентрация микроорганизмов,  $c_{O_2np}$  – предельное значение концентрации растворенного кислорода,  $v$  – скорость течения воды в водном объекте,  $H$  – глубина.

По полученным экспериментальным данным на основе трехкомпонентной модели был рассчитан коэффициент  $\gamma$ , учитывающий количество микроорганизмов в ходе окисления. Алгоритм расчета параметров модели биохимического окисления веществ по трехкомпонентной модели представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Алгоритм расчета параметров модели биохимического окисления загрязняющих веществ по трехкомпонентной модели

Значения коэффициента  $\gamma$  для показателя БПК<sub>полн</sub> согласно проведенным исследованиям равно 0,45 сут<sup>-1</sup>, для метанола значение коэффициента  $\gamma$  равно 0,533 сут<sup>-1</sup>, для лигнина сульфатного равно 0,03 сут<sup>-1</sup>, что показывает, что скорость окисления легкоокисляемого органического вещества (по БПК) выше, чем

трудноокисляемого (лигнин сульфатный). Сульфатный лигнин, образующийся в процессе сульфатной варки целлюлозы, относится к практически небиodeградируемым органическим веществам.

Кроме расчета коэффициента учета микроорганизмов трехкомпонентная модель биохимического окисления позволяет установить зависимости между величиной органического вещества, растворенного кислорода и количеством микроорганизмов в пробе в определенный момент времени (рисунки 2, 3). Данные зависимости построены в программе *MathCad15*.

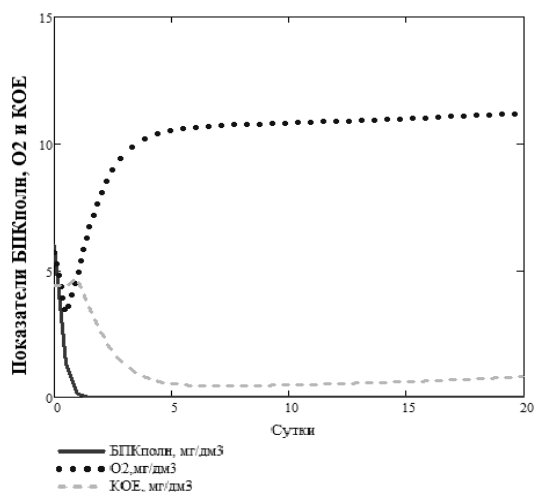


Рисунок 2 – Изменение показателей БПК<sub>полн</sub>, O<sub>2</sub> и микроорганизмов во времени

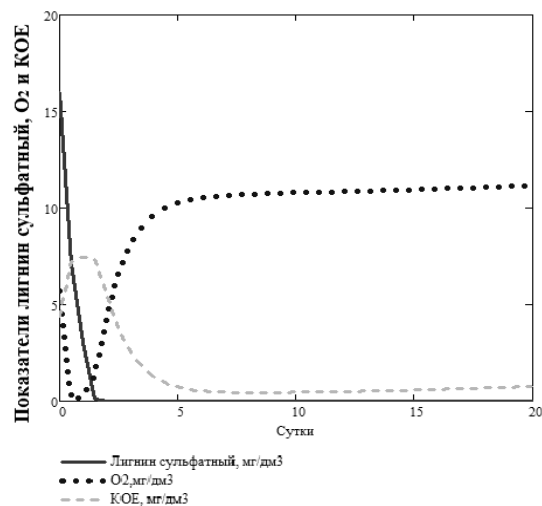


Рисунок 3 – Изменение лигнина сульфатного, O<sub>2</sub> и микроорганизмов во времени

На основе трехкомпонентной модели разработана методика нормирования сбросов сточных вод с учетом самоочищающей способности водного объекта. Разработанная методика нормирования сбросов сточных вод включает в себя несколько взаимосвязанных между собой этапов (рисунки 4). На первом этапе определяются: участок водного объекта, где наблюдается антропогенная нагрузка от производства; границы зоны исследования; расчетная схема с указанием точек контроля. Далее приводятся репрезентативные показатели качества воды исследуемого участка, сбор данных и замеры по гидрохимическим и микробиологическим параметрам в зонах начального и основного разбавления. Формируется база экспериментальных данных по параметрам, отражающим специфику сточных вод (БПК<sub>полн</sub>, лигнин сульфатный, метанол, растворенный кислород, количество микроорганизмов, выраженных в КОЕ, температура).

На следующем этапе осуществляется ввод исходных данных в трехкомпонентную модель – величину органического вещества (на примере БПК<sub>полн</sub>, метанола и лигнина сульфатного), концентрацию растворенного кислорода, количество микроорганизмов, участвующих в процессах окисления, коэффициенты биохимического окисления, коэффициент реаэрации с учетом температурного режима. На основе разработанного алгоритма проводится расчет параметров трехкомпонентной модели, получены коэффициенты биохимического окисления органического вещества при участии микроорганизмов ( $\gamma$ ) для отдельных репрезентативных показателей.

На заключительном этапе получения результатов моделирования и формирования выводов по самоочищающей способности водного объекта, проводится сравнительная оценка скоростей окисления органических веществ от места выпуска до контрольного створа. Следует отметить, что необходимо учитывать не только процессы биохимического окисления органических веществ, но и процессы перемешивания водных масс, массопереноса и осаждения.



Рисунок 4 – Методика нормирования сбросов сточных вод с учетом самоочищающей способности водного объекта

Процедура эколого-технологического нормирования сточных вод завершается расчетом и обоснованием экологических нормативов сброса конкретных веществ с учетом их биохимического окисления на основе нового научно-методического подхода, а также решением задачи эколого-экономической оптимизации для корректировки технологических параметров производства и систем очистки согласно наилучшим доступным технологиям в рассматриваемой отрасли. Методика нормирования сбросов сточных вод с учетом самоочищающей способности водного объекта включает результаты моделирования, полученные путем расчета трехкомпонентной модели биохимического окисления исследуемого вещества, которые учитываются при расчете эколого-технологических нормативов. Предложенная методика апробирована при выборе и обосновании оптимальных водоохранных мероприятий для системы сульфат-целлюлозное предприятие – очистные сооружения – водный объект.

**В четвертой главе** приведены результаты апробации трехкомпонентной модели биохимического окисления и проведена эколого-экономическая оптимизация рассматриваемой системы сульфат-целлюлозного предприятия согласно предложенной методике самоочищающей способности водного объекта с учетом концентрации микроорганизмов.

Расчет допустимой концентрации ( $C_{\text{доп}}$ ) и нормативов допустимого сброса для специфичных показателей сульфат-целлюлозного производства БПК<sub>полн</sub>, метанол и лигнин сульфатный проведен в соответствии водоохранным законодательством, при этом для расчета НДС использована формула (3) с введенным коэффициентом  $\gamma$ , учитывающая деятельность микроорганизмов:

$$C_{\text{доп}} = n(\text{ПДК} e^{-\gamma t} - C_{\text{ф}}) + C_{\text{ф}} \quad (3)$$

где ПДК – предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества в воде, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{ф}}$  – фоновая концентрация вещества в водном объекте выше выпуска

сточных вод, мг/дм<sup>3</sup>;  $n$  – кратность общего разбавления сточных вод в водном объекте;  $\gamma$  – введенный коэффициент учета микроорганизмов в ходе процессов окисления органического вещества, сут<sup>-1</sup>;  $t$  – время добегаания от места выпуска сточных вод до расчетного створа, сутки.

В таблице 3 представлены результаты расчета  $C_{\text{доп}}$  и НДС по сезонам за 2020 год в зависимости от гидрометеорологических условий, полученные без учета самоочищающей способности водного объекта.

Таблица 3. Величины  $C_{\text{доп}}$  и НДС без учета самоочищающей способности водного объекта

$C_{\text{доп}}$ , (мг/дм <sup>3</sup> ) и НДС (т/сезон) без учета разработанной методики			
Сезон / показатель	БПК <sub>полн</sub>	Метанол	Лигнин сульфатный
Зима	2,1 / 9,0	0,1 / 0,43	2,0 / 8,6
Весна	2,1 / 8,6	0,1 / 0,41	2,0 / 8,2
Лето	2,1 / 10,6	0,1 / 0,50	2,0 / 10,1
Осень	2,1 / 9,4	0,1 / 0,45	2,0 / 8,9

Для сравнения в таблице 4 предложены результаты расчета  $C_{\text{доп}}$  и НДС с учетом разработанной методики.

Таблица 4. Величины  $C_{\text{доп}}$  и НДС с учетом самоочищающей способности водного объекта

$C_{\text{доп}}$ , (мг/дм <sup>3</sup> ) / НДС (т/сезон) с учетом разработанной методики			
Сезон / показатель	БПК <sub>полн</sub>	Метанол	Лигнин сульфатный
Зима	15,1 / 64,6	0,29 / 1,25	10,2 / 43,6
Весна	17,9 / 73,3	0,16 / 0,67	2,00 / 8,2
Лето	18,0 / 91,1	0,14 / 0,71	2,00 / 10,1
Осень	15,2 / 67,7	0,23 / 1,04	5,7 / 25,1

Значения  $C_{\text{доп}}$  и НДС, полученные на основе разработанной методики с учетом микроорганизмов, возросли по сравнению с теми же величинами, но без учета деятельности микроорганизмов, что говорит о том, что микроорганизмы способны переработать большее количество органического вещества при сбросе в водный объект, что повышает самоочищающую способность водного объекта. В таблице 5 приведены результаты расчета экологических издержек с целью сравнения двух случаев для четырех сезонов, полученных по данным 2020 года.

Учет микроорганизмов в расчете НДС позволяет снизить значение сверхнормативного сброса на 50-95% для рассмотренных показателей: БПК<sub>полн</sub>, лигнин сульфатный, метанол. Изменение значений НДС влечет за собой изменение платы за сброс загрязняющих веществ, в этом случае сверхнормативное значение снижается, что приводит к оптимизации издержек предприятия по экологическим платежам.

Таким образом, предложенные коэффициент и модель позволяют снизить сверхнормативное значение органического вещества, которое является специфичным для данной отрасли, при разработке проекта НДС и КЭР для предприятий целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности.

Таблица 5. Сравнение экологических издержек сульфат-целлюлозного предприятия до и после применения разработанной методики нормирования сбросов сточных вод с учетом самоочищающей способности водного объекта

Сезон/ показатель	БПК <sub>полн.</sub> , тыс. руб/сезон	Метанол, тыс. руб/сезон	Лигнин сульфатный, тыс. руб/сезон
Зима	810,6 / 11,2	211,2 / 5,5	4779,7 / 2020,8
Весна	1271,3 / 15,7	195,3 / 5,2	4231,2 / 4231,2
Лето	1801,2 / 21,7	365,6 / 207,3	4428,4 / 4428,4
Осень	686,9 / 10,1	1032,3 / 567,8	3548,6 / 2268,8
Год	4569,9 / 58,7	1804,4 / 785,3	16987,8 / 12949,3
% снижения экологических издержек	99	56	24

При применении методики нормирования сбросов сточных вод с учетом самоочищающей способности водного объекта и трехкомпонентной модели биохимического окисления с учетом деятельности микроорганизмов будут оптимизированы экологические издержки для показателей, отражающих органические вещества.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментально-теоретическое обоснование показателей биохимического окисления органических веществ сточных вод сульфат-целлюлозного производства. Результаты проведенных исследований позволили определить исходные данные для ввода в модель, необходимые для расчета констант скорости окисления органических веществ с последующей идентификацией параметров трехкомпонентной модели биохимического окисления органического вещества.
2. Обоснован введенный коэффициент учета деятельности микроорганизмов в процессах биохимического окисления органических веществ в стоках сульфат-целлюлозного производства. Значение скорости окисления легкоокисляемых органических соединений в зоне влияния сульфат-целлюлозных сточных вод, исходя из величин БПК<sub>полн.</sub> составило 0,45 сут<sup>-1</sup> при участии микроорганизмов, для метанола 0,53 сут<sup>-1</sup>, для лигнина сульфатного – 0,03 сут<sup>-1</sup>.
3. Разработана трехкомпонентная модель биохимического окисления органических веществ сточных вод сульфат-целлюлозного производства на основе экспериментальных данных с учетом количества микроорганизмов, участвующих в процессах окисления.
4. Разработан алгоритм расчета параметров модели биохимического окисления органических веществ в стоках сульфат-целлюлозного производства, позволяющий определить параметры трехкомпонентной модели, в том числе коэффициент учета микроорганизмов.
5. Разработана методика нормирования сбросов сточных вод с учетом самоочищающей способности водного объекта при сбросе очищенных сточных вод сульфат-целлюлозного производства для оценки, прогноза и нормирования качества водных экосистем, на которые оказывается техногенное воздействие. Методика позволяет оптимизировать экологические издержки при проведении природоохранной деятельности предприятия.
6. На основании проведенного комплекса исследований, природных и антропогенных характеристик исследуемого водного объекта и эколого-технологических параметров основного производства и очистных сооружений сульфат-целлюлозного предприятия сделан прогноз и дана оценка качества

природной воды водного объекта в месте начального и основного разбавления сточных вод.

Предложенные в работе научные результаты могут быть использованы для обоснования нормативов допустимого сброса в зоне влияния очищенных сточных вод ЦБП в рамках разработки комплексных экологических разрешений.

## **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ**

### **Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:**

1. Шишкин, А.И. Идентификация показателей соизмеримости качества сбрасываемых очищенных стоков ЦБП с технологическими параметрами природоёмкости производства / А.И. Шишкин, М.С. Строганова // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2021. – вып. 235. – С. 256-269.
2. Шишкин, А.И. Повышение уровня экологичности целлюлозного природно-производственного комплекса для обеспечения норм допустимых сбросов / А.И. Шишкин, М.С. Строганова, И.В. Антонов, А.Ж. Адылова // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2020. – вып. 232. – С. 208-232.
3. Строганова, М.С. Методика оценки самоочищающей способности водоема при влиянии стоков сульфат-целлюлозного производства / М.С. Строганова, Н.А. Жильникова // Деревообрабатывающая промышленность – 2022. – № 1 – С. 89-101.
4. Строганова, М.С. Трехкомпонентная модель биохимического окисления органических веществ сточных вод ЦБП в зонах начального и основного разбавления / М.С. Строганова // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2021. – № 2 – С. 61-65.
5. Шишкин, А.И. Нормирование нагрузки при сбросе стоков ЦБП на трансграничном участке реки Вуокса / А.И. Шишкин, М.С. Строганова, И.В. Антонов // Вестник СПГУТД Серия 1. Естественные и технические науки. – 2019. – № 2. – С. 92-98.

### **Статьи в изданиях международных реферативных баз данных:**

6. Shishkin, A. Combined technology of field research and modeling in the development of the rationing method pulp mill wastewater in the conditions of deep water outlets / A. Shishkin, A. Chusov, M. Stroganova, A. Kushnerov // Journal of Physics: Conference Series. - 2020. – 1614. DOI:10.1088/1742-6596/1614/1/012057.
7. Epifanov, A. Modern information technologies for inventory of objects of ameliorative network of St. Petersburg / A. Epifanov, N. Zhilnikova, A. Smirnova, M. Stroganova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – 315 (3). – DOI: 10.1088/1755-1315/315/3/032017.
8. Epifanov, A.V. Modern technologies of the load rationing on large water systems / A.V. Epifanov, M.A. Epifanova, M.S. Stroganova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019 – 537. – DOI:10.1088/1757-899X/537/6/062016.

### **Статьи и другие публикации:**

9. Stroganova, M.S. Model parameters for biochemical oxidation of pulp mill liquor containing wastewater / M.S. Stroganova, A.I. Shishkin // Conference Proceeding Water Research and Innovations in Digital Era. – 2021. – P. 46-51.
10. Stroganova, M.S. Minimization of nature-intensity of sulphate production of various pulp products / M.S. Stroganova, A.I. Shishkin // Conference Proceeding Water Research and Innovations in Digital Era. – 2021. – P. 205-212.
11. Строганова, М.С. Оценка взаимовлияния БПК, O<sub>2</sub> и микроорганизмов, участвующих в процессах биохимического окисления стоков целлюлозно-бумажного комбината / М.С. Строганова, А.И. Шишкин, А.Ж. Адылова, Р.А. Елеулова // Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции для молодых ученых по проблемам водных экосистем. – 2021. – С. 83-85.

12. Шишкин, А.И. Экспериментальное определение констант скорости биологической очистки щелочесодержащих сточных вод в летне-осенний период 2019-2020 гг. / А.И. Шишкин, М.С. Строганова, А.Ж. Адылова, Х.О. Барххуев // Материалы II Международной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов ЦБП. – ВШТЭ СПбГУПТД. – 2020. – С. 84-90.
13. Stroganova, M.S. Efficiency of treatment facilities assessment of the pulp mill / M.S. Stroganova, A.I. Shishkin // Диалог культур: материалы XIII межвузовской научно-практической конференции с международным участием 2020 года (на английском языке) – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД. – 2020. – Часть I. – С. 93-97.
14. Строганова, М.С. Комплексная оценка качества природных вод Ладожского озера при воздействии сточных вод целлюлозного завода / М.С. Строганова, Э.С. Голиченко // Сборник материалов XXIV Международного Биос-форума, Молодежной Биос-олимпиады и 71 Межрегиональной с международным участием Биос-школы 2020. – 2020 – Книга 1. – С. 183-189.
15. Шишкин, А.И. Гармонизация российской и европейской систем эколого-технологического нормирования техногенной нагрузки для сохранения биоразнообразия на примере трансграничных водных объектов / А.И. Шишкин, М.С. Строганова, И.В. Антонов, А.И. Кушнеров, А.В. Елифанов // Сборник материалов XX Международного экологического Форума «День Балтийского моря». – 2019. – С. 139-142.
16. Антонов, И.В. Геоинформационная структура базы данных для модели переноса и превращения веществ в бассейне реки Луга / И.В. Антонов, М.С. Строганова, А.И. Шишкин, С.С. Сазанович, Х.О. Барххуев, И.А. Куватов // Сборник материалов XX Международного экологического Форума «День Балтийского моря». – 2019. – С. 192-195.
17. Stroganova, M.S. Integrated assessment of technogenic load on water ecosystems based on biodiversity and hydrochemical indices / M.S. Stroganova, A.I. Kushnerov, A.I. Shishkin // Conference proceedings of Reliable Water Supply, Wastewater Treatment and Reuse. – 2019. – P. 101-109.
18. Клюжева, С.В. Комплексная оценка качества воды Ладожского озера по гидрохимическим интегральным показателям / С.В. Клюжева, М.С. Строганова // Сборник материалов XXIII Международного Биос-форума и Молодежной Биос-олимпиады 2018. – 2019. – С. 375-380.
19. Строганова, М.С. Имитационная модель квотирования техногенной нагрузки для водопользователей трансграничных водных объектов // М.С. Строганова, А.И. Шишкин // Сборник материалов XXIII Международного Биос-форума и Молодежной Биос-олимпиады: Любавич. – 2018. – С. 125-132.
20. Строганова, М.С. Эколого-технологическое нормирование техногенной нагрузки для природно-технических комплексов ЦБП / М.С. Строганова, А.И. Шишкин // Материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов в области целлюлозно-бумажной промышленности, посвященной памяти В.А. Чуйко. – ВШТЭ СПбГУПТД. – 2018. – С. 142-148.
21. Строганова, М.С. Квотирование нагрузки отдельных водопользователей трансграничных водных объектов на геоинформационной основе / М.С. Строганова, И.В. Антонов, А.И. Шишкин // Сборник Международной научно-технической конференции: Системы контроля окружающей среды: Колорит. – 2018. – С. 121-122.
22. Stroganova, M. Functional model for engineering protection of water bodies in different types of technology-related impact / M. Stroganova, A. Shishkin, I. Shishkin, A. Epifanov, M. Epifanova, I. Antonov, A. Kushnerov // The 2nd International Integrated Conference and Concert on Convergence. – Saint Petersburg. – 2016. – P. 200-203.