

УДК 676.088 : 628.39

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ, МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА В КОНДЕНСАТАХ СУЛЬФАТНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Л. А. МОСУР, Н. П. ТРЯСЦИНА, Я. В. НИКИТИН, Д. Б. БОЛОТИН,
А. Ф. ТРОЯНСКАЯ, Т. Ф. ЛИЧУТИНА

ВНПОбумпром
Соломбальский ЦБК

При производстве сульфатной целлюлозы в варочном и выпарном отделениях образуются отработанные растворы — варочные и выпарные конденсаты, которые на большинстве предприятий сбрасывают в общезаводской сток без локальной очистки. Основные компоненты этих конденсатов, определяющие БПК сточной воды, — метанол (М), этанол (Э) и терпены. Запах и токсичность конденсатам придают низкомолекулярные серосодержащие вещества — сероводород (СВ), метилмеркаптан (ММ), диметилсульфид (ДМС), диметилдисульфид (ДМДС).

Необходимость исследования состава конденсатов варочного и выпарного цехов возникла в связи с предполагаемым строительством локальных очистных сооружений и проведением экологической оценки этого мероприятия. В качестве объектов исследования источников конденсатов выбраны Архангельский ЦБК и Соломбальский ЦБК.

Архангельский ЦБК (II очередь) вырабатывает сульфатную небеленую целлюлозу непрерывным способом из хвойного сырья для основного слоя тарного картона и бумаги основы для гофрирования (выход 54 %). Характеристика белого щелока: массовая доля активной щелочи в пересчете на Na_2O изменялась от 75,0 до 106,3 г/л и в среднем составила 99,2 г/л; сульфидность изменялась от 21,4 до 35,1 % и в среднем составила 29,6 %. Упаривание черного щелока производят на двух шестикорпусных выпарных установках со смешанной схемой питания щелоком до концентрации 52...55 % абс. сухих веществ.

Соломбальский ЦБК вырабатывает сульфатную небеленую целлюлозу марок НС-1 и НС-2 из хвойной древесины периодическим и непрерывным способами (выход 46 %, соотношение производительностей целлюлозных потоков 1 : 2,8). Характеристика белого щелока: массовая доля активной щелочи в пересчете на Na_2O изменялась от 100,0 до 102,8 г/л, в среднем составила 101,5 г/л; сульфидность изменялась от 28,7 до 32,0 % и в среднем составила 30,4 %. Черный щелок уплотняют на шестикорпусной установке до концентрации 38,0 % абс. сухих веществ и доупаривают на пятикорпусной установке с концентратором до 55,4...60,0 % абс. сухих веществ.

Определение состава конденсатов проводили с помощью газохроматографического метода анализа равновесного пара (АРП) на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором [2]. Резко повышается чувствительность определения ММ, ДМС, ДМДС и скипидара, имеющих наиболее высокие коэффициенты распределения в системе газ — жидкость.

Термодинамическое равновесие в системе жидкость — пар устанавливали в стандартных пенициллиновых склянках. Объем анализируемой жидкости 5 см³. При температуре $75,0 \pm 0,2$ °С равновесие достигается в течение 10 мин. Количественное определение компонентов проводили методом внутреннего стандарта, используя раствор метилэтилкетона с массовой долей 0,5 %.

Условия газохроматографического анализа: стеклянная колонка длиной 2,0...3,0 м; внутренний диаметр 3 мм; насадка, содержащая 10 % ПЭГ-1000 на целите-545 (70...100 меш) или хроматоне N-AW (0,16...0,25 мм); температура испарителя и детектора — 200 °С, температуру колонки программировали от 40...50 °С до 80...100 °С со скоростью 3 °С/мин; расход гелия — 30 см³/мин.

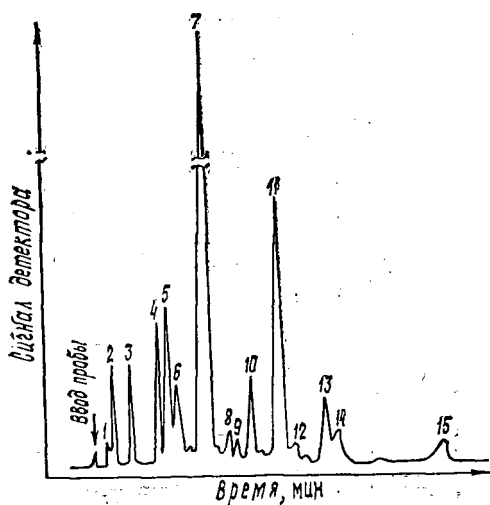
Типичная хроматограмма конденсатов сульфатно-целлюлозного производства приведена на рисунке. Градуировочные графики для ин-

дивидуальных компонентов получены в аналогичных условиях на стандартных растворах.

Кроме того, серосодержащие вещества (СВ, ММ, ДМС, ДМДС) определяли методом газодсорбционной хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием на хроматографе «Цвет-164».

Условия хроматографического определения: стеклянная колонка (2 м × 3 мм); полисорб-1 (0,2...0,5 мм); температура колонки — 165 °С, испарителя и детектора — 200 °С; расход гелия — 35 см³/мин; 0,5...1,0 мкл анализируемого раствора вводили в испаритель хроматографа и измеряли площади пиков при помощи электронного цифрового интегратора ИЦ-26.

Хроматограмма конденсата, сульфатно-целлюлозного производства:
1 — метилмеркаптан; 2 — диметилсульфид; 3 — ацетон; 4 — метилэтилкетон; 5 — метанол; 6 — этанол; 7 — α-пинен; 8 — камфен; 9 — диметилдисульфид; 10 — β-пинен; 11 — Δ³-карен; 12 — α-терпинен; 13 — дипентен; 14 — β-фелландрен; 15 — терпинолен



Содержание компонентов в пробе определяли по градуировочным графикам в координатах логарифм массы вводимого вещества — логарифм площади пика. Необходимость построения такого рода графиков вызвана нелинейной (степенной) зависимостью сигнала от количества вещества, проходящего через детектор. Концентрацию серосодержащего компонента C определяли по формуле $C = m/V$ (где m — масса компонента, рассчитанная по градуировочному графику, мг; V — объем конденсата, взятого для анализа, мкл).

В табл. 1 приведены удельное количество серосодержащих соединений, метанола и этанола, их относительное содержание в варочных и выпарных конденсатах двух обследованных предприятий. Общая закономерность распределения серосодержащих соединений сохраняется для обоих предприятий. Массовая доля ММ, ДМС и ДМДС равна 70...92% в конденсатах варочного цеха против 8...30% в выпарных конденсатах. При этом общее количество серосодержащих соединений (в пересчете на серу) составило для АЦБК 0,30...0,75 и 0,36...1,54 кг/т целлюлозы для СЦБК. На долю варочных конденсатов приходится 42...49%. Метанола в конденсатах этих предприятий содержится 1,9...7,8 и 3,1...5,5 кг/т целлюлозы, а этанола — 0,27...0,69 и 0,4...1,8 кг/т целлюлозы соответственно.

Табл. 2 иллюстрирует состав конденсатов пятикорпусной вакуум-выпарной станции № 3, работающей по схеме противотока на Соломбальском ЦБК. Слабозагрязненный конденсат поступает от второго и третьего корпусов. Сильнозагрязненный образуется в греющих камерах четвертого и пятого корпусов; в поверхностном теплообменнике I ступени от конденсации сокового пара из сепаратора пятого корпуса; в поверхностном теплообменнике II ступени, куда поступают несконденсировавшиеся газы из греющих камер второго, третьего, четвертого

и пятого корпусов и поверхностного теплообменника I ступени; при охлаждении и перекачке несконденсировавшихся газов, поступающих на локальную очистку после теплообменника II ступени.

Как видно из табл. 2, на долю сильнозагрязненных конденсатов приходится 62,4 % от их общего объема. Массовая доля серосодержащих соединений в этих конденсатах равна 90 % (в пересчете на серу), метанола — 98,6 %, этанола — 98,0 %. Наибольшее количество метано-

Таблица 1

Распределение серосодержащих соединений и спиртов в процессе варки целлюлозы и упаривания щелоков

Компонент	Архангельский ЦБК			Соломбальский ЦБК								
	Варочный цех		Выпарной цех	Варочный цех		Выпарной цех						
	г/т	%		г/т	%		г/т	%				
Сероводород	65,0	117,0	25,0	130,0	523,0	75,0	64,0	115,0	24,0	136,6	616,7	76,0
Метилмеркаптан	75,0	115,0	80,0	4,5	77,5	20,0	54,0	155,0	71,0	21,6	564,7	29,0
Диметилсульфид	93,0	195,0	92,0	2,0	33,0	8,0	180,0	312,0	71,0	20,7	292,5	29,0
Диметилдисульфид	9,3	23,4	92,0	0	4,2	8,0	25,0	51,0	70,0	5,4	36,9	30,0
Метанол	418,0	566,0	13,0	1464	7430	87,0	204,0	525,0	5,5	2921	5229	94,5
Этанол	42,0	58,7	12,0	225,0	634,0	88,0	25,7	65,1	6,3	378,0	1113	93,7

Примечание. Расход конденсата на АЦБК: в варочном цехе 0,5 м³/т (6,7 %), в выпарном — 7,0 м³/т (93,3 %); на СЦБК соответственно 0,6 м³/т (8,3 %) и 6,6 м³/т (91,7 %).

Таблица 2
Распределение серосодержащих соединений и спиртов в конденсатах вакуум-выпарной станции Соломбальского ЦБК

Компонент	Слабозагрязненный конденсат			Общий поток			Сильнозагрязненный конденсат					
	Слабозагрязненный конденсат		г/т	Общий поток		г/т	I ступени			II ступени		
	кг/ч	%		кг/ч	%		кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
Сероводород	1,20	11,2	46,6	9,8	381,0	0,90	8,1	35,0	6,2	56,3	241,2	
Метилмеркаптан	0,45	4,5	17,5	9,4	367,0	0,14	1,4	5,4	8,7	87,8	338,5	
Диметилсульфид	0,25	5,9	9,7	3,9	153,0	0,16	3,8	6,2	3,6	85,7	140,0	
Диметилдисульфид	0,10	15,3	3,9	0,5	21,4	0,36	4,0	14,0	0,5	78,5	198,4	
Метанол	1,20	1,4	46,6	85,5	3326,0	24,70	28,4	961,0	5,3	6,2	206,2	
Этанол	0,17	1,2	6,6	13,9	540,8	5,00	35,7	196,0	0,9	6,9	37,7	

Примечание. 1. После поверхностного теплообменника II ступени включен теплообменник перед локальной очисткой и дурнопахнущая вода. 2. Расход слабозагрязненного конденсата 77,5 м³/ч (37,6 %); сильнозагрязненного: общий поток — 128,5 м³/ч (62,4 %), поверхностный теплообменник I ступени — 37,0 м³/ч (17,9 %), II ступени и др. — 8,5 м³/ч (4,12 %).

ла и этанола образуется в конденсате от первого вскипания слабого щелока, а основная масса серосодержащих летучих соединений — в конденсате от поверхностного теплообменника второй ступени.

В табл. 3 представлены данные по распределению соединений, содержащих серу, и спиртов в конденсатах выпарного цеха Архангельского ЦБК, условно разделенных на слабо- и сильнозагрязненные с учетом особенностей выпарной станции. Сильнозагрязненный конденсат отводится от пятого, шестого корпусов и поверхностных теплообменников, а слабозагрязненный — от третьего и четвертого корпусов. Первый и второй корпуса питаются свежим паром. Объем сильнозагрязненного конденсата составляет 64,5 % от общего количества; в нем сосредоточено 85,7 % серосодержащих соединений (в пересчете на серу), 98 % метанола и 100 % этанола.

Таблица 3

Распределение серосодержащих соединений и спиртов в конденсатах выпарного цеха Архангельского ЦБК

Компонент	Сильнозагрязненный конденсат			Слабозагрязненный конденсат		
	кг/ч	%	г/т	кг/ч	%	г/т
Сероводород	10,16	88,3	238,5	1,34	11,7	31,2
Метилмеркаптан	0,82	55,8	19,2	0,65	44,2	15,2
Диметилсульфид	0,39	93,3	9,1	0,03	6,7	0,7
Диметилдисульфид	0,02	79,2	0,5	0,01	20,8	0,1
Метанол	153,30	98,0	3600,0	3,06	2,0	71,8
Этанол	20,70	100,0	486,0	0,00	0,0	0,0

Примечание. Расход сильнозагрязненного конденсата 193,0 м³/ч (64,5 %); слабозагрязненного — 104,4 м³/ч (35,5 %).

Данные о распределении соединений, загрязняющих конденсаты, подтвердили индивидуальность обследованных предприятий при сохранении общих закономерностей распределения, достаточно широко освещенных в печати [1, 3, 4]. Результаты могут быть использованы при проектировании систем очистки конденсатов и расчете сокращения сброса серосодержащих соединений, метанола и этанола со сточными водами на внеплощадочные очистные сооружения, а также для оценки улучшения экологической обстановки региона с вводом сооружений локальной очистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Борнсов Г. В., Богомолов Б. Д. Очистка варочных и выпарных конденсатов в сульфатно-целлюлозном производстве // Охрана окружающей среды: Обзор информ.— М.: ВНИПИЭИлеспром, 1984.— Вып. 2.— 44 с. [2]. Витенберг А. Г., Иоффе Б. В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе.— Л.: Химия, 1983.— 324 с. [3]. Обработка конденсатов в выпарных аппаратах со свободно падающей пленкой щелока (По материалам АО «Альстрем») // Бум. пром-сть.— 1988.— № 12.— С. 16—18. [4]. Virkola N.-E., Honkanen K. Wastewater characteristics // Water Sci Technol.— 1985.— V. 17, N 1.— P. 1—28.

Поступила 26 апреля 1990 г.