

ного щелока и значительно ниже, чем щелоков при сульфатной и щелочной сульфитной варках. Поскольку доля минеральной части в сухом остатке в отработанном содово-натронном щелоке меньше, чем в моносульфитном, одинаковую теплоту сгорания можно объяснить только меньшим относительным содержанием продуктов деструкции лигнина и большим содержанием продуктов деструкции углеводов в органической части отработанного содово-натронного раствора. Реальная разность в значениях теплотворной способности сухого вещества различных отработанных щелоков и содово-натронного щелока меньше за счет того, что восполнение потерь химикатов при всех способах производства, кроме содово-натронного (иногда моносульфитного), производится до их сжигания.

При оценке способов производства ПЦ необходимо учитывать экономичность системы регенерации химикатов из отработанных щелоков и возможность восполнения потерь дешевыми и недефицитными химикатами. Сульфатный и натронный способы имеют хорошо освоенную, но малоэкономичную для полуцеллюлозного производства систему регенерации. Удобными, с точки зрения регенерации химикатов из отработанных растворов, следует считать содово-натронный способ и с зеленым щелоком. Однако применение варки с зеленым щелоком вызывает ряд трудностей, связанных с охраной окружающей среды. Низкий рН щелока в конце варки приводит к выделению  $H_2S$  и других серосодержащих соединений из раствора. Повышение рН за счет увеличения расхода общей щелочи или использование щелочных буферных агентов приводит к уменьшению выхода ПЦ. Использование для варки окисленного зеленого щелока или окисление компонентов газовой фазы в конце варки также не нашло практического применения ввиду необходимости установки сложного дополнительного оборудования.

Регенерацию химикатов при использовании содово-натронного способа можно осуществить по следующей простой схеме: выпаривание отработанного щелока — сжигание — растворение плава — добавление к раствору плава свежего каустика.

Основываясь на представленных в работе данных, можно заключить, что наиболее перспективен бессернистый содово-натронный способ варки полуцеллюлозы. Он позволяет значительно повысить выход волокнистого полуфабриката, почти полностью устранить загрязнение окружающей среды и снизить капитальные затраты на регенерацию.

Поступила 29 мая 1986 г.

УДК 676.11.082.1

## СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ЧЕРНЫХ СУЛЬФАТНЫХ ЩЕЛОКОВ ВАРОК ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ И ХВОЙНЫХ ПОРОД

*Л. В. КОСЮКОВА, Т. И. ПРОХОРЧУК, Е. Н. КИБАСОВА,  
В. И. СЕДЫХ, А. И. КИПРИАНОВ*

ЦНИЛХИ, Ленинградская лесотехническая академия

Проблемы комплексного использования древесного сырья в целлюлозном производстве, а также эффективной очистки промышленных стоков обуславливают необходимость глубокого изучения состава органических веществ отработанных щелоков разного происхождения.

В связи с этим исследован состав органических веществ производственных черных щелоков (ЧЩ) сульфатных варок древесных лиственных и хвойных пород Сыктывкарского ЛПК и Сегежского ЦБК. Средние пробы щелоков отобраны из нижнего расши-

рительного резервуара установок типа Камюр и в выпарном цехе. На листовном потоке Сыктывкарского ЛПК перерабатывают древесину березы и осины с примесью до 10 % хвойных пород, на хвойном потоке — древесину ели и сосны с примесью листовных пород до 10 %; на Сегежском ЦБК — древесину сосны с примесью листовных пород.

Характеристика черных сульфатных щелоков приведена в табл. 1. Содержание лигнина в них определено по методике Н. Ф. Комшилова [3], нелетучих эфирорастворимых и водорастворимых веществ получено в результате группового разделения органических веществ щелоков по описанной ранее схеме [1]. Обращает внимание закономерно более высокое содержание лигнина и меньшее — летучих кислот в ЧЩ от варок хвойной древесины по сравнению со щелоком из листовенной древесины.

Таблица 1

Черный щелок	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	рН	Массовая доля в ЧЩ, %					
			сухо-го остатка	зола	летучих кислот	лигнина	нелетучих эфирорастворимых веществ	нелетучих водорастворимых веществ
Листовенного потока Сыктывкарского ЛПК	1 097	11,1	17,7	5,9	2,5	4,6	1,9	3,6
Хвойного потока Сыктывкарского ЛПК	1 109	12,2	21,2	6,4	2,1	6,4	2,1	4,1
Сегежского ЦБК (1)	1 095	11,8	18,1	5,9	1,9	5,2	2,3	3,0
» » (2)	1 202	11,4	35,5	11,6	3,5	11,1	2,9	6,3

Выделенная при групповом разделении нелетучая часть водорастворимых веществ (НВРВ) исследована методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Предварительно компоненты фракции переведены в триметилсилиловые эфиры.

Анализ выполнен при следующих условиях: хроматограф «Хром-42» с пламенно-ионизационным детектором; колонка стеклянная (2 500 × 3 мм); сорбент — 5 % силиконового масла SE-30 на хроматоне N—AW—DMCS зернением 0,20... 0,25 мм; программирование температуры колонки от 100 до 220 °С со скоростью 2°/мин; температура испарителя 280 °С; скорость газа-носителя (гелия) 80 мл/мин, водорода 30 мл/мин, воздуха 400 мл/мин; объем вводимой пробы 5... 10 мкл. Способы идентификации компонентов и определения их количественного состава те же, что и в работах [1, 2].

Элюируемая часть НВРВ составляла 47... 49 % от их массы для черных щелоков Сыктывкарского ЛПК и 74 % для щелока Сегежского ЦБК (2) и содержала алифатические оксикислоты C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub> с примесью нейтральных соединений (табл. 2).

Идентифицировано 26 компонентов. Моно- и диоксикарбоновые кислоты составляли 37... 46 % от массы элюируемых соединений, полиоксикарбоновые — 34... 41 %, нейтральные — 4... 14 %, причем наибольшая доля последних содержалась в листовном щелоке. Из числа монооксикарбоновых кислот во фракциях НВРВ черных щелоков Сыктывкарского ЛПК преобладали гликолевая, молочная и α-оксимасляная кислоты, которые в сумме составляли третью часть от массы элюируемых компонентов; в ЧЩ Сегежского ЦБК значительна доля молочной кислоты (25 %), за ней следовали α-оксимасляная и α, δ-диоксивалериановая кислоты; эти три кислоты в сумме достигали 40 % от массы элюируемых соединений.

Среди полиоксикарбоновых кислот НВРВ листовного щелока основными являлись ксилонизосахариновая и β-глюкоизосахариновая кислоты; в хвойных щелоках — β-глюкоизосахариновая и α-глюкоизосахариновая кислоты. Каждая из этих пар полиоксикарбоновых кислот составляла в сумме 25... 30 % от массы элюируемых компонентов. Сле-

Таблица 2

## Состав нелетучей части водорастворимых веществ ЧЩ

Компоненты	Массовая доля компонентов, % от суммы элюируемых соединений, в ЧЩ		
	лиственного потока Сыктывкарского ЛПК	хвойного потока Сыктывкарского ЛПК	Сегежского ЦБК (2)
Моно- и диоксикарбоновые кислоты C <sub>2</sub> — C <sub>5</sub> :			
гликолевая	11,4	16,4	4,8
молочная	12,9	10,8	24,9
β-оксипропионовая	0,3	0,1	0,2
глицериновая	0,3	1,0	0,2
α-оксимасляная	8,4	5,3	8,1
α, β-диоксимасляная	0,3	1,3	—
α, γ - »	1,8	3,5	0,6
β, γ - »	0,6	1,1	0,2
α, δ-диоксидвалериановая	0,6	2,2	7,3
Всего . . .	36,6	41,7	46,3
Полиоксикарбоновые кислоты C <sub>5</sub> — C <sub>6</sub> :			
2-метилэритроновая	0,3	—	0,7
α-ксилометасахариновая + арабиноза	1,4	0,9	0,5
β-ксилометасахариновая	0,7	0,6	1,2
ксилоизосахариновая	14,7	2,2	2,0
α-глюкометасахариновая	0,4	1,6	1,8
β - »	0,5	1,3	2,7
α-глюкоизосахариновая	3,8	6,4	7,6
β - »	10,2	18,1	21,9
глюкосахариновая	1,2	—	0,3
3,6-дидезоксиарабиногексоновая	4,0	1,8	1,1
арабионовая	1,8	0,7	1,2
глюконовая	0,3	0,7	0,2
Всего . . .	39,3	34,3	41,2
Двухосновные кислоты:			
щавелевая	1,8	0,3	2,3
Нейтральные соединения:			
глицерин	12,7	3,3	3,1
ксилоза	0,3	0,3	0,2
глюкоза	0,6	2,1	0,7
Всего . . .	13,6	5,7	4,0
Неидентифицированные соединения	8,7	18,0	6,2

довательно, на долю пяти оксикислот в лиственном щелоке приходилось 58 % от массы элюируемых соединений, в хвойных — 57...70 %. Массовая доля глицерина значительно выше в НБРВ лиственного щелока по сравнению с хвойными.

Выделенные при групповом разделении органических веществ щелоков эфирорастворимые вещества (ЭРВ) далее были разделены на 5 фракций: фенолосодержащие (эфиро- и бутанолорастворимые), высших жирных и смоляных кислот (эфиро- и бутанолорастворимые), нейтральных веществ. Фенолосодержащие фракции в сумме достигали 66...70 % от массы нелетучей части ЭРВ. Эти фракции (эфиро- и бутанолорастворимые отдельно) исследованы методом ГЖХ после полной этерификации всех присутствующих в них компонентов (ацетилирование и метилирование [4]).

Анализ проводили на хроматографе «Вырхром-1А» при следующих условиях: неподвижная фаза — 15 % силиконового масла ДС-550 на хроматоне N — AW — ДМС

зернением 0,20...0,25 мм, колонка из нержавеющей стали длиной 3 м с внутренним диаметром 3 мм; программирование температуры от 140 до 240 °С со скоростью 2°/мин; скорость газа-носителя (гелия) 90 мл/мин; температура испарителя 270 °С; температура блока пламенно-ионизационного детектора 250 °С.

Полученные для каждой из фракций данные пересчитаны на условную единую фракцию с учетом массовой доли каждой из них и каждого компонента (табл. 3).

Таблица 3  
Состав низкомолекулярных фенольных компонентов ЧЩ

Компоненты	Массовая доля компонентов, % от суммы элюируемых соединений, в ЧЩ		
	лиственного потока Сыктывкарского ЛПК	хвойного потока Сыктывкарского ЛПК	Сережского ЦБК (1)
<b>Фенолы:</b>			
фенол	1,8	0,5	0,1
m + p-крезолы	0,4	0,7	0,4
2,3-ксиленол	0,4	—	—
2,4 + 2,5-ксиленолы	3,9	7,5	9,6
2,6-ксиленол	0,1	0,5	0,5
3,5-ксиленол	0,4	0,6	0,5
гваякол	5,4	8,7	11,4
4-метилгваякол	0,4	0,4	0,3
4-этилгваякол	0,4	0,6	0,6
4-пропилгваякол	0,2	0,2	0,6
эвгенол	0,1	0,4	0,4
цис-изоэвгенол	0,7	0,7	1,0
транс-изоэвгенол	1,0	0,3	—
пирокатехин	0,1	0,5	—
4-метилпирокатехин	0,2	0,7	0,8
гидрохинон	0,1	0,4	—
сирингол	14,4	2,3	3,7
<b>Всего . . . .</b>	<b>30,0</b>	<b>25,0</b>	<b>29,9</b>
<b>Альдегидо- и кетофенолы:</b>			
p-оксибензальдегид	0,2	0,1	—
ванилин	4,9	12,3	18,2
сиреневый альдегид	8,4	5,0	1,6
p-оксиацетофенон	0,2	1,7	—
ацетованилон	4,0	9,4	12,2
пропиованилон	1,1	1,1	1,0
ацетосирингон	13,1	3,6	2,5
пропиосирингон	0,5	0,4	0,9
<b>Всего . . . .</b>	<b>32,4</b>	<b>33,6</b>	<b>36,4</b>
<b>Фенолокислоты:</b>			
p-оксибензойная	1,4	2,8	2,8
протокатеховая	0,4	3,9	2,1
ванилиновая	4,9	7,4	10,3
гомованилиновая	0,3	0,4	0,1
феруловая	5,3	1,8	0,8
сиреневая	13,2	2,3	2,2
<b>Всего . . . .</b>	<b>25,5</b>	<b>18,6</b>	<b>18,3</b>
<b>Фенолоспирты:</b>			
ванилиновый спирт	1,1	0,5	0,4
Неидентифицированные соединения	11,0	22,3	15,0

Элюируемые соединения в суммарной фенолосодержащей фракции, т. е. мономеры, составляли около 30 % для щелоков Сыктывкарского ЛПК и около 20 % для щелока Сережского ЦБК (1); неэлюируемые

соединения достигали соответственно 70...80 %, подтверждая присутствие олигомеров в фенолосодержащих фракциях ЭРВ.

Полученные данные показали, что в массе элюируемых соединений преобладали карбонилсодержащие фенолы, составлявшие 52...58 %. Причем в листовном щелоке несколько выше доля фенолокислот по сравнению с хвойными и ниже доля альдегидо- и кетофенолов. В группе фенолов идентифицировано 19 компонентов, основными из которых для листовного щелока являлись сирингол и гваякол, в хвойных щелоках — гваякол и 2,4 + 2,5-ксиленолы. В группе альдегидо- и кетофенолов идентифицировано 8 компонентов, основные из которых в листовном щелоке — ацетосирингон и сиреневый альдегид, в хвойных — ванилин и ацетованилон. В группе фенолокислот идентифицировано 6 компонентов, из числа которых в листовном щелоке преобладали сиреневая, феруловая и ванилиновая кислоты; в хвойных — ванилиновая и протокатеховая кислоты.

В целом в массе элюируемых фенолов листовного щелока преобладали сирингол и его производные (сирингол, сиреневый альдегид, ацетосирингон, сиреневая кислота составляли в сумме 49,1 % от массы элюируемых компонентов), в тех же фракциях хвойных щелоков преобладали гваякол и его производные (гваякол, ванилин, ацетованилон, ванилиновая кислота в сумме составляли 37,8...52,1 %). Полученные данные убедительно свидетельствуют о влиянии сырьевого фактора на состав фенолов черных щелоков.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Водорастворимые вещества сульфатных щелоков. 1. Исследование качественного состава водорастворимых веществ черных щелоков, полученных при варке древесины листовных пород/ Л. В. Косюкова, Н. В. Галянова, Л. П. Полякова и др.// Химия древесины.— 1981.— № 5.— С. 82—87. [2]. Водорастворимые вещества сульфатных щелоков. 2. Количественное определение водорастворимых веществ/ Л. В. Косюкова, Н. В. Галянова, Л. П. Полякова и др.// Химия древесины.— 1981.— № 5.— С. 88—91. [3]. Сульфатный черный щелок и его использование/ Н. Ф. Комшилов, М. Н. Летоняки, Л. Г. Пилюгина и др.— М.: Лесн. пром-сть, 1969.— 184 с. [4]. Эфирирастворимые вещества сульфатных черных щелоков. 1. Исследование состава низкомолекулярных фенольных компонентов/ Л. В. Косюкова, Л. Д. Низякова, А. И. Киприанов, Т. И. Прохорчук// Химия древесины.— 1980.— № 3.— С. 81—86.

Поступила 28 августа 1986 г.

УДК 626.394

### ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД СУЛЬФАТ-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГРЕССИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

Г. Ю. МЕТЕЛКИНА, А. И. ШИШКИН

Ленинградский технологический институт ЦБП

Для обоснования выбора и оптимизации водоохраных мероприятий в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) необходимо прогнозировать качество воды водного объекта и обосновать предельно допустимый сброс (ПДС) сточных вод. При прогнозировании могут быть использованы детерминированные или стохастические модели.

В настоящее время вероятностные модели прогноза эффекта очистки сточных вод применяют редко, так как обычно нет информации о распределении случайных значений исследуемых параметров. Концентрации показателей качества воды имеют все свойства случайных величин, поэтому для оценки качества сточной и речной воды необходимо, в первую очередь, определить закон распределения исследуемых показателей.