

УДК 676.163.022

Е.А. Покусаева, Е.В. Новожилов

Покусаева Елена Александровна родилась в 1974 г., окончила в 1996 г. химико-технологический факультет Архангельского государственного технического университета. Закончила аспирантуру на кафедре биотехнологии АГТУ в 2002 г. Имеет 6 печатных работ в области переработки сульфитных щелоков.



Новожилов Евгений Всеволодович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор кафедры биотехнологии Архангельского государственного технического университета, лауреат премии им. М.В. Ломоносова Архангельской областной комсомольской организации. Имеет свыше 100 научных трудов в области технологии целлюлозы и технологии переработки сульфитных щелоков.



ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ДЕСУЛЬФИТАЦИЮ СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕЩЕЛАЧИВАНИЯ

Установлено, что основным фактором, влияющим на процесс десульфитации сульфитного щелока в процессе перещелачивания, является расход щелочного реагента.

Ключевые слова: сульфитный щелок, карбонилгидросульфитные соединения, щелочные реагенты, десульфитация.

Основным этапом подготовки сульфитного щелока (СЩ) к биохимической переработке является стадия десульфитации, на которой происходит удаление диоксида серы и разрушение карбонилгидросульфитных соединений (КГС) сахаров [3]. В классической технологии десульфитации используются способы, основанные на физических методах удаления SO_2 , такие как продувка паром и продувка воздухом. Но для щелоков с высоким содержанием сернистых соединений более перспективно использование химических реагентов [3]. Нами был разработан способ подготовки СЩ методом перещелачивания. Сущность его заключается в нейтрализации щелока щелочным реагентом до рН 8,5 ... 9,5 и последующем выдерживании в течение заданного времени.

Цель нашей работы – на основе планирования эксперимента получить уравнения регрессии, связывающие степень десульфитации щелока с основными факторами процесса перещелачивания, а по ним оценить степень влияния этих факторов и выявить режимы, обеспечивающие наилучшую подготовку СЩ перед биохимической переработкой.

Для реализации ортогонального плана Коно второго порядка [1] в качестве переменных были выбраны четыре фактора: температура (X_1), продолжительность обработки (X_2), расход щелочного реагента (X_3) и концентрация сухих веществ (СВ) в СЩ (X_4).

В исследовании использовали СЩ Котласского ЦБК после варки вискозной целлюлозы с кислотой на натриевом основании.

Плотность щелока может изменяться в широких пределах в зависимости от используемого промывного оборудования. В данной работе различную концентрацию СВ получали разбавлением исходного щелока водой. Интервалы варьирования таких факторов, как температура и продолжительность обработки, выбирали исходя из конкретных условий производства. Нижний предел температуры был принят 30 °С, так как биохимические процессы при ферментации дрожжей протекают в интервале 30 ... 38 °С, верхний – 90 °С – примерно соответствует температуре щелока, поступающего в биохимический цех. Продолжительность обработки зависит от объема сборника, но, как правило, бывает не менее 1 ч, поэтому был принят интервал варьирования от 1 до 5 ч.

Предварительные опыты со щелоками различных предприятий показали, что, кроме аммиачной воды (25 %-й раствор аммиака), в качестве реагента для перещелачивания может быть использован раствор гидроксида натрия [4]. Интервалы варьирования факторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Факторы процесса перещелачивания при подготовке СЩ

Код	Температура, °С	Продолжительность, ч	Расход щелочного реагента, мл/л		Концентрация СВ, %
			Аммиачная вода	Гидроксид натрия	
+ 1	30	1	20	10	2,8
0	60	3	40	30	6,9
- 1	90	5	60	50	11,0

В каждой точке планирования проводили две серии параллельных опытов. В обработанных пробах щелока определяли содержание суммы соединений SO_2 , начальное и конечное значение pH, содержание общих редуцирующих веществ (РВ), кислотность или щелочность. Величину щелочности выражали в мг-экв/л, что соответствует 1 мл 0,1 н раствора серной кислоты, израсходованной на титрование 100 мл исследуемого щелока с индикатором Андерсена. Расход щелочных реагентов задавали в мл/л СЩ. С учетом концентрации активного вещества в реагенте 1 мл аммиачной воды способен нейтрализовать 6,5 мг-экв 0,1 н раствора серной кислоты, 1 мл 5 %-го раствора NaOH – 1,4 мг-экв 0,1 н раствора H_2SO_4 .

Так как в эксперименте использовали пробы щелока трех разных концентраций, прямое сравнение некоторых их показателей оказалось невозможным, поэтому был предложен другой подход. Определяли разницу между начальными и конечными значениями, например, таких параметров,

Таблица 2

**Матрица планирования эксперимента и результаты ее реализации
при подготовке СЩ с использованием аммиачной воды и раствора NaOH**

Номер опыта	X_1	X_2	X_3	X_4	Аммиачная вода			Раствор NaOH		
					Y_1	Y_2	Y_3	Y_1	Y_2	Y_3
1	-	-	-	-	0,000	9	38	0,02	12	4
2	+	-	-	-	0,010	6	43	0,11	11	50
3	-	+	-	-	0,010	10	50	0,06	4	16
4	+	+	-	-	0,035	9	50	0,31	22	75
5	-	-	+	-	0,035	15	61	0,38	5	10
6	+	-	+	-	0,005	30	64	0,80	66	53
7	-	+	+	-	0,040	21	54	0,18	8	11
8	+	+	+	-	0,290	80	61	0,36	76	68
9	-	-	-	+	0,005	5	6	0,38	4	11
10	+	-	-	+	0,245	9	12	0,38	6	3
11	-	+	-	+	0,085	12	6	0,22	2	5
12	+	+	-	+	0,195	23	9	0,40	7	8
13	-	-	+	+	0,150	30	62	0,44	12	13
14	+	-	+	+	0,090	38	66	0,54	9	31
15	-	+	+	+	0,090	38	64	0,20	16	19
16	+	+	+	+	0,660	55	72	0,91	36	76
17	-	0	0	0	0,080	26	64	0,30	9	18
18	+	0	0	0	0,040	35	67	0,52	22	72
19	0	-	0	0	0,090	20	64	0,04	11	18
20	0	+	0	0	0,115	25	64	0,30	15	41
21	0	0	-	0	0,165	9	14	0,10	4	4
22	0	0	+	0	0,255	44	73	0,56	30	46
23	0	0	0	-	0,020	22	73	0,52	41	44
24	0	0	0	+	0,265	30	36	0,46	16	13

как содержание общих РВ и щелочность. В результате были получены следующие выходные параметры: убыль РВ (Y_1), %; расход щелочного реагента в процессе обработки (Y_2), мг-экв/л; степень десульфитации (Y_3), %. Последнюю определяли по сумме соединений SO_2 до и после подготовки. Средние по двум сериям значения этих параметров при обработке щелока аммиачной водой и раствором NaOH представлены в табл. 2.

Для расчетов уравнений регрессии использовали программу [7], которая позволяет оценивать коэффициент корреляции и относительную погрешность в зависимости от формы поверхности отклика. Уравнения регрессии вида $y = f(x)$, включающие только значимые коэффициенты, для всех выходных параметров при обработке СЩ аммиачной водой (верхний индекс – а.в) и раствором гидроксида натрия (NaOH) представлены ниже:

$$y_1^{\text{а.в}} = 0,07x_1 + 0,05x_2 + 0,06x_3 + 0,08x_4 - 0,12x_1^2 + 0,11x_3^2 + 0,05x_1x_2 + 0,03x_1x_3 + 0,04x_1x_4 + 0,05x_2x_3;$$

$$y_2^{\hat{a}\hat{a}} = 28,00 + 6,56x_1 + 4,33x_2 + 14,94x_3 + 2,44x_4 - 5,06x_2^2 + 2,13x_1x_2 + 6,25x_1x_3 - 3,88x_1x_4 + 3,25x_2x_3;$$

$$y_3^{\hat{a}\hat{a}} = 61,00 + 2,50x_1 + 17,50x_3 - 8,22x_4 + 6,45x_1^2 - 15,56x_3^2 - 6,05x_4^2 - 1,69x_2x_3 + 11,94x_3x_4;$$

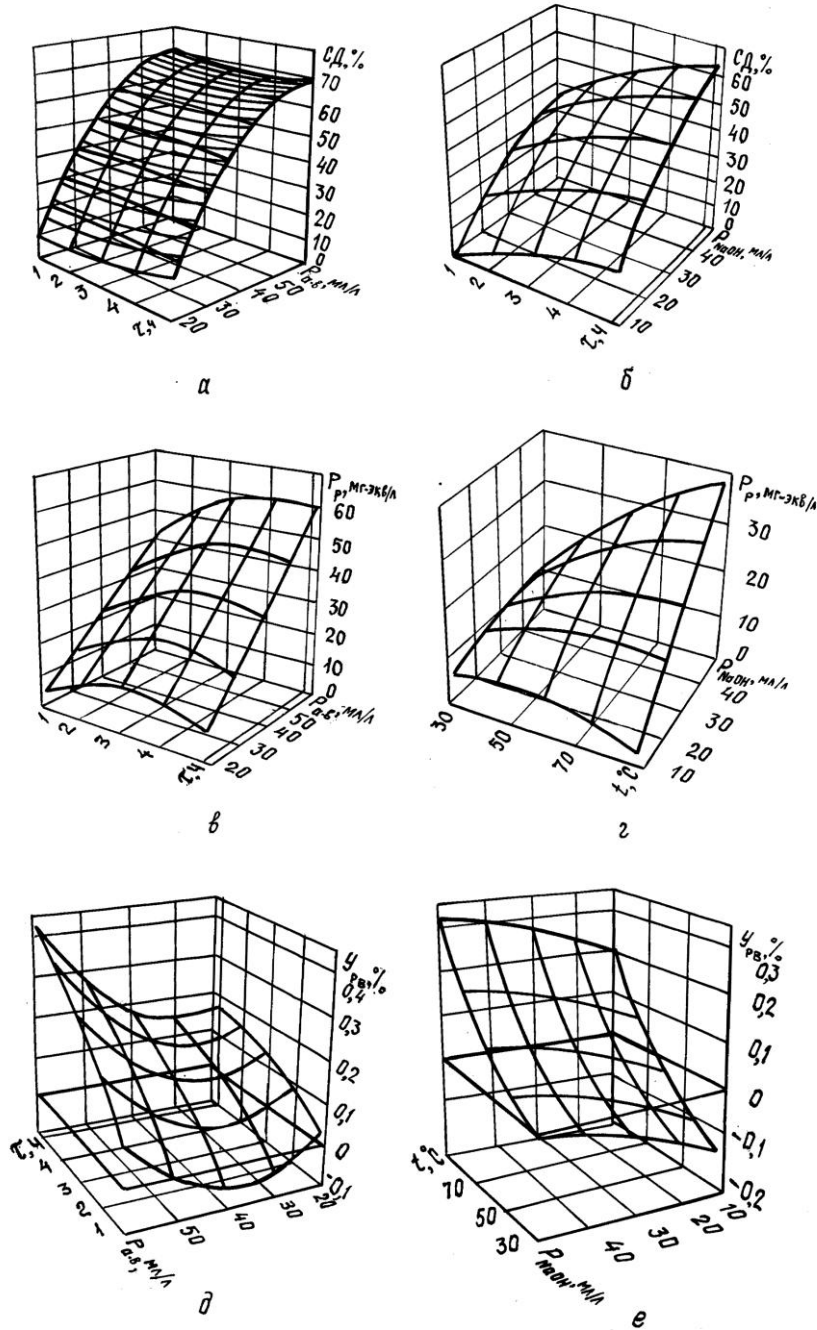
$$y_1^{\text{NaOH}} = 0,12x_1 + 0,13x_3 + 0,07x_4 + 0,06x_1^2 - 0,18x_2^2 + 0,14x_4^2 + 0,04x_1x_2;$$

$$y_2^{\text{NaOH}} = 18,00 + 10,17x_1 + 2,78x_2 + 10,33x_3 - 7,61x_4 - 3,40x_1^2 - 5,90x_2^2 + 9,61x_4^2 + 3,25x_1x_2 + 7,63x_1x_3 - 7,63x_1x_4 + 2,63x_2x_3 - 3,25x_3x_4;$$

$$y_3^{\text{NaOH}} = 33,00 + 18,28x_1 + 7,00x_2 + 8,39x_3 - 8,44x_4 + 10,79x_1^2 - 9,21x_3^2 - 5,71x_4^2 + 4,81x_1x_2 + 4,69x_1x_3 - 8,44x_1x_4 + 1,94x_2x_3 + 7,19x_3x_4.$$

Из представленных уравнений регрессии и построенных поверхностей отклика (см. рисунок, *a* и *б*) видно, что на удаление соединений SO_2 основное влияние оказывает расход щелочного реагента, а температура и продолжительность обработки в близких к производственным условиям имеют гораздо меньшее значение.

При использовании аммиачной воды степень десульфитации при достаточно мягких режимах обработки достигает значительной величины – 36 ... 43 %. Для разбавленного щелока этот показатель в одинаковых условиях перещелачивания заметно выше, чем для крепкого щелока. Это связано с относительно большим расходом щелочного реагента по отношению к сумме соединений SO_2 . При среднем расходе аммиачной воды и средней концентрации щелока степень десульфитации находится на уровне 64 ... 67 %. Для крепкого щелока расход аммиачной воды в количестве 20 мл/л оказывается недостаточным, и степень десульфитации составляет



Поверхности отклика для степени десульфитации CD (*a, б*), расхода реагента на обработку P_p (*в, г*) и убыли PB U_{PB} (*д, е*) от продолжительности обработки τ (*a – в, д*), температуры t (*г, е*), расходов аммиачной воды $P_{a,b}$ (*a, в, д*) и гидроксида натрия P_{NaOH} (*б, г, е*)

10 ... 12 %, но с повышением расхода реагента в 3 раза возрастает до 62 ... 72 % (см. рисунок, *а*).

При использовании раствора NaOH отмечено несколько меньшее потребление реагента на стадии обработки, а степень десульфитации была ниже, чем при использовании аммиачной воды (в среднем 30 против 49 %). Для крепкого щелока при температуре 30 °С степень десульфитации составляет около 10 %, при $t = 90$ °С – около 40 % (см. рисунок, *б*).

При переводе рН сульфитного щелока в щелочную область основные изменения происходят с КГС сахаров, сахарами, соединениями SO₂ и альдоновыми кислотами.

Механизм десульфитации в условиях процесса перещелачивания СЩ можно представить следующим образом.

На первом этапе добавление к СЩ аммиачной воды или раствора NaOH ведет к нейтрализации и разрушению КГС, определяемых в СЩ как легкоотщепляемый SO₂. Эти соединения представляют собой α-окисульфоновые кислоты, быстрое увеличение рН нарушает их стабильность. Наименее устойчивы КГС сахаров, которые существуют только в зоне рН 3,0 ... 6,5. Для этих соединений первый этап завершается образованием сульфита, происходит освобождение сахаров, что делает их легко доступными для последующих биохимических процессов [5].

Однако в процессе перещелачивания полного исчезновения легкоотщепляемого SO₂ не происходит, так как некоторые несахарные КГС устойчивы в достаточно широком диапазоне рН (до 9 и выше) [5].

На втором этапе при выдерживании СЩ в слабощелочной среде идут реакции разрушения сульфитов натрия или аммония. Известно, что в разбавленных растворах эти вещества легко окисляются. Несомненно, что десульфитация щелока в процессе перещелачивания, по крайней мере частично, также происходит в результате окисления сульфита до сульфата, о чем свидетельствует увеличение содержания последнего в щелоке после обработки. Различные вещества СЩ могут являться как ингибиторами, так и катализаторами этой реакции. В частности, сахара тормозят процесс окисления сульфита за счет образования с ним комплексов [6]. Поэтому полного удаления сульфита при перещелачивании не достигается.

В целом закономерности процесса десульфитации остаются общими при использовании для перещелачивания как аммиачной воды, так и гидроксида натрия. Выбор реагента должен определяться с учетом его стоимости и влияния на качество лигносульфонатов, технологии дальнейшей утилизации щелока.

При выдерживании СЩ в процессе перещелачивания происходит снижение первоначального значения рН. Это связано с накоплением кислых продуктов реакции (таких как сульфат) при окислении сульфита, а также с образованием в преобладающем количестве открытоцепной формы альдоновых кислот, что связано с интенсивным раскрытием их лактонов [2].

Ранее было показано [2], что последний процесс сопровождается резким уменьшением рН раствора, например, с 7,6 ... 8,0 до 5,0 ... 5,5. Следует отметить, что данное преобразование весьма благоприятно для последующей биохимической переработки, так как альдоновые кислоты ассимилируются дрожжами только в кислотной форме.

Расход щелочного реагента на эти и другие подобные реакции можно определить по убыли щелочности СЩ до и после обработки. В большинстве опытов на процесс десульфитации расходуется от 10 до 25 мг-экв аммиачной воды на 1 л щелока. В жестких условиях обработки, при высокой температуре и большой продолжительности, расход аммиака увеличивается до 33 ... 44 мг-экв/л, а при самых жестких режимах (опыты 8 и 16) – соответственно до 55 и 80 мг-экв/л.

При обработке СЩ раствором NaOH расход на десульфитацию в среднем составляет 19 мг-экв/л. При обработке щелока аммиачной водой расход реагента больше, что, вероятно, связано с вторичными реакциями соединений азота, также приводящими к образованию кислых продуктов реакции [5].

Обработка аммиачной водой по методу перещелачивания незначительно влияет на содержание общих РВ при продолжительности обработки щелока в течение 1 ... 3 ч. Однако, как видно из данных табл. 2, убыль РВ в отдельных опытах достигала 0,20 ... 0,30 % (опыты 8, 10, 12, 22, 24). В этих опытах были достаточно жесткие условия обработки или по температуре, или по расходу щелочи. Самое большое снижение (на 0,60 %) произошло в опыте 16, где использовали самые высокие температуру, продолжительность и расход реагента.

Для эффективной десульфитации рекомендуются следующие режимные параметры проведения процесса перещелачивания крепкого сульфитного щелока: температура 80 ... 90 °С; продолжительность 1 ... 2 ч; расход щелочного реагента 40 ... 60 мл/л при использовании аммиачной воды и 30 ... 50 мл/л при использовании 5 %-го раствора гидроксида натрия.

В таких условиях снижение общих РВ в процессе перещелачивания не превышает 5 ... 10 % (отн.), что является вполне допустимым для щелока после подготовки. Щелок после перещелачивания имеет высокое значение рН 7 ... 8, так как основная часть щелочного реагента остается неизрасходованной. Такой щелок целесообразно смешивать с кислым потоком СЩ или барды для уменьшения рН до уровня, благоприятного для биохимической переработки.

В промышленных испытаниях способа перещелачивания на ряде предприятий был достигнут высокий выход кормовых дрожжей при высоком содержании белка даже на СЩ с большим начальным содержанием соединений SO₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Богданович Н.И.* Расчеты в планировании эксперимента: Учеб. пособие. – Л.: Изд-во ЛТА, 1978. – 80 с.
2. *Игнатьева О.И., Яковлева И.В., Сапотницкий С.А.* Использование альдоновых кислот сульфитных щелоков для выращивания кормовых дрожжей // Бум. пром-сть. – 1979. - № 11. – С. 18–22.
3. *Новожилов Е.В., Покусаева Е.А.* Экологические проблемы технологии подготовки сульфитных щелоков к биохимической переработке и пути их решения // Поморье в Баренц регионе на рубеже веков: экология, экономика, культура – 2000: Междунар. техн. конф.- Архангельск: Ин-т экол. проблем Севера УрО РАН, 2000. – С. 170.
4. *Покусаева Е.А., Новожилов Е.В., Гельфанд Е.Д.* Использование гидроксида натрия в процессе переработки сульфитных щелоков // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр./ АГТУ. – 2002. – Вып. 8. – С. 141–144.
5. *Сапотницкий С.А.* Использование сульфитных щелоков. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 224 с.
6. *Сапотницкий С.А.* Совершенствование технологии сульфитных щелоков: Текст лекций. – Л., 1990. – 59 с.
7. *Хабаров Ю.Г.* Обработка результатов экспериментов и производственных испытаний по технологии целлюлозно-бумажного производства с помощью ЭВМ. Методич. указание по использованию программ. – Архангельск: РИО АЛТИ, 1985. – 28 с.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 23.04.03

E.A. Pokusaeva, E.V. Novozhilov

Influence of Different Factors on Desulphitation of Sulphite Liquor in the Process of Superneutralization

The alkaline agent discharge is found out to be the major factor influencing the process of desulphitation of sulphite liquor in the process of superneutralization.