

/ Т.И. Копылова, А.Л. Бережной, В.В. Леванова и др. // Всесоюз. конф. «Мицелиальные грибы», Пушкино, 1983. – 173 с.

7. Применение энзимов в отбелке целлюлозы // Бум. пром-сть. – 1977. – № 11. – С. 20–21.

8. *Медведева С.А., Александрова Г.П., Бабкин В.А.* Использование на микроорганизмы в целлюлозно-картиената промышленност // Целулоза и хартия. – 1992. – Бр. 6. – С. 3–9.

Волжский гидролизно-дрожжевой завод

Поступила 22. 11. 99

A.V. Kanarsky

Outlook of Biochemical Treatment of Wood Raw Material

Expediency of using biochemical treatment of wood raw material in the production of pulp, paper, cardboard, fodder and alcohol has been examined.

УДК 676.11.082.1

В.В. Заляжных

Заляжных Владимир Васильевич родился в 1960 г., окончил в 1982 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры стандартизации, метрологии и сертификации Архангельского государственного технического университета. Имеет около 20 печатных трудов в области биохимической переработки растительного сырья, гидролизных сред и сульфитных щелоков.



ОБРАБОТКА СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА АНИОНИТОМ АН-31

Установлено, что при обработке сульфитного и бисульфитного щелоков анионитом АН-31 в динамических условиях достигается высокая степень десульфитации и биологической доброкачественности; определены оптимальные параметры обработки щелоков и регенерации ионита.

При исследовании обработки сульфитного щелока анионитами в статических условиях с целью десульфитации автором ранее показано, что эффективна десульфитация анионитом АН-31 при температуре около 80 °С [5]. Цель настоящей работы – определить оптимальные параметры обработки сульфитного щелока анионитом АН-31 в динамических условиях.

Для эксперимента использовали щелока от кислых сульфитных ва-
рок Архангельского ЦБК. Анионит АН-31 готовили к работе по методике,
изложенной в [7]. Обработку щелока проводили путем пропускания его
нисходящим потоком через ионит в ОН-форме, загруженный в количестве
7 г в колонку диаметром 15 мм, термостатируемую при температуре
(85 ± 5) °С. Объем загрузки ионита в ОН-форме составил 22 мл. Иониро-
ванный щелок отбирали фракциями по 100 мл. Ионит регенерировали ще-
лочными растворами. Раствор после регенерации (регенерат) отбирали
фракциями по 40 мл. До и после регенерации ионит в колонке промывали
водой до нейтральной реакции (в производственных условиях промывка не
нужна, поскольку после регенерации остающаяся в слое ионита щелочь час-
тично вытесняется и частично нейтрализуется первыми порциями обраба-
тываемого щелока). В исходном щелоке, ионированном щелоке и регенера-
те определяли рН, общую кислотность, содержание суммы SO_2 , летучие ор-
ганические кислоты, сульфат [4], тиосульфат [3]. Содержание лигносуль-
фонатов в ионированном щелоке в процентах от исходного рассчитывали по
поглощению при длине волны $\lambda = 230$ нм [2] в буфере с рН 6; разведение
составило 1:10 000. Количество ионированного щелока и регенерата выра-
жали в миллилитрах, а также отношением массы обработанного щелока
(или регенерата) к массе сухого ионита (гидро модуль).

Изменение показателей щелока в процессе ионирования с удельной
нагрузкой щелока на ионит $28,6 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$ (при удельном объеме набухшего
ионита $3,3 \text{ мл/г}$ это составляет $9 \text{ л/л}\cdot\text{ч}$) показано на рис. 1.

Из представленных данных видно, что первые порции ионированно-
го щелока имеют щелочную реакцию (кривые 1, 2 на рис.1, а) и очень низ-
кое содержание суммы соединений SO_2 (кривая 3). Постепенно содержание
суммы соединений SO_2 увеличивается и при объеме ионированного щелока
около 600 мл (гидро модуль около 86) становится таким же, как в исходном
щелоке. После этого содержание суммы соединений SO_2 продолжает уве-
личиваться, а затем вновь снижается до исходного. Превышение содержа-
ния суммы соединений SO_2 в ионированном щелоке над исходным обуслов-
лено вытеснением (по мере исчерпывания обменной емкости ионита) сор-
бированных ионитом сернистых соединений анионами с более высокой сор-
бируемостью, в частности сульфат-ионом и лигносульфоновыми кислотами.

При обработке щелока ионитом поглощаются также сульфат- и тио-
сульфат-ионы, летучие органические кислоты, лигносульфонаты
(рис. 1, б, г) и, возможно, другие компоненты. В процессе обработки со-
держание всех перечисленных компонентов в ионированном щелоке посте-
пенно увеличивается.

Согласно литературным данным, высокая доброкачественность под-
готовленного для биохимической переработки сульфитного щелока дости-
гается при суммарном содержании соединений SO_2 не более $0,20 \dots 0,22 \%$
по массе [6]. На рис. 1, в (кривая 3) показано изменение содержания суммы
соединений SO_2 в общем объеме ионированного щелока. Учитывая необхо-

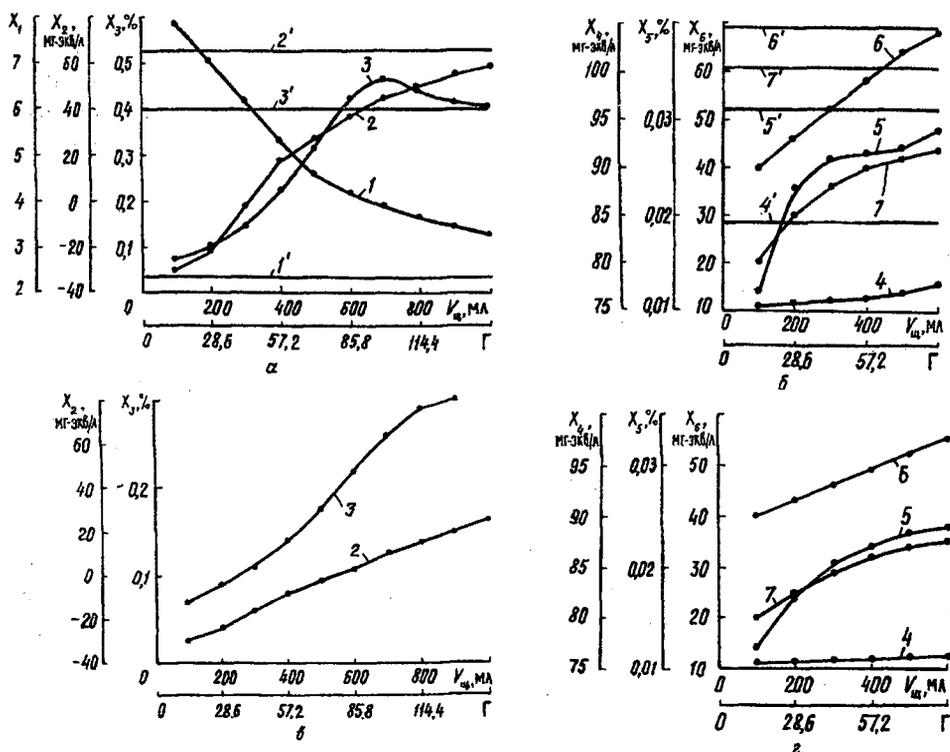


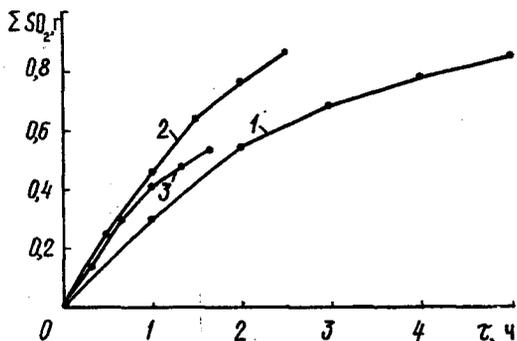
Рис. 1. Показатели исходного щелока (1'–7') и сульфитного щелока, обработанного анионитом АН-31 (1–7) во фракциях (а, б) и в общем объеме (в, г): 1, 1' – рН (X_1); 2, 2' – кислотность (X_2); 3, 3' – сумма SO_2 (X_3); 4, 4' – сульфат-ион (X_6); 5, 5' – тиосульфат в пересчете на SO_2 (X_5); 6, 6' – летучие органические кислоты (X_6); 7, 7' – лигносульфонаты (X_4); (Γ – гидромодуль, $V_{щ}$ – объем щелока)

димность достижения высокой доброкачественности обработанного щелока [5], следует, вероятно, вести ионирование до гидромодуля 86 при сумме SO_2 в общем объеме щелока не более 0,22 %.

Исследование десульфитации при различной нагрузке щелока на ионит показало, что оптимальное значение показателя близко к 28,6 $m^3/(т \cdot ч)$ (рис. 2).

Важным вопросом является регенерация отработанного анионита. Известно, что десорбция органических ионов в отличие от неорганических затруднена вследствие стерических факторов, при нормальной температуре равновесие устанавливается за 4 ... 5 ч. Повышение температуры значительно ускоряет десорбцию. При этом макросетчатые и макропористые иониты регенерируются значительно лучше, чем гелевые [1]. Будучи ионитом гелевого типа АН-31 после обработки щелока плохо регенерируется щелочными растворами при комнатной температуре. Так, после использования для регенерации 200 мл 1 н карбоната натрия значение рН первой фракции при последующей обработке щелока составило лишь 4,95. При

Рис. 2. Суммарное поглощение SO_2 от начала цикла при различной удельной нагрузке на ионит: 1 – 14,3; 2 – 28,6; 3 – 42,9 $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$ (τ – время отбора от начала цикла)

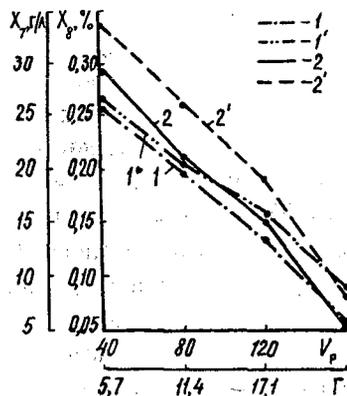


повышении температуры до $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$ анионит достаточно хорошо регенерировался 1 н растворами NH_3 , NaOH и Na_2CO_3 . Поэтому в дальнейшем исследовали регенерацию при температуре $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Следует отметить, что в случае регенерации растворами Na_2CO_3 ионит переходит в CO_3 -форму, что приводит при последующей ионообменной обработке щелока к выделению значительных количеств CO_2 в толще ионита.

При снижении удельной нагрузки на ионит в процессе регенерации 1 н аммиаком с 5,8 до 2,9 $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$ показатели содержания суммы SO_2 и сухих веществ в регенерате возрастают незначительно (рис. 3). Поэтому дальнейшие исследования проводили при удельной нагрузке 5,8 $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$. Эту нагрузку следует считать близкой к оптимальной.

Рис. 3. Показатели регенерата при регенерации АН-31 раствором аммиака: 1, 1' – сумма SO_2 (X_8); 2, 2' – сухие вещества (X_7); 1, 2 – при удельной нагрузке 5,8 $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$; 1', 2' – 2,9 $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$; (V_p – объем регенерата)



Содержание сухих веществ и суммы SO_2 в регенерате невелико, что делает проблематичным его использование в качестве сырья для получения азотсодержащего удобрения или как добавку к варочной кислоте. В то же время низкое содержание суммы SO_2 в регенерате допускает возможность его использования в дрожжевом производстве. В этом случае целесообразно было бы готовить регенерирующий раствор путем растворения аммиака в сыром щелоке. При этом использованный для приготовления регенерирующего раствора сырой щелок попутно будет готовиться к биохимической переработке. Некоторое количество свободного аммиака, содержащееся в регенерате, будет утилизировано дрожжами в качестве источника азота.

Таблица 1

Показатели	Значения показателей для фракций				
	1	2	3	4	5
Гидро модуль	5,7	11,4	17,1	22,8	29,5
Сумма SO ₂ , %:					
во фракции	0,330	0,253	0,189	0,144	0,123
в общем объеме	0,330	0,292	0,257	0,229	0,208
Сухие вещества, г/л:					
во фракции	116,1	106,9	95,2	89,5	86,9
в общем объеме	116,1	111,5	106,1	101,9	98,9
Десорбированные сухие вещества во фракции, % от общего их количества	47	33	14	5	1

Результаты исследования регенерации анионита раствором аммиака в сыром щелоке, содержащим 0,5 г-экв/л свободного аммиака, 0,122 % суммы SO₂ и 86,2 г/л сухих веществ, представлены в табл. 1.

Содержание в *n*-й фракции десорбированных с ионита сухих веществ в процентах от всего их количества рассчитывали по формуле

$$p_n = \frac{c_n - c_0}{\sum (c_i - c_0)},$$

где c_n – содержание сухих веществ в *n*-й фракции;

c_0 – содержание сухих веществ в регенерирующем растворе;

c_i – содержание сухих веществ в *i*-й фракции.

Как видно из представленных в табл. 1 данных, в четвертой фракции регенерата, т. е. при гидро модуле более 17,1, содержание сухих веществ и суммы SO₂ приближается к содержанию их в исходном регенерирующем растворе. При этом в первых трех фракциях, соответствующих гидро модулю 17,1, содержится в сумме 94 % всех десорбированных из ионита сухих веществ. Таким образом, для удовлетворительной регенерации достаточно, чтобы гидро модуль составлял 17,1 или даже несколько меньше.

Нами исследована регенерация ионита раствором аммиака (100 мл) в сыром щелоке (0,5 г-экв/л свободного аммиака), что соответствует гидро модулю 14. При этих параметрах ионит достаточно хорошо регенерируется, поскольку при последующей обработке щелоком (гидро модуль 86) он сорбирует 34 мг-экв кислот и 0,961 г соединений SO₂, после регенерации 1 н раствором Na₂CO₃ (200 мл) – соответственно 35 мг-экв кислот и 0,879 г соединений SO₂, т.е. приблизительно столько же. Таким образом, регенерация ионита раствором аммиака в сыром щелоке, содержащем 0,5 г-экв/л свободного аммиака, может быть достигнута при гидро модуле 14.

В табл. 2 представлена оценка доброкачественности образца сульфитного щелока (ионированного при гидро модуле 86) по степени десульфитации и количеству CO₂, выделяющегося при сбраживании на спирт в течение 1 ч в сосудах Эйнгорна, в сравнении с щелоком, подготовленным по

Таблица 2

Образец щелока	рН	Кислотность, мг-экв/л	Сумма SO ₂ , %	Степень десульфита- ции, %	Объем CO ₂ при брожении, мл		
					Опыт 1	Опыт 2	Среднее значение
Исходный сырой	2,10	76	0,334	-	-	-	-
Продукты паром и воздухом	2,95	48	0,244	27	4,3	4,1	4,2
Ионированный	4,85	19	0,216	35	5,5	4,7	5,1

обычной технологии – продувкой паром и воздухом (щелок, продукты паром и воздухом, перед сбраживанием нейтрализован аммиаком до рН 4,8).

Как видно из представленных в табл. 2 данных, ионированный щелок имеет значительно более высокую доброкачественность, чем щелок обычной технологии. Можно ожидать, что при биохимической переработке ионированного щелока выход и качество получаемых продуктов будут выше, чем при переработке щелока обычной технологии.

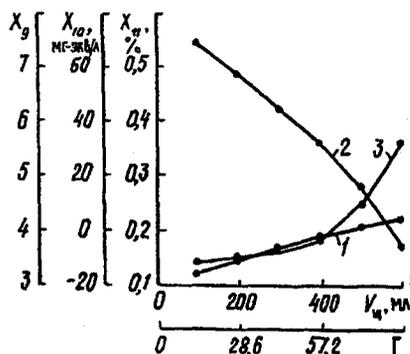
При промышленном использовании ионообменной десульфитации щелока ввиду высокой стоимости ионита важное значение имеет срок его службы. Срок службы АН-31 в водоподготовке составляет не менее 4 лет [1]. С учетом достаточно жестких условий ионирования горячего щелока срок службы АН-31 может составить, вероятно, около года. Более точная оценка срока службы ионита возможна лишь при проведении длительных испытаний.

Нами проведено 12 циклов ионообменной обработки щелока при температуре $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$ с гидромодулем 86 при удельной нагрузке на ионит $28,6 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$. Регенерацию проводили раствором аммиака в сыром щелоке, концентрация свободного аммиака 0,5 г-экв/л, температура $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$, гидромодуль 14, удельная нагрузка регенерирующего раствора на ионит $5,8 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$. Показатели ионированного щелока от цикла к циклу не ухудшались и количество сорбируемых за цикл кислот и соединений SO₂ не уменьшалось. Это указывает на достаточно высокую стойкость АН-31 при обработке горячим сульфитным щелоком и регенерации горячими щелочными растворами.

Проведенные нами расчеты показывают, что затраты на ионообменную десульфитацию сульфитного щелока примерно в 10 раз меньше, чем на продувку паром и воздухом. С учетом возможного повышения выхода и улучшения качества продуктов биохимической переработки представляется целесообразным проведение промышленных испытаний десульфитации сульфитного щелока ионитом АН-31.

В настоящее время многие сульфит-целлюлозные предприятия переходят на двухступенчатые или бисульфитные варки. При этом, несмотря на значительное содержание в отработанных щелоках биохимически утилизируемых веществ, биохимическая переработка щелоков затруднена из-за низкой эффективности десульфитации. В частности, продувка таких

Рис. 4. Показатели бисульфитного щелока при обработке ионитом АН-31: 1 – сумма SO_2 (X_{11}); 2 – рН (X_9); 3 – кислотность (X_{10})



щелоков паром, будучи весьма энергозатратной, менее эффективна, чем продувка сульфитного щелока, из-за более высоких величин рН. В связи с этим значительный интерес представляет исследование ионообменной десульфитации щелоков от двухступенчатых и бисульфитных варок.

Обработка бисульфитного щелока Сясьского ЦБК (рН 3,35, кислотность 19 мг-экв/л, сумма SO_2 0,225 %) анионитом АН-31 была проведена по методике, предложенной нами для сульфитного щелока (температура $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$, удельная нагрузка на ионит 28,6 т/(м³·ч)).

Как видно из данных, представленных на рис. 4, первая фракция ионированного щелока имеет рН 7,4 и содержит лишь 0,123 % соединений SO_2 , степень десульфитации равна 55 %. По мере исчерпывания обменной емкости анионита снижается рН, увеличивается кислотность и сумма SO_2 . В шестой фракции, соответствующей гидромодулю 86, сумма SO_2 близка к показателю исходного щелока. При гидромодуле 86 общий объем ионированного щелока имеет следующие показатели: рН 4,95, кислотность 8 мг-экв/л, сумма SO_2 –0,177 %, степень десульфитации 36 %.

Таким образом, десульфитация бисульфитного щелока анионитом АН-31 весьма эффективна и может служить основой для промышленной биохимической переработки бисульфитного щелока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с.
2. Гольдшмид О. Ультрафиолетовые спектры // Лигнины (структура, свойства, реакции) / Под ред. К.В.Сарканена и К. Х.Людвига. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – С. 147–170.
3. Долгалева Л. А. Методы контроля сульфит-целлюлозного производства. – М.: Лесн. пром-сть, 1971. – 37с.
4. Емельянова Е. З. Химико-технический контроль гидролизных производств. – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – 328 с.
5. Залаяжных В. В. О возможности десульфитации сульфитного щелока анионитами // Лесн. журн. – 1999. – № 6. – С. 104–108. – (Изв. высш. учеб. заведений).