

крова, затрудняющего передвижение при необходимости в процессе работы, состоянием транспортных путей, сложными метеорологическими условиями и др.

Анализ несчастных случаев позволил установить их причины.

Основные из них:

- несоблюдение правил техники безопасности, отсутствие или некачественное проведение инструктажа, недостаточный контроль;
- нарушение технологического процесса;
- неисправность машин, станков и другого оборудования;
- несоответствие рабочих мест и помещений требованиям нормативных документов;
- недостаточное освещение, неблагоприятный микроклимат и наличие в воздухе вредных веществ;
- неисправность инструментов;
- загромождение рабочих мест и проходов;
- природные факторы;
- неудовлетворительная организация труда;
- недостаточное профессиональное мастерство и усталость из-за длительной работы;
- отсутствие должного медицинского освидетельствования.

Перечисленные причины несчастных случаев требуют тщательного анализа применительно к рабочим местам, что позволит разработать соответствующие мероприятия по обеспечению безопасных условий работы.

Результаты выполненного нами анализа показали необходимость разработки и внесения соответствующих изменений и дополнений в действующие нормативные документы, направленные на повышение безопасности труда и предупреждение производственного травматизма и заболеваемости.

УДК 634*. 863:541.183.12

В. В. ЗАЛЯЖНЫХ

Архангельский государственный технический университет



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 12 печатных трудов в области биохимической переработки растительного сырья, гидролизных и сульфитных щелоков.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА АММОНИЯ ИЗ ГИДРОЛИЗАТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Предложено вместо нейтрализации гидролизатов проводить извлечение из них серной кислоты ионитом АН-31 с последующей конверсией в сульфат аммония.

The sulfuric acid extraction from hydrolysates by AN-31 ionite has been suggested with further conversion into ammonium sulfate instead of hydrolysates neutralization.

Гидролизаты древесины перколяционных варок содержат около 0,5 % свободной серной кислоты, что обуславливает необходимость их нейтрализации в процессе подготовки к биохимической переработке. В настоящее время в промышленности применяют как известково-аммиачную, так и аммиачную нейтрализацию. При этом по нашей оценке на гидролизных заводах России ежегодно образуется около 60 тыс. т сульфата аммония. Его концентрация в нейтрализованном гидролизате составляет не более 1 %. Почти весь сульфат аммония попадает со сточными водами в водоемы, загрязняя их, прежде всего, минеральным азотом. Кроме того, при известково-аммиачной нейтрализации гидролизатов ежегодно образуется порядка 60 тыс. т сульфата кальция в виде не утилизируемого гипсового шлама.

Как известно, сульфат аммония является многотоннажным продуктом промышленного производства, который используют в основном как удобрение. Следовательно, выделение сульфата аммония из гидролизатов древесины представляется важной научной и практической задачей.

В последнее время в качестве готовых удобрений или сырья для их получения все большее применение находят регенераты – растворы, образующиеся при регенерации ионитов. В монографии [1] описана схема ионообменной очистки сточных вод от продувки систем оборотного водоснабжения, в которой после смешивания кислых и щелочных регенератов образуется раствор, содержащий в качестве основного компонента сульфат аммония. После 5–10-кратного упаривания получают 20...40 %-й рассол, который используют в качестве удобрения. Описанная схема имеет высокую экономическую эффективность.

Полагаем, что сульфат аммония также может быть получен при обработке гидролизатов растительного сырья ионитами анионного типа (анионитами) в ОН-форме. Таким образом из гидролизата можно извлечь часть сульфат-ионов при одновременном уменьшении избыточной кислотности, что позволило бы снизить расход нейтрализующего агента. При регенерации ионита раствором аммиака регенерат будет содержать в основном сульфат аммония.

Представляет также интерес обработка анионитом гидролизного субстрата и отработанной культуральной жидкости (ОКЖ), что позволило бы уменьшить количество аммиака, подаваемого в ферментаторы гидролизно-дрожжевого производства (в том числе и при разбавлении субстрата отработанной культуральной жидкостью), а также на нейтрализацию сточных вод.

Следует отметить, что в гидролизной промышленности имеется опыт обработки гидролизных сред ионитами. Начиная с пятидесятых годов, при получении ксилита используют многоступенчатую обработку ионитами пентозных гидролизатов сельскохозяйственных отходов и ксилозных сиропов с целью их осветления и деминерализации [4, 6].

Для экспериментальной проработки возможности получения сульфата аммония из гидролизных сред был выбран слабоосновной анионит АН-31, поскольку он хорошо регенерируется раствором аммиака и его можно применять в водных растворах при температурах до 100 °С. При этом анионит нетоксичен и устойчив по отношению к растворам кислот и щелочей: он практически полностью сохраняет обменную емкость при кипячении в течение 30 мин в растворах серной кислоты и гидроксида натрия 5 н. концентрации [3]. АН-31 признается перспективным для извлечения анионов сильных кислот из производственных растворов [1]. Ионит выпускается отечественной промышленностью и находит применение в различных отраслях.

На рис. 1 показана кинетика ионообмена при взаимодействии АН-31 с 0,5 %-й серной кислотой в статических условиях при температуре 20 °С и дозировке ионита 10 г/л. Как видно из представленных данных, скорость ионообмена наиболее высока в первые 10...15 мин, после чего заметно снижается. При анионировании гидролизата не стояла задача полного удаления сульфат-ионов (т. е. в динамических условиях допустим значительный пророскок сульфат-ионов в фильтат).

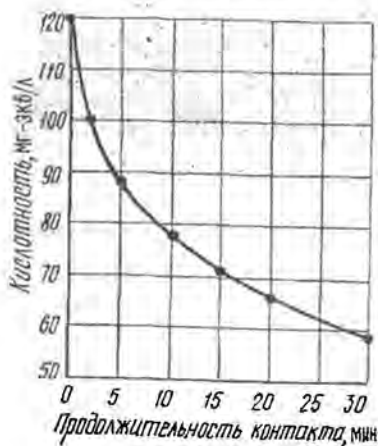


Рис. 1. Изменение кислотности раствора H_2SO_4 при контакте с ионитом АН-31 (дозировка 10 г/л)

Поэтому для уменьшения расхода ионита в динамических условиях целесообразно было бы вести анионирование при продолжительности контакта раствора со слоем ионита не более 10...15 мин, т. е. при удельной нагрузке не менее 4...6 л гидролизата на 1 л объема загрузки набухшего ионита в час (4...6 л/(л·ч)), что при удельном объеме набухшего ионита 3,3 мл/г составляет 13,2...19,8 м³/(т·ч).

Гидролизаты растительного сырья характеризуются значительным содержанием взвешенных веществ, что затрудняет их анионирование путем пропускания через слой ионита в направлении сверху вниз. Поэтому в исследовании использовали принцип восходящего фильтрования – в направлении снизу вверх, что позволяло при значительном повышении гидравлического сопротивления ионита кратковременным увеличением скорости фильтрования переводить ионит во взвешенное состояние и удалять из него взвеси. Кроме того, восходящее фильтрование обеспечивает более высокую грязеемкость фильтрующего слоя и более медленное нарастание гидравлического сопротивления. Возможна также непрерывная работа ионита во взвешенном слое [1].

Исследование ионообмена в динамических условиях проводили при комнатной температуре в колонке диаметром 20 мм при загрузке ионита 10 г. Подготовку ионита к работе осуществляли по методике, изложенной в работе [5]. Фильтрат отбирали фракциями по 200 мл и определяли в них кислотность, летучие кислоты, фосфат-ион и химическое потребление кислорода (ХПК) по стандартным методикам [2]. Всего за рабочий цикл пропускали через колонку 1 л гидролизата, субстрата или ОКЖ. Перед регенерацией и после нее для удаления остаточных количеств рабочих растворов колонку промывали водой (в промышленных условиях при анионировании гидролизных сред промывка ионита водой необязательна). Исследуемые среды имели следующие показатели: гидролизат – рН 1,45, общая кислотность 157 мг-экв/л, концентрация серной кислоты 122 мг-экв/л, взвешенные вещества 0,38 г/л; субстрат – рН 4,02, общая кислотность 35 мг-экв/л, фосфаты (в пересчете на Р₂О₅) 283 мг/л, взвешенные вещества 0,55 г/л; ОКЖ (после отстаивания в лабораторных условиях) – рН 4,12, общая кислотность 27 мг-экв/л, фосфаты (в пересчете на Р₂О₅) 141 мг/л, ХПК= 4550 мг О₂/л, взвешенные вещества 0,07 г/л.

Пропускание через колонку воды с различной линейной скоростью показало, что при скорости, не превышающей 5 м/ч, ионит не разрыхляется; при скорости от 5,0 до 7,5 м/ч происходит разрыхление слоя ионита и перевод его во взвешенное состояние (при этом возможен вынос из колонки наиболее мелких частиц ионита); при скорости около 10 м/ч вынос ионита становится значительным.

С целью изучить закономерности анионирования и регенерации ионита проведено шесть циклов работы колонки на гидролизате и по

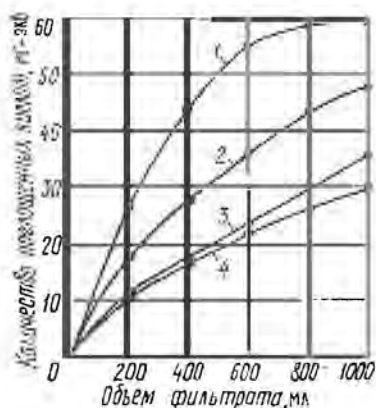


Рис. 2. Обработка гидролизных сред ионитом АН-31 в динамических условиях при удельной нагрузке 5 л/(л·ч) (кривые 1, 3, 4) и 50 л/(л·ч) (кривая 2) (загрузка ионита 10 г): 1, 2 – гидролизат; 3 – ОКЖ; 4 – субстрат

одному циклу на гидролизном субстрате и ОКЖ. На рис. 2 представлены кривые, отражающие нарастание с начала цикла общего количества удаляемых в процессе анионирования кислот. Как и следовало ожидать, наиболее эффективной оказалась обработка гидролизата (кривые 1 и 2) вследствие низкой величины его рН. При этом анионирование гидролизата через неразрыхленный слой ионита при удельной нагрузке 5 л/(л·ч) (кривая 1) более эффективно, чем через взвешенный слой при удельной нагрузке 50 л/(л·ч) и линейной скорости 6 м/ч (кривая 2). Учитывая, что с увеличением температуры возрастает скорость ионообмена (рис. 3), можно ожидать достаточно эффективного анионирования неохлажденного гидролизата и во взвешенном слое. При этом АН-31, обладающий невысокой механической прочностью, вряд ли можно использовать во взвешенном слое. Его целесообразно заменить на иониты АН-221 или АН-511, имеющие близкие к АН-31 характеристики при высокой механической прочности.

При анионировании гидролизата с удельной нагрузкой 5 л/(л·ч) концентрация летучих кислот в общем объеме фильтрата (в пересчете на уксусную) составила 2,10 г/л, в исходном гидролизате – 2,16 г/л. Таким образом, органические кислоты в данных условиях практически не

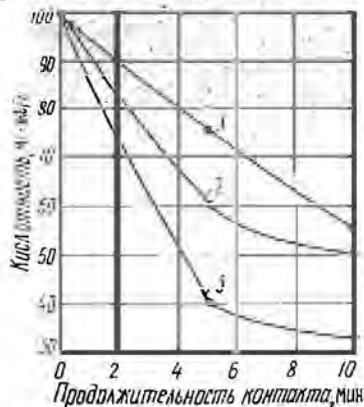


Рис. 3. Изменение кислотности раствора H_2SO_4 в процессе контакта с ионитом АН-31 при различной температуре (дозировка 10 г/л) 1 – 20; 2 – 50; 3 – 90 °C

поглощаются АН-31. Поэтому все изменение кислотности может быть отнесено за счет поглощения ионитом сульфат-ионов. Изменение концентрации сульфат-ионов в фильтрате при анионировании гидролизата с удельной нагрузкой 5 л/(л·ч) представлено на рис. 4. В целом за цикл около половины свободной серной кислоты не задерживается ионитом и проходит в фильтрат. (В данном случае перед нами не стояла задача полного удаления из гидролизата сульфат-ионов.) Наличие определенного количества серной кислоты в фильтрате даже желательно, поскольку при этом отпадает необходимость отмывки регенерирующего раствора из ионита после регенерации. Кроме того, в случае удаления из регенерата избытка аммиака путем продувки воздухом или паром аммиак может быть направлен на нейтрализацию фильтрата.

Анионирование гидролизного субстрата и ОКЖ менее эффективно по сравнению с анионированием гидролизата, но тем не менее оно также может представлять интерес для производства.

При анионировании субстрата концентрация фосфатов в общем объеме фильтрата в пересчете на P_2O_5 снизилась с 283 до 202 мг/л, что указывает на заметное поглощение ионитом фосфат-ионов. Следовательно, для исключения потерь фосфатов при анионировании субстрата фосфорное питание следует вводить уже в фильтрат.

При анионировании ОКЖ в общем объеме фильтрата также снизилась концентрация фосфатов в пересчете на P_2O_5 со 141 до 93 мг/л или на 34 %. Это позволяет значительно уменьшить загрязненность сточных вод гидролизных заводов по фосфорсодержащим соединениям.

Изменение ХПК фильтрата при анионировании ОКЖ отражено на рис. 5. В первой фракции показатель ХПК почти в два раза ниже, чем в исходной ОКЖ, затем он повышается почти до исходного уровня, после чего заметно снижается. Возможно, характер изменения ХПК обусловлен сорбцией ионитом из первых фракций органических кислот и последующим вытеснением их сульфат-ионом. В среднем за цикл снижение ХПК культуральной жидкости составляет около 25 %.

Регенерацию слабоосновных анионитов рекомендуется проводить растворами щелочей концентрацией 0,5...1,5 н. с использованием противотока, т. е. в направлении, противоположном анионированию.

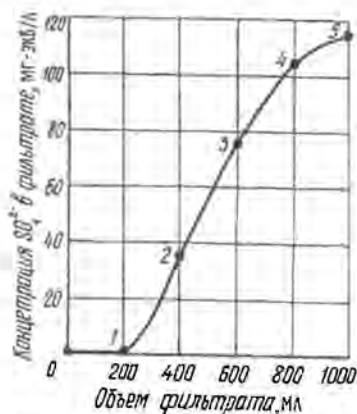


Рис. 4. Изменение концентрации сульфат-иона во фракциях гидролизата, обработанного АН-31 в динамических условиях (Здесь и на рис. 5 цифрами обозначены номера фракций.)

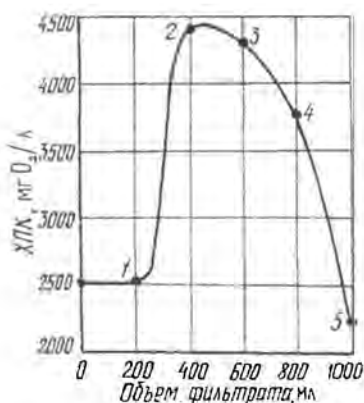


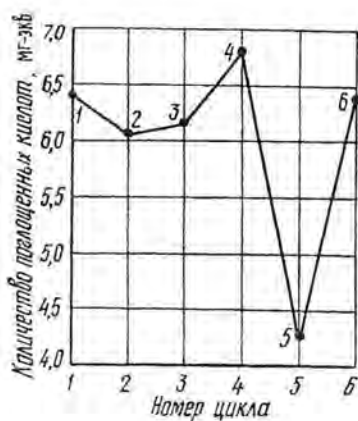
Рис. 5. Изменение ХПК во фракциях ОКЖ, обработанной АН-31 в динамических условиях (удельная нагрузка 5 л/(л·ч))

Это позволяет при близком к стехиометрическому расходе щелочи получать регенераты относительно высоких концентраций [1]. При регенерации АН-31 в SO_4 -форме раствором аммиака (концентрация 1,5 н.) концентрация сульфата аммония в регенерате составляет около 90...100 г/л. В целях увеличения концентрации сульфата аммония в регенерате нами исследована возможность регенерации ионита растворами с большим содержанием аммиака. Для этого ионит регенерировали растворами аммиака (концентрация 3 н. и 6 н.) при противотоке и удельной нагрузке 3...4 л/(л·ч). Регенерат отбирали фракциями по 10 мл и определяли в них содержание сухих веществ, которые состоят в основном из сульфата аммония. Результаты представлены в таблице, из данных которой видно, что, при концентрации аммиака в регенерирующем растворе 3 н. и 6 н. содержание сухих веществ, следовательно сульфата аммония, не выше, чем при концентрации 1,5 н. Таким образом, целесообразно регенерировать ионит раствором аммиака концентрацией 1,5 н.

Номер фракции регенерата	Концентрация сухих веществ в регенерате, г/л
1	66,2 / 73,5
2	97,9 / 99,5
3	114,6 / 102,6
4	111,2 / 104,9
5	53,3 / 51,1
6	12,4 / 9,7

Примечание. В числителе приведены данные при концентрации аммиака в регенерирующем растворе 6 н., в знаменателе — 3 н.

Рис. 6. Поглощение кислот ионитом АН-31 при обработке его гидролизатом в динамических условиях (удельная нагрузка 5 л/(л·ч); объем гидролизата 1 л; в цикле 5 удельная нагрузка составила 50 л/(л·ч); взвешенный слой; цифрами обозначены номера циклов)



При этом допустимо наличие в регенерате некоторого количества свободного аммиака, который при необходимости можно нейтрализовать серной кислотой или удалить продувкой воздухом или паром, а затем направить на донейтрализацию гидролизата или в ферментаторы. Получаемый при регенерации раствор, содержащий в качестве основного компонента около 90...100 г/л сульфата аммония, может быть использован либо как удобрение или сырье для производства кристаллического сульфата аммония (возможно непосредственно на гидролизном предприятии), либо предварительно упарен до рассола с массовой долей сухих веществ 20...40 %.

Коллоидные и красящие вещества гидролизатов растительного сырья растворимы в щелочах, поэтому основное их количество, сорбированное ионитом, при регенерации должно переходить в регенерат. Однако ионит, имеющий изначально желто-оранжевую окраску, после первого же цикла работы приобретает темнокоричневый цвет, не устранимый при регенерации, что говорит о необратимой сорбции части красящих веществ. Однако это не ухудшает ионообменные свойства АН-31: после восьми циклов работы его статическая обменная емкость не изменилась. На рис. 6 показан характер изменения количества кислот, поглощаемых ионитом из гидролизата, в зависимости от числа циклов. Как видно из данных рис. 6, рабочая обменная емкость ионита за шесть циклов не уменьшилась.

Продолжительность службы АН-31 в водоподготовке составляет не менее 4 лет [1]. С учетом достаточно жестких условий при анионировании горячего гидролизата этот срок для АН-31 может составить, вероятно, около года. Более точные данные о сроках службы ионита могут быть получены в процессе длительных испытаний.

Проведенная нами примерная оценка экономической эффективности показала, что производство сульфата аммония в сочетании со снижением загрязненности сточных вод при анионировании гидролизных сред ионитом АН-31 может быть высокорентабельным.