

УДК 662.8.053.42

**В.В. Заляжных, Д.Г. Чухчин**

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 более 20 печатных трудов в области биохимической переработки растительного сырья, гидролизных и сульфитных щелоков.



Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии Архангельского государственного технического университета. Имеет 19 печатных трудов в области химической переработки древесины.

**ПОГЛОЩЕНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ  
ПРИ ОБРАБОТКЕ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ АНИОНИТОМ АН-31**

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии показано, что анионит АН-31 селективно сорбирует низкомолекулярные лигносульфонаты.

сульфатные щелока, жидкостная хроматография, анионит АН-31, лигносульфоновые кислоты; низкомолекулярные лигносульфонаты.

Обработка сульфитного и бисульфитного щелоков анионитом АН-31 при температуре около 80 ... 90 °С является эффективным способом их подготовки к биохимической переработке, позволяющим получать субстраты с низким содержанием сернистых соединений [2]. При этом ионит сорбирует также часть лигносульфонатов. Известно, что обработка анионитами позволяет фракционировать лигносульфонаты по размерам молекул и молекулярным массам [3]. Нами изучено фракционирование лигносульфонатов анионитом АН-31.

В исследовании использовали сульфитный щелок Архангельского ЦБК и бисульфитный щелок Сясьского ЦБК. Анионит АН-31 к работе готовили по методике, изложенной в [4]. Обработку щелока вели путем пропускания его нисходящим потоком через ионит в ОН-форме, загруженный в количестве 7 г в колонку диаметром 15 мм, термостатируемую при температуре  $t = (85 \pm 5) ^\circ\text{C}$ . Объем загрузки ионита в ОН-форме составил 22 мл. Ионированный щелок отбирали фракциями по 100 мл. Регенерацию ионита

проводили 1 н. раствором аммиака в количестве 200 мл при  $(85 \pm 5) ^\circ\text{C}$  с удельной нагрузкой регенерирующего раствора на ионит  $5,8 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$  ( $1,8 \text{ л}/(\text{л}\cdot\text{ч})$ ). Перед регенерацией и после нее ионит в колонке промывали водой до нейтральной реакции. Содержание лигносульфонатов в ионированном щелоке в процентах от исходного рассчитывали по поглощению при длине волны  $\lambda = 230 \text{ нм}$  [1] в буфере с рН 6 (разведение 1:10 000).

В исходном и ионированном щелоках, а также в растворе после регенерации (регенерате) определяли молекулярно-массовое распределение лигносульфонатов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе «Милихром-4» с колонкой диаметром 2 мм и длиной 32 мм, заполненной гелем GMA-EDMA. В качестве элюента использовали диметилформамид с добавками 5 % ледяной уксусной кислоты и 1 % хлорида лития для подавления сорбционных и полиэлектролитных эффектов. Детектирование вели по поглощению при  $\lambda = 280 \text{ нм}$ . Хроматографическая колонка была откалибрована по фракциям лигносульфонатов с известными молекулярными массами, определенными абсолютным методом на ультрацентрифуге. Зависимость между коэффициентом распределения  $K_d$  и молекулярной массой  $M$  имела вид

$$K_d = 1,8839 - 0,3134 \lg M.$$

Регенерат перед хроматографированием для повышения концентрации лигносульфонатов упаривали в 5 раз под вакуумом при  $t = 60 ^\circ\text{C}$ . По полученным хроматограммам рассчитывали молекулярно-массовые распределения, а также среднечисловые  $M_n$  и среднемассовые  $M_w$  молекулярные массы.

Кинетика поглощения лигносульфонатов сульфитного щелока ионитом в зависимости от удельной нагрузки на ионит показана в табл. 1.

Таблица 1

Удельная нагрузка, $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$	Массовая доля сорбированных лигносульфонатов, % от исходного, для фракций					
	1	2	3	4	5	6
28,6	20	15	12	9	8	6
7,2	20	15	13	12	-	-

Из данных табл. 1 видно, что четырехкратное снижение удельной нагрузки на ионит с 28,6 до  $7,2 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$  не оказывает существенного влияния на кинетику сорбции лигносульфонатов анионитом АН-31. Учитывая, что удельная нагрузка  $28,6 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$  близка к оптимальной для десульфитации сульфитного щелока [1], можно считать ее наиболее приемлемой при проведении фракционирования лигносульфонатов.

Нормированные хроматограммы образцов, полученных при ионировании щелоков с удельной нагрузкой на ионит  $28,6 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$ , представлены

на рисунке. Как видно из этих данных, при обработке сульфитного и

Нормированные хроматограммы образцов сульфитного (а) и бисульфитного (б) щелоков: 1 – исходный; 2 – фракция 1 – 6; 3 – фракция 1; 4 – регенерат

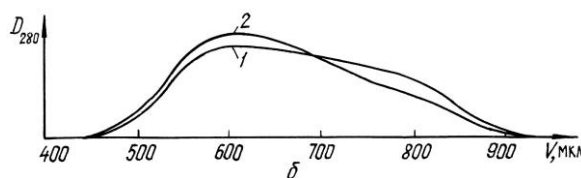
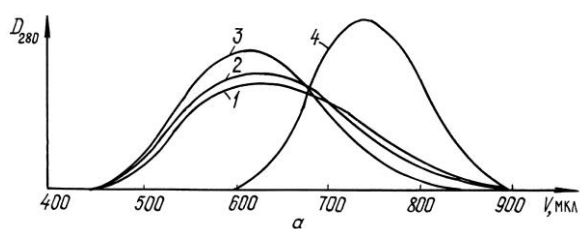
Таблица 2

Щелок	Образец	Молекулярная масса лигносульфонатов		Массовая доля сорбированных лигносульфонатов, % от исходного
		$M_n$	$M_w$	
Сульфитный	Исходный	9 100	38 700	-
	Регенерат	4 400	7 600	-
	Фракция 1	18 800	46 200	20
	Фракции 1–6	11 300	39 900	12
Бисульфитный	Исходный	6 700	34000	-
	Фракции 1–6	8 400	38 000	-

бисульфитного щелоков ионитом АН-31 селективно поглощается низкомолекулярная часть лигносульфонатов. Молекулярные массы образцов представлены в табл. 2.

Известно, что удаление из щелока низкомолекулярных лигносульфонатов и минеральных примесей позволяет существенно улучшить качество получаемых технических лигносульфонатов и увеличить объем их использования [5]. Таким образом, можно ожидать, что при десульфитации сульфитных щелоков анионитом АН-31 селективное удаление низкомолекулярной фракции лигносульфонатов в сочетании с одновременным удалением неорганических анионов [2] можно применять для получения высококачественных технических лигносульфонатов. Это позволит увеличить объемы реализации технических лигносульфонатов и соответственно сократить их сброс в водоемы.

Выделяемые при регенерации аммонийные соли низкомолекулярных лигносульфоновых кислот должны более эффективно ассимилироваться при биологической очистке, чем высокомолекулярные лигносульфонаты щелока, и служить источником азота для микроорганизмов активного ила. Кроме того, образующийся при регенерации раствор аммониевых солей лигносульфоно-



вых и других кислот, вероятно, можно перерабатывать или непосредственно использовать как азотсодержащее удобрение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гольдими́д О.* Ультрафиолетовые спектры // Лигнины (структура, свойства, реакции) / Под ред. К.В.Сарканена, К.Х. Людвига. – М: Лесн. пром-сть, 1975. – С. 147–170.
2. *Заляжных В.В.* Обработка сульфитного шелока анионитом АН-31 // Лесн. журн. – 2000. – №. 5–6. – С. 158–165.– (Изв. высш. учеб. заведений).
3. *Сапотницкий А.С.* Использование сульфитных шелоков. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 283 с.
4. *Цитович И.К.* Курс аналитической химии: Учеб. для с.-х. вузов.- 6-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1994. – 495 с.
5. *Чудаков М.И.* Промышленное использование лигнина.– 3-е изд., испр. и доп. – М: Лесн. пром-сть, 1983. – 200 с.

Архангельский государственный технический университет

Поступила 21.11.96

*V.V. Zalyazhnykh, D.G. Chukhchin*

#### **Absorption of Lignosulfonic Acids when Treating the Sulfite Liquor with Anionite AN-31**

Based on the method of high-efficient liquid chromatography it was demonstrated that anionite AN-31 selectively absorbs low-molecular lignosulfonates.

---