

деляющего линейного размера выбрано расстояние от щели до пластины l , в значительной степени определяющее характер взаимодействия газовых струй с поверхностью.

Параметрические критерии

$$\Pi_1 = l/b; \quad \Pi_2 = h/b.$$

Полученные выражения имеют вид

$$Nu = 0,165 Re^{0,706} Pr^{-1,11} \Pi_1^{0,027} \Pi_2^{-0,418}; \quad (4)$$

$$Eu = 39 Re^{-0,257} \Pi_1^{0,06} \Pi_2^{-0,691}.$$

Среднее отклонение значений коэффициента α , рассчитанных по уравнению (4), от опытных составляет 10,5 %.

Результаты проведенной работы показывают, что коэффициент теплоотдачи в системе поток—поверхность при лобовом обдуве со скоростями 30...50 м/с имеет величину порядка 100...300 Вт/м² × град, что сопоставимо с величинами α , достигаемыми при обогреве традиционными теплоносителями.

Использование открытой поверхности материала для добавочного подвода тепла струей горячего газа позволит также облегчить условия транспорта испаренной влаги.

Таким образом, сушка материала на бесконечной ленте с комбинированным подводом тепла позволит, за счет интенсификации теплообмена, уменьшить продолжительность процесса, т. е. либо увеличить производительность аппаратуры, либо снизить ее массу и габариты.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Аверкин А. Г. Сушка целлюлозы на бесконечной ленте с двухфазным теплоносителем: Дис... канд. техн. наук—Томск, 1981.—167 с. [2]. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии.—М.: Высш. школа, 1985.—327 с. [3]. Вознесенский В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях.—М.: Финансы и статистика, 1981.—263 с. [4]. Дыбан Е. П., Мазур А. И. Конвективный теплообмен при струйном обтекании тел.—Киев: Наукова думка, 1982.—303 с. [5]. Егоров Б. А., Якадин А. И. Производство дубильных экстрактов.—М.: Легкая индустрия, 1971.—335 с. [6]. Красников В. В. Кондуктивная сушка.—М.: Энергия, 1973.—272 с. [7]. Красников В. В., Данилов В. А. Сушка бумаги и картона сопловым обдувом // Бум. пром-сть.—1966.—№ 2. [8]. Пен Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства.—Красноярск: Изд-во Красноярск. ун-та, 1982.—189 с. [9]. Юдаев Б. Н., Михайлов М. С., Савин В. К. Теплообмен при взаимодействии струй с преградами.—М.: Машиностроение, 1977.—248 с. [10]. Юдаев Б. Н., Сальников А. М., Брянцев В. Н. Некоторые особенности теплообмена блока осесимметричных струй с плоской преградой // Науч. тр. Моск. лесотехн. ин-та, 1985.—№ 173.—С. 51—55.

Поступила 25 мая 1988 г.

УДК 676.16.014.84 : 543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ИК ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

С. Ю. МАСЛОВ, Д. А. СУХОВ

Ленинградский технологический институт ЦБП

Понятия целлюлоза I и целлюлоза II возникли в рентгенографии для обозначения двух типов кристаллической решетки целлюлозы. Тре-

тый компонент, который имеется во всех образцах целлюлозы, — аморфная, неупорядоченная фаза.

В работах [1, 2] показано, что неупорядоченные области различных целлюлоз проявляют разные свойства, и это находит свое отражение в ИК-спектрах. Вопрос о том, чем же отличаются неупорядоченные области и как это измерить, остается нерешенным.

В работе [3] мы предложили применять альтернативный по отношению к рентгенографическому способ описания структуры целлюлозы — определение количества молекулярно-упорядоченной целлюлозы I и II. В соответствии с определением молекулярной упорядоченности [4, 8, с. 332—335], под молекулярно-упорядоченной целлюлозой мы понимаем участки целлюлозы, имеющие ИК-спектр с расщеплением спектральных линий, обусловленным вращательно-трансляционной симметрией полимерной цепи.

В работе [3] нами описан метод оценки молекулярной упорядоченности целлюлозы, основанный на измерении интегральных интенсивностей узких полос поглощения упорядоченной целлюлозы. Узкие полосы выделяются в спектре с помощью преобразования Фурье самодеконволюции [6]. Этот метод можно применить и для получения спектра неупорядоченной целлюлозы. С этой целью деконволюцированные спектры образцов, сильно различающихся по степени упорядоченности, вычитают друг из друга так, чтобы в разностном спектре узких полос не было.

В настоящей работе обрабатывали спектры тех же образцов, что и в работе [3].

На рис. 1 представлены деконволюцированные спектры лиственной целлюлозы и гидролизованного хлопка в области $1450 \dots 1400 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения на спектрах принадлежат целлюлозе I. Разностный спектр (кривая 3) получен путем вычитания из спектра лиственной целлюлозы спектра гидролизованного хлопка с коэффициентом, равным отношению площадей полос в интервале $2975,5 \dots 2962,0 \text{ см}^{-1}$ в спектрах образцов, деконволюцированных с Лоренцевой

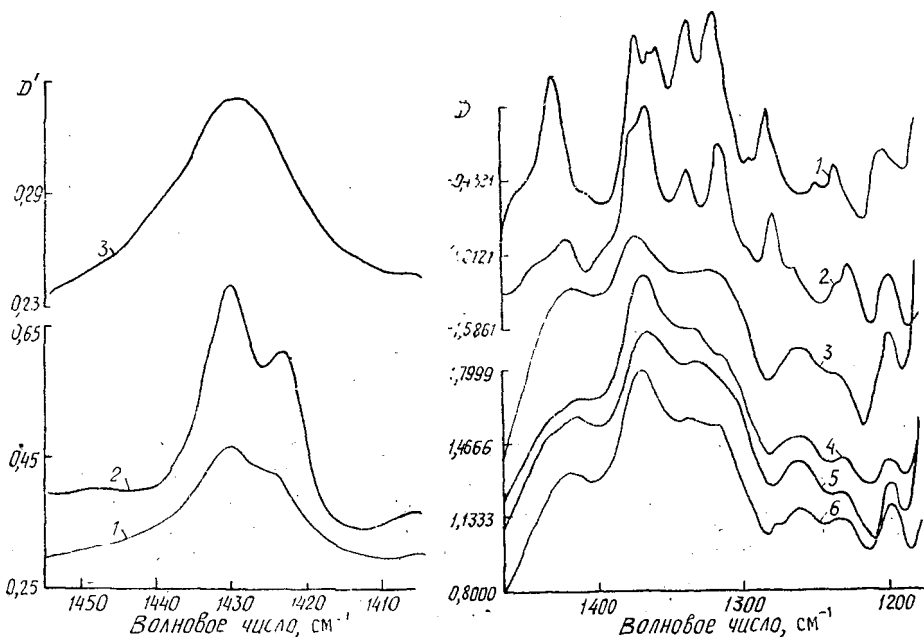


Рис. 1. Спектры, преобразованные по методу Фурье-самодеконволюции: 1 — лиственная сульфатная целлюлоза; 2 — гидролизованный хлопок; 3 — разность спектров 1 и 2 с коэффициентом 0,21

Рис. 2

функцией шириной на половине высоты 14 см^{-1} и коэффициентом обужения 3.

Из приведенного примера видно, что в спектре неупорядоченной целлюлозы I нет расщепления между колебательными модами, связанного с наличием у молекулы целлюлозы в упорядоченных областях оси симметрии второго порядка. Следовательно, спектроскопический мономер неупорядоченной целлюлозы — одно ангидроглюкозное звено.

На рис. 2 изображены «эталонные» спектры высокоупорядоченной целлюлозы I и II (соответственно кривые 1 и 2) и неупорядоченной целлюлозы II (кривые 3—6). Кривая 6 — исходный спектр целлюлозы, регенерированной из трифторуксусного ацетата; кривая 5 — разность спектров мерсеризованной листовенной целлюлозы и гидролизованной после мерсеризации хвойной целлюлозы; кривая 4 — разность спектров мерсеризованного после мягкого гидролиза хлопка и гидролизованной после мерсеризации хвойной целлюлозы; кривая 3 — хлопковая целлю-

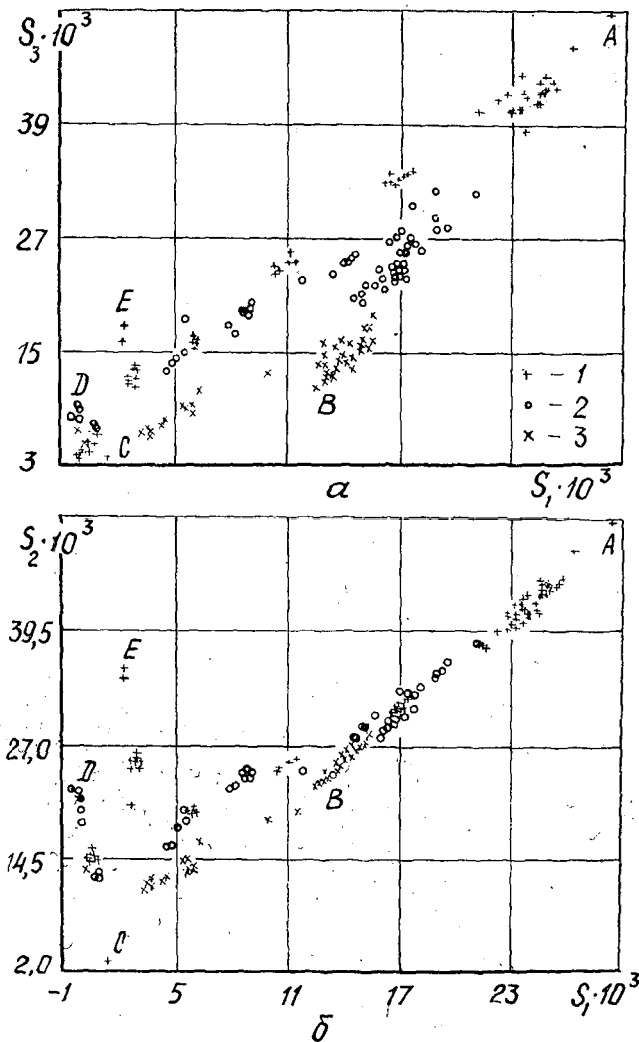


Рис. 3. 1 — хлопковая целлюлоза; 2 — целлюлоза из древесины хвойных пород; 3 — целлюлоза из древесины лиственных пород

лоза I, подвергнутая длительному размолу в шаровой мельнице, и целлюлоза II; спектр несколько искажен, так как образец запрессован в КВг. Все эти четыре спектра, полученные из целлюлоз разного происхождения, достаточно близки между собой, что доказывает определенную общность и единство неупорядоченной целлюлозы II.

Другое доказательство четырехкомпонентности наблюдаемых спектров целлюлозы — результаты статистического анализа интенсивностей полос по всем полученным спектрам.

На рис. 3 представлены точки, координаты которых — интегральные интенсивности полос. На рисунке нанесено около 200 точек, каждая из них соответствует 2—3 спектрам.

Интегральные интенсивности полос поглощения нормировали на площадь полосы поглощения валентных колебаний СН-групп в интервале $3007 \dots 2750 \text{ см}^{-1}$. Пригодность этой полосы для нормировки, т. е. для приведения всех спектров к одинаковой толщине образца, была проверена на ряде образцов целлюлоз I и II. Площадь полосы поглощения СН-групп оказалась равной $63 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ для всех образцов при массе 1 мг/см^2 . Основной вклад в погрешность приведенной величины внесла неоднородность образцов по толщине.

На рис. 3, а, б по осям абсцисс отложена площадь S_1 , заключенная между кривой поглощения и базовой линией в интервале $1438,2 \dots 1422,0 \text{ см}^{-1}$. Выбор частот $1438,2$ и $1422,0 \text{ см}^{-1}$ для проведения базовой линии объясняется тем, что для целлюлозы II площадь S_1 близка к нулю. По оси ординат на рис. 3, а отложена интегральная интенсивность S_3 в интервале $732 \dots 692 \text{ см}^{-1}$, а на рис. 3, б — S_2 в интервале $1326,0 \dots 1304,8 \text{ см}^{-1}$.

Область изменения интенсивностей полос поглощения, отложенных по осям на рис. 3, а, невозможно вписать в треугольник так, чтобы все точки плоскости, ограниченной этим треугольником, соответствовали допустимым значениям интенсивностей полос. Это доказывает, что целлюлоза состоит более чем из трех компонентов.

Для большинства исследованных спектральных диапазонов всю совокупность точек можно заключить в четырехугольник, координаты вершин которого соответствуют интенсивностям полос чистых компонентов.

На рис. 3, а около буквы А лежит точка, относящаяся к спектру гидролизованного хлопка, около С — регенерированная целлюлоза, около D и E — соответственно древесная и хлопковая целлюлозы, гидролизованные после мерсеризации. Правее буквы В, как следует из анализа деконволюцированных спектров, лежат точки, относящиеся к образцам, не содержащим совсем или содержащим незначительное количество упорядоченной целлюлозы II.

На рис. 3, б точки около букв А, В и С лежат практически на одной прямой. Это означает, что точки, соответствующие неупорядоченным целлюлозам I и II и упорядоченной целлюлозе I, лежат на одной прямой, а разность между значением S_2 и ординатой точки на этой прямой с тем же значением абсциссы является вкладом упорядоченной целлюлозы II.

Используя величины S_1 , S_2 и S_3 , удалось найти простые рекуррентные выражения для определения концентраций упорядоченных и неупорядоченных целлюлоз I и II (C_{1y} , C_{2y} , $C_{1н}$, $C_{2н}$):

$$\begin{aligned} \text{если } S_1 > 0,004, \text{ то } C_{2y} &= \frac{S_2 - 0,004 - 1,63S_1}{0,068}; \\ \text{если } S_1 \leq 0,004, \text{ то } C_{2y} &= \frac{S_2}{0,068}; \end{aligned} \quad (1)$$

$$C_{1y} = \frac{S_3 - 0,016C_{2y}}{0,065}; \quad (2)$$

$$C_{1н} = \frac{S_1 - 0,0325C_{1y} + 0,0035C_{2y}}{0,0325}; \quad (3)$$

$$C_{2н} = 1 - C_{1y} - C_{1н} - C_{2y}. \quad (4)$$

Параметры этих выражений были оценены с помощью вышеуказанных свойств величин, отображенных на рис. 3, с помощью эталонных спектров, полученных вычитанием деконволюцированных и дифференцированных спектров, уточнены так, чтобы не получались отрицательные концентрации.

Величину $C_{2н}$ определяли как остаток, так как из-за большой диффузности спектра значения S_1 , S_2 и S_3 для неупорядоченной целлюлозы II равны нулю.

Значения C_{2y} , определенные по формуле (1), находятся в линейной корреляции с интенсивностью полосы 2983 см^{-1} в деконволюцированных спектрах с коэффициентом корреляции $R = 0,988$. Для образцов, не содержащих упорядоченную целлюлозу II, интегральная интенсивность полосы 2969 см^{-1} в деконволюцированных спектрах и C_{1y} находятся в линейной корреляции с $R = 0,986$.

В таблице представлены результаты определения степени молекулярной упорядоченности для ряда целлюлозных материалов, полученные по формулам (1)–(4). Обнаружена непригодность предлагаемой методики к образцам целлюлозы, запрессованной в бромид калия.

Компонентный состав целлюлоз I и II

Образец	Обработка	C_{1y}	$C_{1н}$	C_{2y}	$C_{2н}$
Хлопок	Гидролиз А (10 мин)	0,735	0,209	0,041	0,015
»	Гидролиз Б (3 ч)	0,646	0,169	0,008	0,176
»	Гидролиз Б (3 ч, 20 % NaOH)	-0,002	0,023	0,270	0,709
»	Гидролиз А (10 мин, 20 % NaOH)	0,120	0,021	0,582	0,277
Хвойная сульфатная целлюлоза	Необработанная	0,303	0,209	0,041	0,447
»	Гидролиз (20 % NaOH)	0,048	0,005	0,238	0,710
Флоренье	Необработанная	0,343	0,253	0,038	0,366
Лиственная сульфатная	»	0,193	0,307	0,016	0,484
»	Гидролиз А (30 мин)	0,256	0,250	-0,001	0,488
»	Гидролиз (20 % NaOH)	0,012	0,018	0,247	0,723
Регенерированная	Необработанная	0,028	0,030	0,097	0,845

Выводы

В настоящей работе, как и в [3], установлено расщепление колебательных мод целлюлоз I и II, обусловленное вращательно-трансляционной симметрией макромолекулы. Целлюлоза, имеющая такой спектр, является молекулярно-упорядоченной. В упорядоченной целлюлозе полосы поглощения заметно уже по сравнению с неупорядоченной. Предложено применять преобразование Фурье самодеконволюции для выделения в спектре узких полос упорядоченной целлюлозы. Дополнительно подтверждена гипотеза, высказанная в работах [5, 7], о том, что целлюлозы I и II различаются поворотом групп $-\text{CH}_2\text{OH}$. Показано, что в неупорядоченных областях макромолекулы целлюлозы имеют конформации, схожие с теми, которые они имеют в кристалли-

тах; различие состоит, по-видимому, в положении гидроксильных групп. Следовательно, обосновано разделение целлюлозы на четыре компонента: на целлюлозу I и II по конформации макромолекулы и по молекулярной упорядоченности. Предложена методика количественного измерения их концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Жбанков Р. Г., Козлов В. П. Физика целлюлозы и ее производных.— Минск: Наука и техника, 1983.— 296 с. [2]. Манн Дж. Реакции дейтерирования и тритирования // Целлюлоза и ее производные / Ред. Н. Байклз, Л. Сегал.— М.: Мир, 1974.— Т. 1.— С. 91—118. [3]. Маслов С. Ю., Сухов Д. А. Исследование целлюлозы методом ИК Фурье-спектроскопии с математическим улучшением разрешения // Лесн. журн.— 1988.— № 6.— С. 71—76.— (Иzv. высш. учеб. заведений). [4]. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам: Пер. с англ.— М.: Мир, 1986.— 580 с. [5]. Степанов В. И., Жбанков Р. Г., Марупов Р. К вопросу о структуре гидратцеллюлозы // Высокомолек. соединения.— 1961.— Т. 3.— № 11.— С. 1633—1640. [6]. Fourier Self-Deconvolution: A Method for Resolving Intrinsically Overlapped Bands / J. K. Kauppinen, D. F. Moffat, H. M. Mantsch, D. G. Cameron // Appl. Spectr., 1981.— 35.— 271—276. [7]. Schneider B., Vodnansky J. A Study of Relation Between the Infrared Spectra and the Crystalline Structure of cellulose // Coll. Czech. Chem. Commun.— 1963.— V. 28, N 8.— 3245. [8]. Zerbi G., Ciampelli F., Zamboni V. Classification of Crystallinity Bands in the Infrared Spectra of Polymers // J. Polym. Sci.— 1964.— Part C, N 7.— P. 141—149.

Поступила 29 февраля 1988 г.

УДК 630*861

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ ПРИ КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ ЛИГНОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД СУЛЬФАТ-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Е. Д. ГЕЛЬФАНД, С. Б. ПАЛЬМОВА, Ю. Г. ХАБАРОВ

Архангельский лесотехнический институт

Лигносодержащий сток (ЛС) сульфат-целлюлозного производства составляет лишь незначительную объемную долю общезаводского стока (до 3 %), но он несет до 1/3 веществ, которые не удаляются из сточных вод при их биологической очистке. Главное из таких веществ — лигнин (точнее — лигниновые вещества). Поэтому поиски методов локальной очистки ЛС — важная практическая задача.

Известно, что лигнин достаточно хорошо коагулирует при подкислении ЛС, но отделить его после коагуляции затруднительно. Ранее [3] нами для этих целей был использован гидролизный лигнин. В данной работе это направление исследований продолжено, так как поисковые опыты показали, что интересные результаты получаются в случае фильтрации ЛС после стадии коагуляции через слой гидролизного лигнина.

Для получения сравнимых и воспроизводимых показателей готовили модельную сточную воду путем разбавления в 100 раз черного щелока, отобранного из потока непрерывной сульфатной варки целлюлозы Соломбальского ЦБК. Характеристика модельной сточной воды приведена в таблице.

Определенный объем сточной воды подкисляли серной кислотой при 70 °С до различных значений pH, после чего производили фильтрование через слой технического гидролизного лигнина в количестве 6 г а. с. вещества, насыпанного на бумажный фильтр. Такое количество гидролизного лигнина, распределенное на воронке Бюхнера диаметром 70 мм, соответствовало плотности нанесения 1,6 кг/м². Фильтрование проводили под вакуумом; фиксировали продолжительность фильтрации. Очищенную сточную воду после фильтрования анализировали по общепринятым методикам [1, 2].

При проведении исследований был использован гидролизный лигнин Архангельского гидролизного завода, отмытый от кислот, подсушенный до воздушно-сухого состояния и просеянный через сито с диаметром отверстий 2 мм.