

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.— (Изв. 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.

Поскольку исследуемый способ очистки ЛС связан с расходом лигнина, то эффективность очистки по всем контролируемым параметрам оценивали с учетом его затрат. Поэтому на всех представленных графиках эффективность процесса показана в зависимости от гидромодуля Γ (отношение массы профильтрованной воды к массе лигнина).

На рис. 1, а—д представлены данные по уменьшению ХПК, лигнина (Л), цветности воды (Ц) по платино-кобальтовой шкале, сухого остатка (СО) и эфирорастворимых веществ (ЭФ/Р).

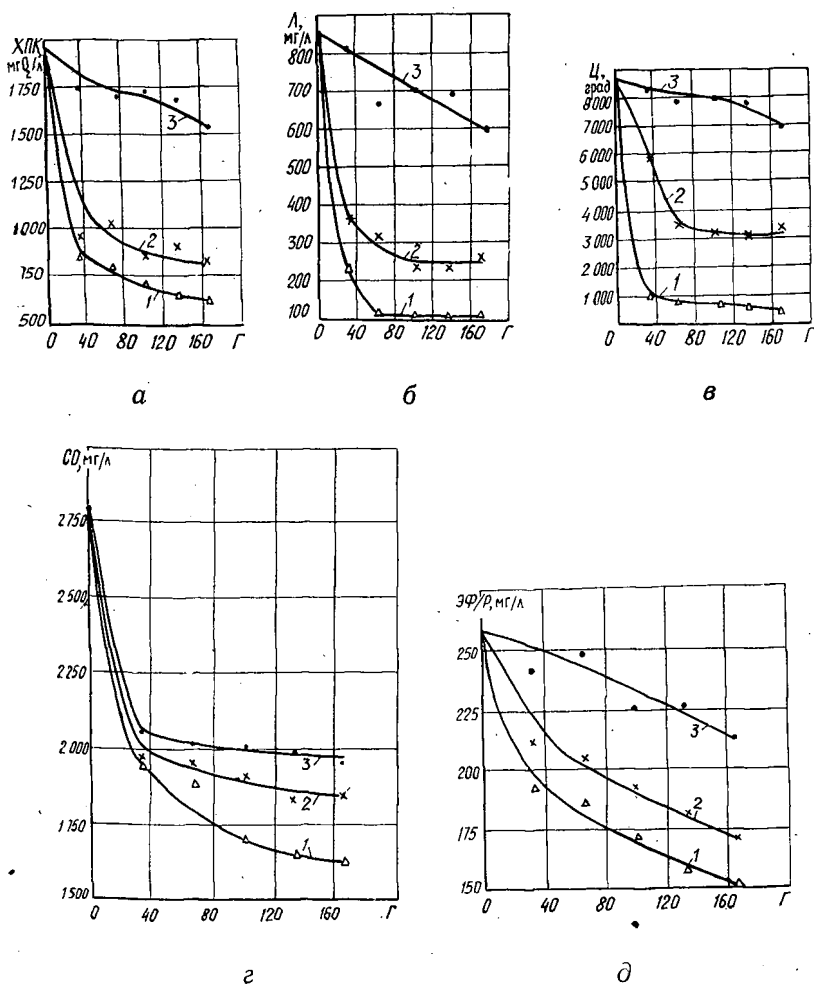


Рис. 1. Изменение показателей очищенной сточной воды в зависимости от гидромодуля фильтрации через гидролизный лигнин с предварительным подкислением до pH 4 (1), 5 (2) и 6 (3): а — ХПК; б — содержание лигнина; в — цветность, г — содержание сухого остатка, д — содержание эфирорастворимых веществ

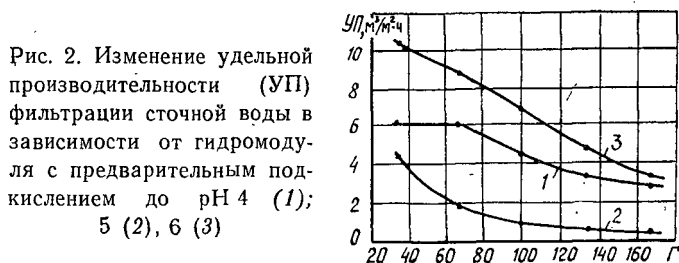
Из графиков следует, что наименьшая эффективность очистки ЛС достигается при подкислении ЛС до pH 6, наибольшая — до pH 4; эффективность очистки при pH 5 ближе к эффективности, достигаемой при pH 4. С увеличением гидромодуля эффективность очистки повышается, причем по таким показателям, как содержание лигнина и цветность, начиная с гидромодуля 60, достигается некое постоянное значение. Закономерности очистки по показателям ХПК сходны с обсуждаемыми выше. Из этого можно предположить, что основной вклад в

Показатель	Единица измерения	Численное значение
Щелочность	pH	10
Показатель ХПК	Мг O ₂ /л	1 940
Показатель БПК ₅	»	255
Содержание сухого остатка	Мг/л	2 770
» лигнина	»	844
» эфирорастворимых веществ	»	280
Цветность по платино-кобальтовой шкале	Град	8 500

показатели ХПК и цветности дает лигнин. Содержание сухого остатка и эфирорастворимых веществ на всем интервале варьирования гидромодуля продолжает значительно убывать.

Следовательно, при гидромодуле больше 60 из сточной воды при ее фильтровании через лигнин происходит изъятие не только скоагулированных, но и растворенных веществ, т. е. гидролизный лигнин проявляет себя не только как вспомогательный фильтрующий материал, но и как сорбент.

Для практической реализации очень важно, при какой удельной производительности можно организовать процесс в производственных условиях. По результатам опытов нами рассчитаны значения удельной производительности фильтрации (УП) сточной воды через слой лигнина. Соответствующие показатели представлены на рис. 2.



На основе данных, приведенных на рис. 2, можно легко рассчитать требуемую поверхность фильтрации для любого потока ЛС при любой желаемой (в пределах, установленных на рис. 1, а, б, в, г, д) степени очистки по любому показателю. Например, имеем поток ЛС 100^3 м³/ч. Необходимо очистить его от лигнина с максимальной глубиной. По рис. 1, б находим, что этому условию отвечает подкисление до pH 4 с последующим фильтрованием при $\Gamma = 60$. По рис. 2 находим, что процесс «пойдет» при УП примерно 6 м³/м²·ч. Следовательно, на очистку заданного потока потребуется поверхность фильтрации 20 м².

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевой, природных и сточных вод.— М.: Химия, 1975.— 200 с. [2]. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод.— М.: Химия, 1974.— 336 с. [3]. Пальмова С. Б., Гельфанд Е. Д. Гидролизный лигнин как коагулянт // Лесн. журн.— 1977.— № 1.— С. 161—162.— (Изв. высш. учеб. заведений).

Поступила 12 августа 1988 г.

УДК 547.724.1

ОБРАЗОВАНИЕ ФУРФУРОЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

Е. П. ШИШАКОВ, В. М. ШКУТ, Е. Ф. МОРОЗОВ

Белорусский технологический институт

В данной статье представлены результаты исследований по применению в фурфурольной стадии процесса в качестве катализаторов двух комплексных солей: нитроаммофоски (ГОСТ 19691—80, сорт А) и нитрофоса (ОСТ 95—11—17, марка Б).

В настоящее время промышленный выпуск азот-фосфор-калийсодержащих солей достигает 4 млн т в пересчете на действующие вещества [3]. В перспективе доля комплексных солей в общем выпуске минеральных удобрений будет возрастать и в 1990 г. составит 25,6 %, в том числе нитроаммофоски — 16,9 % и нитрофоса — 7,7 % [2]. Нитроаммофоска содержит 17 ± 1 % N_2 , 17 ± 1 % P_2O_5 , 17 ± 1 % K_2O ; нитрофос — 24 ± 1 % N_2 , 14 ± 1 % P_2O_5 , а также CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и другие микроэлементы.

Указанные соли использовали как в сухом виде, так и в виде водных растворов с массовым содержанием 4...40 %. Количество раствора катализатора и его концентрацию подбирали с таким расчетом, чтобы расход катализатора по безводному веществу равнялся 1...6 % от массы абс. сухого сырья, а конечная влажность сырья после смешения с катализатором составляла 45 % относительных. Сырье, имеющее исходную влажность 45 % и более, смешивали с солями в сухом виде. Для сравнения проводили варки катализатора (автокаталитические) и с применением 10 %-го раствора серной кислоты.

В качестве сырья использовали березовые опилки, одубину, кукурузную кочержку и рисовую лузгу с влажностью, близкой к естественной и составляющей соответственно 45, 58, 28 и 15 % относительных. Сырье, предварительно смешанное с катализатором, загружали в прогретый реактор; отгонку фурфурола осуществляли перегретым до 240 °С паром. Условия проведения процесса: температура 170—197 °С, давление 0,7...1,5 МПа, продолжительность отгонки фурфурола 60...120 мин, модуль отбора фурфуролсодержащего конденсата без учета сдувок 3,0...3,2.

Количественный анализ фурфурола в конденсате проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором. Относительная ошибка определения ± 4 %. По окончании отгонки фурфурола реактор открывали, количественно извлекали целлолигнин и анализировали на содержание полисахаридов по методике [1]. По выходу целлолигнина и содержанию в нем полисахаридов рассчитывали теоретический выход сахаров, который можно получить в процессе гидролиза целлолигнина.

На рис. 1 и 2 показана динамика отгонки фурфурола из березовых опилок при применении различных катализаторов. Из рисунков видно, что при использовании нитроаммофоски и нитрофоса образование фурфурола в течение процесса парофазной обработки сырья происходит более равномерно, чем в случае применения 10 %-го раствора серной кислоты. Для указанных солей характерно отсутствие резко выраженного максимума концентрации фурфурола в отбираемых парах. По сравнению с автокаталитическим процессом при применении катализаторов образование фурфурола значительно интенсифицируется.

С целью нахождения оптимальных условий процесса было изучено влияние температуры и количества катализатора на выход фурфурола и содержание полисахаридов в целлолигнине.

Увеличение количества нитроаммофоски в пределах 1...6 % от массы абс. сухого сырья при постоянной температуре процесса уско-