

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Дубровский С. А., Зейгер Е. М., Френкель А. А. Факторный анализ. Методы и приложения // Многомерный статистический анализ в социально-экономических исследованиях.— М.: Наука, 1974.— 1974.— С. 229—293. [2]. Иберла К. Факторный анализ.— М.: Статистика, 1980.— 398 с. [3]. Шишкин А. И., Метелкина Г. Ю. Обоснование репрезентативных показателей влияния сточных вод на природные с помощью факторного анализа // Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды.— Л.: ЛПИ, 1984.— Вып. 7.— С. 24—28.

Поступила 30 июня 1986 г.

УДК 628.314.2

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ОКРАШЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ НА СОДЕРЖАНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

А. В. ФЕДИН, Г. П. ФЕДИНА

Днепропетровский медицинский институт
Днепропетровский государственный университет

Известные методы [3, 5] оценки эффективности удаления твердых взвешенных частиц из выходящих из очистных сооружений сточных вод основаны на измерении интенсивности рассеянного света с помощью специальной аппаратуры и оборудования. Для интенсивно окрашенных сточных вод предприятий химической переработки древесины эти методы непригодны.

Цель нашей работы — найти оптические экспрессные методы проверки полноты очистки окрашенных сточных вод от коллоидных и взвешенных частиц с помощью обычного оборудования заводских лабораторий.

При проведении фотометрических измерений в той области спектра, где поглощение раствором велико, можно принять [9], что рассеянный свет с длиной волны, отличной от волны монохроматического света, не поглощается данным веществом. В этом случае наблюдаемая оптическая плотность (ОП) A' отличается от истинной A

$$A' = A - \lg \frac{100 - U(1 - 10^A)}{100}, \quad (1)$$

где U — уровень рассеянного света, %.

Из уравнения (1) следует, что при коллоидном состоянии раствора $A' < A$. На этом основан предлагаемый метод определения уровня рассеянного света частицами раствора из соотношения

$$U = \exp_{10}(2 - A_{max}). \quad (2)$$

Здесь A_{max} — предельное значение оптической плотности коллоидного раствора, достигаемое при использовании кюветы с большой толщиной поглощающего слоя жидкости.

Следовательно, для экспериментального определения уровня рассеянного раствором света достаточно вычислить предельное значение ОП раствора. Для этого измеряют ОП исследуемого раствора A_i в нескольких кюветах с различной толщиной слоя жидкости l_i [4] и находят величину A_{max} , численно равную котангенсу угла наклона прямой [6]:

$$l_i A_i^{-1} = G + A_{max}^{-1} l_i. \quad (3)$$

Погрешность в определении уровня рассеянного света S_U^2 зависит лишь от погрешности величины A_{max} ($S_{A_{max}}^2$). Поэтому формулу для оценки погрешности можно получить в аналитическом виде, дифференцируя выражение (2):

$$S_U^2 = n \frac{\ln 210}{n-2} \frac{U^2 A_{max}^4}{n \sum_{i=1}^n l_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n l_i \right)^2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{l_i}{A_i} - G - \frac{l_i}{A_{max}} \right)^2, \quad (4)$$

где n — число измерений.

Расчеты по громоздким формулам (1)—(4) целесообразно проводить на микроЭВМ типа «Электроника БЗ.34». В этом случае в микроЭВМ вводят лишь величины A_i , считываемые непосредственно со шкалы прибора (фотоэлектроколориметр, спектрофотометр и т. д.). Время проведения расчета величины U и погрешности в ее определении S_U при использовании до десяти кювет с различной толщиной слоя жидкости и время, затраченное на ввод исходных данных, не превышает в общей сложности 3—5 мин.

Если $U > 3tS_U$ (t — квантиль Стьюдента [8, 14]), то величина уровня рассеяния света исследуемым раствором статистически значима, и, следовательно, раствор содержит коллоидные частицы. В противном случае величина U настолько мала, что не превышает утроенное значение ошибки в ее определении и считается статистически незначимой, «статистическим нулем».

Из выражения (4) следует первое ограничение предлагаемого метода: измерения ОП исследуемого раствора должны проводиться не менее чем в трех кюветах различной толщины. Второе ограничение заключается в необходимости измерять ОП раствора в области максимального поглощения света раствором, что может привести к измерениям очень больших ОП с неизбежной при этом потерей точности. Наконец, точность расчетов предлагаемым методом зависит от выполнения принятого постулата о прозрачности исследуемого раствора для рассеянного света.

Таблица 1

$l_i \cdot 10^3$, см	$A_i \cdot 10^3$ для образца					
	1 ($\lambda_{max} \approx 470...490$ нм)		2 ($\lambda_{max} \approx 485...505$ нм)		3 ($\lambda_{max} \approx 530...540$ нм)	
	Исходный раствор	Очищенный раствор	Исходный раствор	Очищенный раствор	Исходный раствор	Очищенный раствор
52,2	37	38	14	14	8	8
108,0	74	78	29	30	16	16
308,0	190	222	82	84	45	46
506,3	284	362	131	137	72	76
1 006,0	462	709	248	268	136	152
2 006,0	680	1 370	452	517	248	298
3 011,0	803	—	621	753	341	443
5 015,0	932	—	891	1 190	488	727
10 041,0	1 063	—	1 320	2 090	722	1 400

В табл. 1, 2 приведены результаты измерений и статистические характеристики величин ОП трех образцов сточных вод до и после очистки от взвешенных и коллоидных частиц. Интенсивная окраска растворов делает затруднительным применение обычных методов контроля очистки [1, 3, 5], а коллоидное состояние мешает использованию

очищенных сточных вод в замкнутом цикле и не позволяет по санитарным нормам проводить их сброс в природные водоемы.

Таблица 2

Показатель	Значение показателя для образца					
	$(\lambda_{max} \approx 470 \dots 490 \text{ нм})$		$(\lambda_{max} \approx 485 \dots 505 \text{ нм})$		$(\lambda_{max} \approx 530 \dots 540 \text{ нм})$	
	Исходный раствор	Очищенный раствор	Исходный раствор	Очищенный раствор	Исходный раствор	Очищенный раствор
$U, \%$	5,69	$2,74 \cdot 10^{-21}$	0,280	$2 \cdot 10^{-7}$	4,21	$2,32 \cdot 10^{-17}$
A_{max}	1,25	22,6	2,55	8,68	1,38	18,6
$S_{A_{max}}$	$2,010 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
$3S_U$	0,12	$2,0 \cdot 10^{-20}$	0,03	$4,4 \cdot 10^{-7}$	0,35	$4,0 \cdot 10^{-16}$

Из данных табл. 1, 2 видно, что после очистки растворов значение уровня рассеянного света становится статистически незначимым. Это означает, что возможная степень коллоидности очищенного раствора настолько мала, что на фотометрических измерениях она не сказывается. Другим методом с использованием мутномера Вейлиса [2] также была получена «нулевая мутность» для очищенного раствора.

Предложенный рядом авторов [1, 2] фотометрический метод не требует применения специальных приборов и может быть реализован на обычном фотоэлектроколориметре. Однако с помощью этого метода невозможно отдельно определить взвешенные и крупные коллоидные частицы. Предлагаемый нами экспресс-метод позволяет визуально регистрировать присутствие в растворе частиц по наличию на экране движущихся дифракционных картин, получаемых с помощью пучка лазера.

В отличие от других работ по лазерной спектроскопии коллоидных систем [15, 17], направленных на изучение взаимодействия лазерного излучения с ансамблем хаотически расположенных монодисперсных частиц, предлагаемый нами метод дает возможность контролировать отдельные коллоидные частицы, которые указывают на состояние растворов.

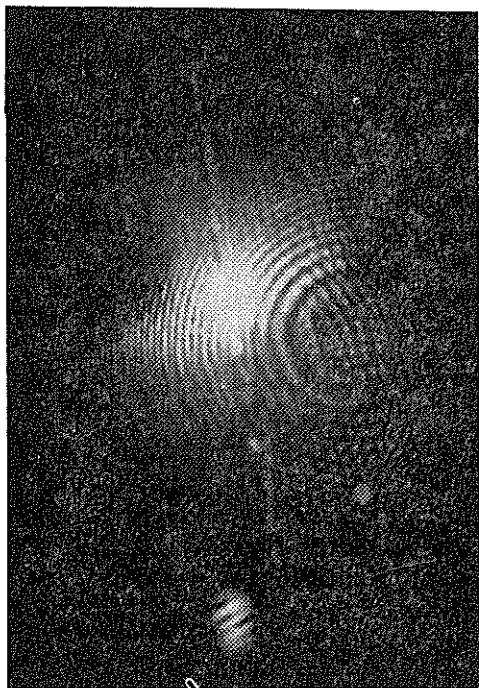
При попадании отдельной коллоидной частицы в фокус лазерного пучка можно ограничиться регистрацией первого дифракционного минимума [11, 13]. Тогда размер частицы r связан с угловым распределением рассеянного света соотношением

$$\operatorname{ctg}^2 \varphi = \left(\frac{r}{0,61\lambda} \right)^2 - 1, \quad (5)$$

следовательно, действительные углы рассеяния реализуются при $r \geq 0,61\lambda$.

Так как интервал длин волн излучения разработанных к настоящему времени лазеров охватывает 220—10 600 нм [7, с. 338], то предлагаемый метод позволяет регистрировать присутствие в растворе частиц в интервале $(0,13 \dots 6,5) \cdot 10^3$ нм в зависимости от типа лазера. Это достаточно широкий диапазон размеров частиц в сточных водах предприятий химической переработки древесины. В частности, для пучка наиболее дешевого и распространенного гелий-неонового лазера размер регистрируемых частиц должен быть не менее 380 нм. Названный лазер наиболее пригоден для контроля растворов различных оттенков красного цвета.

Описанным методом были исследованы названные выше промышленные растворы. Для этого использовали установку, состоящую из ла-



Дифракционная картина отдельной коллоидной частицы. (Фотопленка 65 ГОСТ 20 DIN ASA; экспозиция 1/50 с).

к отсчету числа частиц (регистрируемых дифракционных картин) в течение 2—3 мин. При необходимости иметь распределение частиц по размерам проводят фото- или киносъемку дифракционных картин.

С помощью ультрамикроскопа ВДК-4, регистрирующего частицы меньших размеров, чем по предлагаемому методу, установлено наличие коллоидных частиц во всех четырех рассматриваемых растворах. Однако в очищенном растворе количество частиц оказалось сравнимым с количеством частиц в природной воде [2, 5]:

Природная вода	$2,6 \pm 0,8 \cdot 10^4$ шт. см ³ /мин
Очищенный раствор	$8,1 \pm 0,9 \cdot 10^4$ шт. см ³ /мин

Оба предлагаемых метода дают согласующиеся результаты и позволяют провести анализ интенсивно окрашенных сточных вод в течение короткого времени.

Для стандартизации работы очистных сооружений предприятий химической переработки древесины большое значение имеет использование стандартных образцов очищенных сточных вод. В этом случае качество очистки стоков может быть установлено из сравнения оптических характеристик последних с внутренним (вторичным) эталоном сточной воды. Объективную оценку различий эталона и исследуемого образца сточной воды дает использование методов факторного анализа [12, 16].

Практическая реализация предлагаемого способа сводится к измерению оптических плотностей эталона и образца при нескольких длинах волн, например, при использовании нескольких светофильтров обычного фотоэлектроколориметра. Если полученные данные располо-

зера, фокусирующей линзы, кюветы с исследуемым раствором и регистрирующей части (белый экран или фотокамера). Попадающая в фокус лазерного луча отдельная коллоидная частица проявляет себя на экране в виде движущихся концентрических светлых и темных колец (см. рис.). Оказалось, что в случае исходных растворов имеет место непрерывно меняющаяся, подобная голограмме картина, состоящая из множества перекрывающихся дифракционных картин от множества коллоидных частиц. Лишь для очищенных растворов число регистрируемых частиц не превышает 10—15 шт./мин, что по санитарным нормам отвечает требованиям, предъявляемым к очищенным сточным водам. Результаты, полученные предлагаемыми методами, согласуются с выводом о практически истинном состоянии очищенных растворов.

Реализация метода сводится к отбору пробы жидкости в кювету, которую устанавливают в кассету оптической скамьи, и

жены в виде матрицы оптических плотностей (МОП), и эта матрица имеет ранг 1, то образец сточной воды и эталон не различаются значимо. При недостаточной очистке стоков МОП имеет ранг 2. Ранг МОП определяется сравнением заданного уровня остаточного стандартного отклонения S_a , характеризующего допустимое при данной технологии очистки стоков различие эталона и образца, с величиной S_k [10]:

$$S_k = \left(\frac{1}{n-1} (tr 1/2 MM^* - L_{max}) \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где n — количество используемых длин волн;

L_{max} — наибольшее собственное значение второго момента матрицы.

При $S_k < S_a$ ранг МОП равен 1, т. е. сравниваемые растворы не различаются с заданной степенью точности S_a . С усовершенствованием технологии требования к качеству очистки стоков могут ужесточаться, что количественно выражается в уменьшении S_a . Более того, величина S_a , для которой факторизация МОП приводит к единичному рангу, может служить показателем в системе мероприятий по охране окружающей среды и объективным признаком качества работы очистных сооружений нескольких предприятий.

Ниже приведен пример МОП, полученной для внутреннего стандарта сточной воды (1-я строка), исследуемого образца: два параллельных измерения (2- и 3-я строки) и средние значения (4-я строка) ($\lambda = 400...580$ нм; $A \cdot 10^3$; $l = 1,0$ см):

59	93	150	184	260	381	550	728	880	990	1080	1157	1265	1312	1300	1245
63	98	197	195	275	400	578	760	920	1030	1139	1209	1321	1376	1366	1245
61	95	133	186	261	384	552	730	880	990	1065	1155	1262	1303	1285	1234
54	85	121	171	245	360	540	695	840	950	1038	1108	1212	1258	1248	1200

$S_k = 0,0107.$

Следовательно, оптические плотности сравниваемых растворов не различаются на величину стандартного отклонения единичного измерения $S_a \approx 0,01$. Различие между образцом сточной воды и эталоном статистически незначимо, и очистку следует считать удовлетворительной.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Антонова О. Я. Метрологическая оценка методик определения мутности питьевой воды// Контроль качества очистки природных и сточных вод.— М., 1983.— С. 31—38. [2]. Инструкция по определению физико-химических и технологических показателей качества воды и реагентов, применяемых на водопроводах/ Под ред. Л. Г. Бальяна.— М.: Стройиздат, 1973.— 256 с. [3]. Контроль качества очистки природных и сточных вод.— М.: Недра, 1983. [4]. Немодрук А. А. Особенности применения коллоидобразующих органических реагентов в фотометрических методах анализа// Органические реагенты в аналитической химии: Тез. докл.— М.: ГЕОХИ, 1971.— 113 с. [5]. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды/ Л. А. Кульский, И. Т. Горонович, А. М. Кочановский, М. А. Шевченко: В 2 ч.— Киев: Наукова думка, 1980.— Ч. 1—2. [6]. Федин А. В., Федина Г. П., Ямпольский М. З. Исследование равновесий процессов комплексообразования в системах триоксифлуорон-гелонид металла — борная кислота// ЖОХ.— 1979.— Т 50.— № 7.— С. 1611—1620. [7]. Физический энциклопедический словарь/ Под ред. А. М. Прохорова.— М.: Сов. энциклопедия, 1984.— 944 с. [8]. Doerffel K., Eckschlagler K. Optimale Strategien in der Analytik.— Leipzig, 1981.— 246 S. [9]. Felder B. Über die Teilchengrößenabhängigkeit der Lichtabsorption in heterogenen Systemen. 1. Theoretische Betrachtungen// Helv. Chim. Acta.— 1964.— Vol. 47.— N 2.— S. 488—497. [10]. Haldna Ü., Murshak A. Faktor analysis applied to the UV absorption spectra. 1. Digital simulation models for algorithms tests.— Изв. АН ЭССР. Химия, 1983.— Т. 32.— № 1.— С. 47—51. [11]. Laue H. Die Beugungserscheinungen an vielen unregelmäßig verteilten Teilchen.— Berl. Ber., 1914.— S. 1144—1163. [12]. Malinowski E. R., Howery D. G. Factor Analysis in Chemistry.— Wiley — Interscience, New-York, 1980. [13]. Rayleigh T. W. On images formed without reflection or refraction// Phil. Mag.— 1881.— Vol. 11.— P. 214—218; Sci. Pap. Cambr. Univ. Press.— 1899.— Vol. 1.— P. 513—517. [14]. Rogers A. R. The analyst and Statistician // Anal. Proc., 1980.— Vol. 17.— N 5.— P. 183—186. [15]. Van. Iron (III) complexes with polyalcohols/ W. Schneider, I. Erni, D. Hametner a. o.// Biochem. and Physiol. Iron.: Proc. 5. Int. Conf. Proteins Iron Storage and Transp., San Diego, Calif., 24—26 Aug. 1981.— New-York e. a., 1982.— P. 721—722. [16]. Weber E. Einführung in die Faktorena-

nalyse.— VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1974. [17]. Z e n b r o d A. Lasermesverfacher// Messen, Steuern und Regeln Chem. Techn.,— Berlin e. a., 1980.— Bd. 2.— S. 561—571.

Поступила 12 февраля 1986 г.

УДК 676.086.782 : 630

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДИСТЫХ КОРМОВ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ

С. И. ЛАДИНСКАЯ, З. М. НАУМЕНКО

Брянский технологический институт

Большую роль в укреплении кормовой базы животноводства, пополнении ее различными кормами и питательными веществами могут сыграть разнообразные отходы, образующиеся при переработке древесины. Массовость и доступность лесных ресурсов, их естественная возобновляемость, возможность круглогодичного использования позволяют рассматривать их как дополнительную сырьевую базу для кормов [1].

В нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные поиски путей обеспечения животноводства необходимыми ресурсами легкоперевариваемых углеводов. Широкое применение получили технологии производства свекловичной, тростниковой и других меласс. Большое внимание уделяется ликвидации углеводного дефицита в кормах за счет использования полисахаридосодержащего растительного сырья, в частности, древесины и разнообразных отходов ее заготовки и переработки [4].

Отходы древесины, содержащие до 70 % углеводов,— потенциальные источники энергии для жвачных животных, однако без предварительной обработки их можно использовать рубцовой микрофлорой только в небольших количествах из-за высокого уровня в них лигнина, находящегося в физико-химической связи с целлюлозой. Этот комплекс особенно прочен в древесине, поэтому важной задачей является разработка методов повышения переваримости питательных веществ, содержащихся в древесине.

Особого внимания заслуживает разработка методов осахаривания древесного сырья, превращение его в питательный углеводистый корм с повышенным содержанием моносахаридов. Один из наиболее перспективных способов получения легкодоступных углеводов — гидролиз полисахаридов. С точки зрения выбора технологических приемов переработки древесного сырья на корм, важное значение имеет его характеристика: содержание целлюлозы и лигнина, соотношение легко- и трудногидролизуемых фракций, пентоз и гексоз.

Существующие способы осахаривания древесных отходов основаны на различных условиях проведения реакции гидролиза для гемицеллюлоз и целлюлоз. Гемицеллюлозы легко гидролизуются без катализаторов при повышении температуры до 100 °С и давлении до 0,2 МПа, целлюлоза же без катализаторов практически не гидролизует даже при 200 °С.

В качестве сырья для получения осахаренных кормов можно использовать любые виды целлюлозосодержащих отходов: стружку, опилки, ветки, кору, древесное волокно, торф и др.

В табл. 1 представлены данные о содержании легкогидролизуемых (ЛГ) и трудногидролизуемых (ТГ) полисахаридов в различных отходах.

По данным табл. 1, содержание полисахаридов в отходах колеблется от 30 до 70 %. Соотношение легко- и трудногидролизуемых фракций сильно меняется в зависимости от вида отходов. Древесные отходы