

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 1346976 СССР, МКИ⁴ G 01 N 11/14. Вискозиметр / О. А. Терентьев (СССР).— № 3953240/24—25; Заявлено 02.08.85; Опубл. 29.10.87, Бюл. № 39 // Открытия. Изобретения.—1987.— № 39.— С. 190. [2]. Смирнова Э. А. Методика определения коэффициентов реологического уравнения волокнистых суспензий концентрацией до 2,5 % // Машины, конструирование, расчеты и оборудование целлюлозно-бумажных производств: Межвуз. сб. научн. тр.— Л.: ЛТА, 1979.— Вып. 7.— С. 7—9. [3]. Терентьев О. А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве.— М.: Лесн. пром-сть, 1980.— 248 с. [4]. Терентьев О. А., Смирнова Э. А., Куров В. С. Влияние турбулентности на реологические параметры бумажной массы // Лесн. журн.— 1990.— № 2.— С. 97—101.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Терентьев О. А., Смирнова Э. А., Куров В. С. Особенности структурообразования в потоках волокнистых суспензий // Химия древесины.— 1990.— № 1.— С. 84—89.

Поступила 24 июля 1991 г.

УДК 676.11.082

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И РОСТАКТИВИРУЮЩИХ СВОЙСТВ НЕЛЕТУЧИХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ЧЕРНОГО СУЛЬФАТНОГО ЩЕЛОКА

Т. И. ПРОХОРЧУК, А. В. ПРАНОВИЧ, Е. Н. КИБАСОВА,
А. И. КИПРИАНОВ

Лесотехническая академия (г. Санкт-Петербург)

Данная работа продолжает исследования, ранее начатые в ЛТА, по изучению биологической активности отработанных щелоков сульфатно-целлюлозного производства [1, 2].

Для работы использовали среднюю пробу полуупаренного черного щелока Котласского ЦБК сульфатной варки древесины лиственных пород. Отбор проб производили 3 раза в сутки в течение 10 дней. Часть щелока окисляли на лабораторной установке в присутствии аммиака при объемном соотношении щелока, кислорода и аммиака 1:9:0,05, температуре 110 ± 2 °С, продолжительности окисления 1 ч, давлении 0,9 МПа. Исходный и окисленный щелока имели соответственно плотность 1175 и 1174 кг/м³, рН 12,2 и 11,2 содержание органических веществ 14,7 и 14,9 %, сухого остатка по 28,8 %, суммарного азота в окисленной части 0,4 %.

Выполнено групповое разделение органической части исходного и окисленного щелоков (табл. 1) по описанной ранее схеме [3]. При этом получено по 2 фракции нелетучих водорастворимых веществ (НВРВ), выделенные при рН4 (НВРВ-4) и рН1 (НВРВ-1). Хроматографическое разделение НВРВ осуществлено на колонке размером 600 × 10 мм, заполненной нейтральным оксидом алюминия, специально подготовленным для работы по методике Рейхштейна. Элюенты — этанол и ацетон (1:1), вода, 1 %-й раствор гидроксида калия; скорость элюирования 7 мл/ч; масса вводимой пробы 0,5...1,0 г. Произведено по два параллельных разделения каждой из 4 фракций НВРВ. Основную массу веществ элюировал раствор гидроксида калия (табл. 2), что служит косвенным подтверждением кислого характера выделенных соединений. В НВРВ-4 из окисленного щелока их содержалось 70 %, из исходного — 52 %, в НВРВ-1 из обоих щелоков — около 80 %.

Состав фракций НВРВ-4 и НВРВ-1 из окисленного щелока, а также продуктов, полученных при их хроматографическом разделении, исследовали методами гельпроникающей (ГПХ) и газожидкостной (ГЖХ) хроматографии.

Таблица 1

Групповой состав нелетучей части органических веществ
черного сульфатного щелока

Группа соединений	Исходный щелок	Окисленный щелок
Нелетучие эфирорастворимые вещества	21,5/3,2	20,8/3,1
Осаждаемый лигнин	41,8/6,1	34,4/5,2
Основная фракция	41,7/6,1	34,0/5,1
Мелкодисперсная фракция	0,1/0,0	0,4/0,1
Водорастворимая фракция осаждаемого лигнина	4,7/0,7	7,3/1,1
Нелетучие водорастворимые вещества	24,9/3,7	36,3/5,4
Выделенные при рН4	12,2/1,8	19,9/3,0
» при рН1	9,6/1,4	12,1/1,8
Оставшиеся с неорганическими солями	3,1/0,5	4,3/0,6

Примечание. В числителе — данные в процентах от массы органических веществ щелока; в знаменателе — в процентах от массы щелока.

Таблица 2

Характеристика фракций и продуктов, полученных
при хроматографическом разделении НВРВ

Фракции	Элюент	Исходный щелок		Окисленный щелок	
		Массовая доля, %	РРА*	Массовая доля, %	РРА*
НВРВ-4	—	100,0	++	100,0	—
1	Этанол — ацетон	2,3	---	6,7	---
2	Вода	18,5	0	7,7	0
3	»	24,5	+	7,8	++
4	КОН	13,4	+	14,6	+
5	»	19,0	++	22,8	+++
6	»	19,4	---	32,9	---
Потери	—	2,9	Не опр.	7,5	Не опр.
НВРВ-1	—	100,0	---	100,0	---
1	Этанол — ацетон	1,3	---	3,4	---
2	Вода	12,9	+	11,4	++
3	КОН	10,4	+	6,9	++
4	»	13,5	+	13,2	+
5	»	42,8	---	45,7	---
6	»	12,1	---	11,2	---
Потери	—	7,0	Не опр.	8,2	Не опр.

* +++ (---) — значительная положительная (отрицательная) РРА (при ВП > 50 %); ++ (--) — средняя РРА (при ВП = 20...50 %); + (-) — слабая РРА (при ВП = 15...20 %); 0 — нулевая РРА (при ВП < 15 %).

ГПХ-анализ проводили с использованием жидкостного хроматографа ХЖ-1305 на колонке размером 600 × 12 мм, заполненной гелем Sephadex LH-20 зернением 25...35 мкм, на элюенте — диметилсульфоксиде с добавкой для подавления полиэлектролитных эффектов по 0,03 моль/л LiBr и H₃PO₄. Применяемые детекторы: ультрафиолетовый при длине волны измерения 280 нм и проточный рефрактометр RIDK-102 (Чехословакия). Скорость элюирования составила 0,52 мл/мин при давлении в системе хроматографа 0,2 МПа; объем пробы — 20 мкл, концентрация ее — 5 %; температура термостатирования колонки — 40 °С.

Анализ фракции НВРВ-4 методом ГПХ с ультрафиолетовым детектором (ГПХ-УФ) показал присутствие в ней соединений, поглощающих в УФ-области в интервале значений молекулярной массы (ММ) 200...1000 с преобладанием олигомеров, имеющих ММ, измеренную на максимуме хроматографического пика $M_n = 630$. Для НВРВ-1 молекулярно-массовое распределение было также унимодальным, но характеризовалось наличием интенсивного пика уже в области «исключенных объемов», массовая доля относительно высокомолекулярных поглощающих в УФ-спектре компонентов с $M_n > 1000$ выше, чем для НВРВ-4. Сходство молекулярно-массовых характеристик НВРВ-4 и НВРВ-1 установлено при использовании в качестве детектора проточного рефрактометра (ГПХ-Р), позволившего фиксировать молекулярно-массовое распределение алифатических компонентов. Однако имело место и различие, заключавшееся в сдвиге максимума пика для НВРВ-4 до $M_n = 170$ при интервале значений ММ 140...250. Оно было установлено в результате калибровки колонки набором полиэтиленгликолей с известной средней ММ.

ГПХ-анализ молекулярно-массового состава фракций позволил установить, что НВРВ-4 содержала компоненты с более низкими значениями ММ, чем НВРВ-1, причем, наряду с алифатическими соединениями в них присутствовала примесь ароматических олигомеров.

Исследование фракций, выделенных из НВРВ-4 на оксиде алюминия, методом ГПХ-УФ показало следовое содержание в них компонентов, поглощающих в УФ-спектре и представляющих олигомеры в интервале значений ММ 400...1000. Те же фракции, проанализированные методом ГПХ-Р, характеризовались M_n от 160 (фракция 2) до 180 (фракция 5). В двух последних фракциях обнаружено присутствие компонентов широкого дисперсного состава. Кривые молекулярно-массовых характеристик этих фракций имели сглаженную вершину в интервале значений ММ 400...800.

При исследовании состава НВРВ методом ГЖХ предварительно переводили их компоненты в летучие производные — триметилселиловые эфиры (ТМС-эфиры) гидроксикислот. Анализ осуществляли на хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором на колонке размером 3000×3 мм, заполненной 5% SE-30 на Inerton-AW-DMCS зернением 0,16...0,20 мм. Температура колонок изменялась от 70 до 250 °С. Расход газа-носителя (He_2), водорода и воздуха составлял соответственно 20, 25 и 250 мл/мин, объем вводимой пробы — 1...6 мкл.

Анализ НВРВ-4 и НВРВ-1 методом ГЖХ показал, что качественный состав их элюируемой части близок, а относительная массовая доля элюируемых компонентов различна: если в НВРВ-4 они преобладают, то в НВРВ-1 присутствуют в остаточном количестве. Элюируемая часть обеих фракций содержит моно- и полиоксикарбоновые кислоты C_2 — C_6 , ранее найденные разными исследователями в черных щелоках. Принятые условия анализа позволили обнаружить 22 компонента, из которых идентифицировано 10, в том числе гликолевая, молочная, β -оксипропионовая, щавелевая, глицериновая, ксилоизосахариновая, глюкоизосахариновая, глюкометасахариновая кислоты, многоатомный спирт (глицерин), моносахарид (глюкоза). Найдено, что в НВРВ-4 преобладали низшие гидроксикислоты, в НВРВ-1 — сахариновые. Как показал ГЖХ-анализ фракций, при разделении НВРВ-4 и НВРВ-1 на колонке с оксидом алюминия наблюдалась тенденция к концентрированию низших гидроксикислот в первых фракциях, элюируемых раствором щелочи, а сахариновых кислот — в последних. Во фракции, элюируемой водой из НВРВ-4, около 60% суммы элюируемых компонентов составлял глицерин.

У НВРВ-4 и НВРВ-1 исходного и окисленного щелоков, а также выделенных из них на оксиде алюминия фракций была исследована росторегулирующая активность (РРА) с применением известного биотеста на проращивание семян пшеницы в течение 96 ч при 25 °С. Растворы исследуемых фракций с концентрациями $10^{-1} \dots 10^{-7}$ % готовили путем последовательного разведения. В них определяли следующие показатели: энергию прорастания на 3-й день; индекс и скорость прорастания; длину и биомассу корня и проростка. Все расчеты производили в процентах по отношению к контролю. Опыты повторяли 6 раз. Статистическую обработку полученных данных выполняли на ЭВМ «Искра-1256». Величина прироста (ВП) указанных показателей служила критерием оценки РРА исследованных фракций.

Установлено, что НВРВ обладают биологически активными свойствами и содержат компоненты как с положительной, так и с отрицательной РРА. Найдено, что путем их хроматографического разделения можно получать продукты с разными росторегулирующими свойствами (табл. 2).

Большинство исследованных фракций проявляло заметную РРА преимущественно при концентрациях 10^{-1} , 10^{-2} %. Аналогичные фракции из исходного и окисленного щелоков (за исключением НВРВ-4) обнаружили идентичные по знаку росторегулирующие свойства. Все четыре фракции, элюируемые этанолом — ацетоном и содержащие ароматические вещества, показали сильный ингибирующий эффект. Фракции 2, элюируемые водой из НВРВ-4, практически не обнаружили РРА, а фракции 3 проявили стимулирующую способность, причем более значительную и стабильную во всем интервале концентраций в случае окисленного щелока. Эту фракцию можно вполне определенно отнести к стимуляторам. Фракции, элюируемые водой из НВРВ-1, показали умеренную положительную РРА, так же как и элюируемые 1 % КОН, причем более значительную для окисленного щелока. Последние фракции, элюируемые 1 % КОН, оказывали ингибирующее действие.

В целом можно сказать, что в НВРВ-4 из исходного щелока преобладали компоненты, обуславливающие положительное РРА (57 % от их массы) при соотношении групп веществ с положительной и отрицательной РРА 72 и 28 % соответственно. В аналогичной фракции из окисленного щелока вещества, обладающие стимулирующей способностью, составляли 45 % при соотношении компонентов с положительной и отрицательной РРА 53 и 47 % соответственно. В НВРВ-1 из исходного и окисленного щелоков преобладали вещества с отрицательной РРА (56 и 60 % соответственно). Следует отметить, что окисление щелока способствовало усилению стимулирующей способности соответствующих фракций по сравнению с исходным щелоком.

В заключение можно сказать, что исследование хроматографическими методами состава нелетучих водорастворимых веществ органической части окисленного черного щелока, полученного при сульфатной варке древесины лиственных пород на Котласском ЦБК, показало, что они включают алифатические гидроксикислоты $C_2 - C_6$, алифатические и ароматические олигомеры и примесь нейтральных соединений (спирты, углеводы). Гидроксикислоты присутствуют преимущественно в НВРВ-4, олигомеры — в НВРВ-1. ГПХ-анализ НВРВ-4 позволил установить значение M_n для группы гидроксикислот, равное 170, и для группы алифатических олигомеров — 630. ГПХ-анализ НВРВ-1 показал преобладание ароматических и алифатических олигомеров, средняя ММ которых превышала 1000; наряду с ними в этой фракции выявлено присутствие небольшого количества алифатических гидроксикислот. Иссле-

дование роста активирующих свойств группы нелетучих водорастворимых веществ органической части исходного и окисленного щелоков позволило установить, что они обладают биологически активными свойствами и из них можно выделить продукты, способные оказывать преимущественно стимулирующее или ингибирующее действие на рост растений. Окисление щелока способствовало усилению стимулирующей способности соответствующих фракций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 676252 СССР, МКИ А 01 N 5/00. Способ стимулирования роста растений хвойных пород / А. И. Киприанов, Т. И. Прохорчук, Т. В. Соколова, Э. И. Слепян (СССР). № 2558709/30-15, Заявлено 14.12.77; Опубл. 30.07.79. Бюл. № 28 // Открытия. Изобретения.— 1979.— № 28.— С. 16. [2]. А. с. 1128854 СССР, МКИ А 01 С 1/00, А 01, N 01/00. Способ стимулирования прорастания семян сельскохозяйственных культур / А. И. Киприанов, Т. И. Прохорчук, И. П. Дейнеко, Л. Г. Попова, Е. Н. Кибасова (СССР).— № 3587175/30-15; Заявлено 14.01.83, Опубл. 15.12.84. Бюл. № 46 // Открытия. Изобретения.— 1984.— № 46.— С. 4. [3]. Групповой состав органических веществ черных сульфатных щелоков разного происхождения // Т. И. Прохорчук, Е. Н. Кибасова, В. И. Седых и др.— Лесн. журн.— 1989.— № 5.— С. 105—108.— (Изв. высш. учеб. заведений).

Поступила 16 мая 1991 г.

УДК 676.024.48 : 676.054.1.42

СОРТИРОВАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ СРЕДНЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРТИРУЮЩЕЙ ЩЕЛИ

А. А. ВДОВИН, С. И. ВОРОШИЛОВ, Б. Г. ШИРЯЕВ,
Н. Е. НОВИКОВ

НИИЦмаш

Технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности
(г. Санкт-Петербург)

В связи с обострением в последние годы экологических проблем одним из перспективных направлений развития целлюлозно-бумажной промышленности может стать переход к технологии производства волокнистых полуфабрикатов при постоянной средней массовой (80... 150 г/л) концентрации суспензии по всему потоку. Применение этой технологии позволит сократить потребление свежей воды и сброс стоков, снизить затраты тепловой и электрической энергии. Необходимым условием внедрения является решение проблем сортирования, очистки и напуска суспензий.

В настоящее время делаются попытки по созданию оборудования для сортирования суспензий [2, 4, 6]. Наряду с традиционными ситовыми сортировками в последние годы появилось оборудование [1, 5, 7], в котором в качестве сортирующего элемента используется динамическая сортирующая щель, образованная подвижной и неподвижной поверхностями (рис. 1).

По сравнению с традиционными ситами, динамическая сортирующая щель имеет ряд преимуществ, к числу которых можно отнести высокую пропускную способность и надежность в работе. Это обусловило применение ее в первую очередь в аппаратах грубого сортирования суспензий с повышенной (30... 50 г/л) концентрацией.

Цель исследования — получить зависимости между расходом суспензии через сортирующую щель и перепадом давления на ней при варьировании других переменных факторов на двух или нескольких уровнях.