

- [3]. Колесников В. Л. Каучуковые латексы как проклеивающие агенты бумаги и картона // Лесн. журн.— 1977.— № 6.— С. 116—120.— (Изв. высш. учеб. заведений).
 [4]. Рузинов Л. П., Слободчикова Р. И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии.— М.: Химия, 1980.— 63 с. [5]. Черная Н. В., Колесников В. Л., Гридюшко Г. С. Определение оптимального расхода коагулянта при латексной проклейке бумаги и картона // Химия и технология бумаги: Межвуз. сб. науч. тр.— Л.: ЛТА, 1984.— С. 68—71. [6]. Черная Н. В., Колесников В. Л., Гридюшко Г. С. Особенности роспуска сухого влагопрочного брака бумаги с латексной проклейкой // Лесн. журн.— 1986.— № 3.— С. 80—84.— (Изв. высш. учеб. заведений).

Поступила 8 августа 1989 г.

УДК 541.121

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ, ИМЕЮЩИХ МЕСТО ПРИ АБСОРБЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ЦБП

В. А. ЯКОВЛЕВ, Н. В. ГРИГОРЬЕВА, В. А. МАКАРЕНКО,
Е. А. ВЕРХ, Г. М. ПОЛТОРАЦКИЙ

Ленинградский технологический институт ЦБП

Проблема очистки газовых выбросов целлюлозно-бумажных предприятий от соединений серы приобретает большую актуальность в связи с возрастающими требованиями экологической безопасности предприятий отрасли. В настоящее время наиболее распространенным способом улавливания сернистых соединений от таких крупнейших источников газовых выбросов, как содорегенерационные котлоагрегаты, известерегенерационные печи, растворители плава и другие, является абсорбция щелочными растворами. Для разработки абсорбционных установок и отладки оптимальных режимов их эксплуатации необходимы данные по равновесию абсорбируемых компонентов газовых выбросов с абсорбирующими растворами, содержащими высокие концентрации солей, в том числе и близкие к насыщению, так как только использование сильно концентрированных растворов, пригодных к утилизации в основном цикле производства, позволяет создать технологию очистки объемов газов, приемлемую с экологической и экономической точек зрения.

Нами проведена серия экспериментальных работ по изучению физико-химических равновесий при высоких ионных силах, создаваемых фоновым электролитом в растворах, изучены равновесия в системе газ — раствор для сероводорода и диоксида серы как основных серосодержащих компонентов газовых выбросов, а также равновесия двух ступеней диссоциации сероводородной и сернистой кислот. Кроме того, исследованы равновесие второй ступени диссоциации угольной кислоты, которое определяет соотношение карбонат — бикарбонат в поглотительных растворах, и равновесие диссоциации воды.

При определении констант равновесия сероводорода использовали прямую потенциометрию и динамическую тензиметрию (измерение равновесного давления H_2S методом уноса инертным газом) [7]. Схемы установок приведены в работе [6]. Для диоксида серы константу первой ступени диссоциации находили с помощью динамической тензиметрии, а второй — потенциометрическим титрованием [5]. Константы первой ступени сероводородной и сернистой кислот являются смешанными:

$$K_1^{H_2S} = \frac{[H^+][HS^-]}{a_{H_2S}}; \quad K_1^{SO_2} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{a_{H_2SO_3}}$$

В них, наряду с концентрациями ионов, входят активности растворенных форм газов, рассчитанные из измеренных равновесных давлений

этих газов над растворами через термодинамическую константу Генри. Остальные измеренные нами константы — концентрационные:

$$K_2^{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}; \quad K_2^{\text{SO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]};$$

$$K_2^{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}; \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Равновесие H_2S и SO_2 между газовой фазой и раствором охарактеризовано с помощью газожидкостной константы

$$K_{\text{г.ж}}^{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}; \quad K_{\text{г.ж}}^{\text{SO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]},$$

где $[\text{H}_2\text{S}]$ и $[\text{SO}_2]$ — равновесные концентрации компонентов в газовой фазе.

При расчете равновесий с использованием газожидкостной постоянной не требуется информации о зависимости константы Генри от ионной силы, поскольку эти постоянные включают в себя константу Генри.

Константу второй ступени диссоциации угольной кислоты определяли методом потенциометрического титрования [3]. Ионную силу при этом создавали фоновым электролитом Na_2SO_4 , который отвечал требованиям, предъявляемым к фоновому электролиту в области значений рН выше 8, где проводили измерения. При изучении всех остальных равновесий для создания ионной силы использовали в качестве фонового электролита хлорид натрия.

Значения ионного произведения воды определяли измерением потенциала стеклянного электрода в растворах с заданными концентрациями H^+ - и OH^- -ионов [4]. Во всех потенциометрических измерениях использовали стеклянный электрод ЭСЛ-6307 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения. Электродную систему калибровали при каждом значении ионной силы по растворам фонового электролита с заданными концентрациями H^+ - и OH^- -ионов.

Результаты математической обработки показали, что зависимость всех измеренных констант равновесия от ионной силы раствора подчиняется уравнению Васильева [1]:

$$\text{pK} = \text{pK}_0 - \frac{A\Delta z^2 I^{1/2}}{1 + 1,6 I^{1/2}} + bI,$$

где pK — отрицательный логарифм значения константы;

A — параметр уравнения Дебая — Хюккеля, равный 0,5115, 0,5373 и 0,5695 при 25, 50 и 75 °С соответственно [2];

Δz^2 — алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов (для констант диссоциации первой и второй ступени соответственно равна 2 и 4);

I — ионная сила раствора.

Используя уравнение Васильева в виде

$$\text{pK} + \frac{A\Delta z^2 I^{1/2}}{1 + 1,6 I^{1/2}} = \text{pK}_0 + bI,$$

определяли методом наименьших квадратов коэффициенты pK_0 и b линейной зависимости левой части уравнения от I .

Полученные в результате математической обработки значения параметров уравнения Васильева — pK_0 и b для диапазонов изученных ионных сил приведены в таблице.

Константы равновесия	Параметры уравнения Васильева	Значения параметров при температуре, °С		
		25	50	75
SO_2 , фон NaCl, $I = 0,5 \dots 6,0$ М				
K_1	pK_0	$1,84 \pm 0,05$	$2,16 \pm 0,06$	$2,59 \pm 0,05$
	b	$0,28 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,02$
$K_{г. ж}$	pK_0	$0,36 \pm 0,05$	$0,95 \pm 0,06$	$1,59 \pm 0,05$
	b	$0,20 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,02$
K_2	pK_0	$7,10 \pm 0,02$	$7,20 \pm 0,03$	$7,40 \pm 0,08$
	b	$0,09 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,03$
H_2S , фон NaCl, $I = 0,1 \dots 5,0$ М				
K_1	pK_0	$6,92 \pm 0,01$	$6,67 \pm 0,02$	$6,54 \pm 0,02$
	b	$0,22 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$
$K_{г. ж}$	pK_0	$6,68 \pm 0,02$	$6,62 \pm 0,02$	$6,51 \pm 0,02$
	b	$0,23 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$
K_2	pK_0	$13,03 \pm 0,03$	$12,80 \pm 0,05$	$12,61 \pm 0,04$
	b	$0,07 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$
H_2CO_3 , фон Na_2SO_4 , $I = 0,25 \dots 4,0$ М				
K_2	pK_0	$10,27 \pm 0,03$	$10,14 \pm 0,03$	$12,61 \pm 0,04$
	b	$0,08 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$
H_2O , фон NaCl, $I = 0,1 \dots 5,0$ М				
K_w	pK_0	$13,98 \pm 0,01$	$13,25 \pm 0,01$	$12,70 \pm 0,01$
	b	$0,17 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$

Доверительные интервалы получены с использованием критерия Стьюдента при степени достоверности 0,95. Используя найденные параметры, можно рассчитывать константы равновесия при любой ионной силе (в пределах изученного диапазона) и температурах 25, 50, 75 °С.

Найденные экспериментально значения констант равновесия, на основании которых получены параметры уравнения Васильева pK_0 и b , а также сравнение этих констант с данными других авторов приведены в работах [2, 3, 4, 6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов.— М.: Высш. школа, 1982.— 320 с. [2]. Робинсон Р., Стокс П. Растворы электролитов.— М.: Изд-во ин. лит., 1963.— 646 с. [3]. Яковлев В. А., Верх Е. А., Полторацкий Г. М. Константа второй стадии диссоциации угольной кислоты в концентрированных растворах Na_2SO_4 // ЖПХ.— 1989.— № 6.— С. 1365—1366. [4]. Яковлев В. А., Григорьева Н. В., Полторацкий Г. М. Определение ионного произведения воды в растворах хлорида натрия // ЖПХ.— 1988.— № 10.— С. 2314—2316. [5]. Яковлев В. А., Макаренко В. А., Полторацкий Г. М. Константы диссоциации сернистой кислоты при высоких ионных силах // ЖПХ.— 1989.— № 6.— С. 1362—1364. [6]. Яковлев В. А., Миролюбова Н. В. Определение констант диссоциации сероводородной кислоты при 50 °С // Охрана окружающей среды от загрязнения промышленными выбросами ЦБП.— Л.: ЛТА, 1982.— № 10.— С. 83—88. [7]. Яковлев В. А., Полторацкий Г. М., Григорьева Н. В. Константы диссоциации сероводородной кислоты в концентрированных растворах хлорида натрия // ЖПХ.— 1987.— № 5.— С. 1015—1018.

Поступила 16 июля 1990 г.

УДК 630*863.5

ВЛИЯНИЕ АЗОТНОКИСЛЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ, ВНОСИМЫХ НА СТАДИИ ИНВЕРСИИ ГИДРОЛИЗАТА, НА СОСТАВ ДРОЖЖЕВОЙ БИОМАССЫ

Е. П. ШИШАКОВ, В. М. ШКУТ, Т. В. ЦЫКУНОВА,
С. А. СТЕБАКОВА

Белорусский технологический институт

Ранее было показано, что внесение комплексных и азотнокислых солей на стадии инверсии гидролизата увеличивает скорость гидролиза олигосахаридов и декстринов, вызывает окисление лигногуминовых веществ с образованием органических кислот, спиртов, альдегидов, кетон и их производных*. Ферментация облагороженных гидролизатов происходит значительно активнее: сокращается продолжительность лаг-фазы, полнее потребляются питательные вещества субстрата, быстрее происходит накопление биомассы и возрастает выход дрожжей.

В табл. 1 приведен аминокислотный состав дрожжей, выращенных на гидролизатах, облагороженных внесением комплексных и азотнокислых солей на стадии инверсии (опытные образцы), и для сравнения — состав дрожжей, выращенных по промышленной технологии (контрольные образцы).

Опытные образцы имеют более высокое содержание как сырого протеина, так и суммы аминокислот, в них больше глутаминовой кислоты, пролина, валина, метионина, изолейцина, гистидина, аргинина и меньше аспарагиновой кислоты.

Особый интерес вызывает тот факт, что выращенные с использованием комплексных и азотнокислых солей дрожжи имеют более высокое содержание аминокислот, включающих амидный и гетероциклический азот (аргинин, гистидин, пролин). Можно предположить, что при взаимодействии азотсодержащих солей с лигногуминовыми веществами происходит их распад с образованием низкомолекулярных азотсодержащих фрагментов, способных непосредственно включаться в синтез аминокислот или стимулировать их образование. В опытных образцах содержание аминокислот выше на 10...15%, а доля незаменимых составляет 39...46% против 37...39% у контрольных.

В табл. 2 приведены результаты анализа дрожжей на содержание нитратов и нитритов.

В дрожжах, полученных с использованием комплексных солей, массовая доля нитратов хотя и несколько выше, чем в контрольных образцах, но значительно меньше, чем в плодовоовощной продукции. Массовая доля нитритов в контрольных и опытных образцах дрожжей практически одинакова и равна 0,07...0,18 мг/кг сухой биомассы.

Вторым по важности компонентом биомассы являются липиды, состав которых представлен в табл. 3. В опытных образцах меньше сырого жира, хотя суммарное содержание жирных кислот у них, как

* Исследование процесса инверсии гидролизата древесины в присутствии азотнокислых и комплексных солей / Е. П. Шишаков, В. М. Шкут, Т. В. Цыкунова, Ж. Ф. Ручай // Лесн. журн.—1989.—№ 2.—С. 90—94.—(Изв. высш. учеб. заведений).