

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бекетов В.Д. Повышение эффективности производства древесноволокнистых плит. - М.: Лесн. пром-сть, 1988. - 158 с. [2]. Белый В.А., Анненков В.Ф., Екименко Н.А. Влияние полимерных модификаторов на физико-механические свойства прессованной древесины // Пластикация и модификация древесины. - Рига, 1970. - С. 211-218. [3]. Вихров В.Т. Термохимическая модификация древесины синтетическими смолами // Модификация древесины синтетическими полимерами. - Минск, 1973. - С. 9-16. [4]. Мерсов Е.Д. Производство древесноволокнистых плит. - М.: Высш. шк., 1989. - 232 с. [5]. Пиргач В.С., Корочкина Т.А. Термическая обработка древесноволокнистых плит. - М., 1984. - 44 с. - (Сер. "Плиты и фанера": Обзор. информ./ ВНИПИЭИлеспром; Вып.7). [6]. Радиальная сополимеризация олигомеров бутадиена со стиролом / С.С.Никулин, С.С. Глазков, Ю.А.Сергеев и др.// Промышленность СК, шин и РТИ. - 1985. - № 10. - С. 3-5. [7]. Синтез низкомолекулярных сополимеров из отходов производства СК на минеральных катализаторах / С.Л. Сидоров, Н.Н. Шаповалова, А.В. Молодыка и др. // Производство и использование эластомеров. - 1993. - № 6. - С. 11-14. [8]. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ. - М.: Химия, 1981. - 447 с. [9]. Шамаев В.А. Модификация древесины. - М.: Экология, 1991. - 128 с. [10]. Щербаков А.С., Гамова И.А., Мельникова Л.В. Технология композиционных древесных материалов. - М.: Экология, 1992. - 190 с.

Поступила 17 ноября 1994 г.

УДК 630\*863

*С.В. АВДАШКЕВИЧ, В.В. ВЫГЛАЗОВ, В.Б. КИНД, Ю.И. ХОЛЬКИН*

С.-Петербургская лесотехническая академия

Авдашкевич Светлана Викторовна родилась в 1967 г., окончила в 1989 г. Ленинградскую лесотехническую академию, аспирант АО ВНИИБ, младший научный сотрудник С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет 2 печатных труда в области химической переработки растительного сырья и химии углеводов.



Выглазов Владимир Викторович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Московский государственный университет, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии гидролизных и микробиологических производств С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет более 40 печатных трудов в области химической переработки растительного сырья и химии углеводов.





Кинд Владимир Борисович родился в 1956 г., окончил в 1979 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет более 30 печатных трудов в области химической переработки растительного сырья и химии углеводов.



Холькин Юрий Иванович родился в 1933 г., окончил в 1956 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии гидролизных и микробиологических производств С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет 290 печатных трудов в области химической переработки растительного сырья и химии углеводов.

## ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД КАК ФЛОКУЛЯНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГИДРОЛИЗАТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Показана возможность использования в качестве реагента для флокуляционной очистки гидролизатов растительного сырья высокомолекулярного неионогенного флокулянта полиэтиленоксида (ПЭО). Степень очистки от коллоидных и окрашенных примесей с помощью ПЭО (расход 10 мг/л) составляет 62 ... 68 % для разных видов гидролизатов.

The possibility of using high-molecular nonionic polyethylene oxide flocculant (PEO) as a reagent for flocculating purification of plant raw materials' hydrolysates has been revealed. The level of purification from colloid and coloured impurities by means of PEO (consumption 10 mg/ l) amounts to 62...68 % for different kinds of hydrolysates.

В настоящее время на ряде гидролизных предприятий (Чимкентский гидролизный завод, Сыктывкарский ЛПК, Ивдельский гидролизный завод) для флокуляционной очистки гидролизных сред от коллоидных и взвешенных веществ используют высокомолекулярный катионный полиэлектролит полидиметилдиаллиламмонийхлорид ВПК-402 [4, 5]. На данный момент это единственный реагент, который применяют в гидролизной промышленности в качестве флокулянта. Так, на Чимкентском гидролизном заводе при добавке ВПК-402 выход дрожжей увеличился на 2 %, а истинного белка – в среднем на 2,8 % [10]. Кроме того, на Сыктывкарском ЛПК этот реагент добавляют в гидролизат для предотвращения карамелизации оборудования.

Флокулянт ВПК-402 поставляют на заводы в виде вязких 20 ... 30 % -х растворов в цистернах, что создает неудобства при его транспортировке, перекачке, хранении и приготовлении. Молекулярная масса (ММ) ВПК-402 составляет (3 ... 50) · 10<sup>5</sup>.

Цель настоящей работы – поиск новых, не менее эффективных, чем в ВПК-402, флокулянтов для гидролизного производства, обладающих большей молекулярной массой, что позволяет очищать гидролизные среды с низким значением рН (рН 3...4) при меньшем расходе реагента. Желательна поставка флокулянта на гидролизные предприятия в порошкообразном виде. К ним можно отнести полиэтиленоксид (ПЭО) с  $MM = 4 \cdot 10^4 \dots 5 \cdot 10^7$ , опытные партии которого выпускает Новосибирский НИИ химической технологии (ТУ 6-58-341-89). Содержание основного вещества с  $MM = (2 \dots 5) \cdot 10^6$  составляет 98...99 %.

Полиэтиленоксиды – твердые порошкообразные вещества белого цвета с упорядоченной структурой (степень кристалличности до 95 %), температура плавления 65 ... 67 °С, плотность 1,16 ... 1,30 г/см<sup>3</sup> [1, 6]. Водные растворы ПЭО устойчивы к нагреванию до температуры 100 °С, выше которой полимер осаждается из водного раствора в виде мути или геля [7]. Окисление ПЭО происходит через образование гидроперекисных соединений, разложение которых вызывает разрыв цепи полимера. При длительном хранении разбавленных водных растворов ПЭО в качестве стабилизатора можно использовать добавку этанола (0,2 ... 0,5 %). Важным преимуществом ПЭО как неионогенного флокулянта является отсутствие заметной зависимости флокулирующей способности от рН раствора и знака заряда дисперсной фазы. Обычно флокулирующее действие ПЭО возрастает с увеличением степени полимеризации [2]. Механизм флокуляции ПЭО заключается в одновременной адсорбции макромолекул ПЭО на нескольких коллоидных частицах, в результате чего они теряют способность к хаотическому движению и седиментируют [9]. При приготовлении растворов флокулянта следует применять низкоградиентные мешалки.

Благодаря крайне низкой токсичности ПЭО используют в медицине и фармацевтической промышленности при изготовлении мазей, эмульсий и суспензий лекарственных форм [1]. Имеются сведения о безвредности для человека ежедневного употребления с пищей 25 мг ПЭО на 1 кг веса тела [1, 11]. Санитарно-токсикологические характеристики ПЭО хорошо изучены. Согласно СанПиН 4630 – 88 от 1.01.89, он относится к IV классу (наименее опасные) веществ, содержащихся в воде объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Предельно-допустимая концентрация ПЭО при  $MM = (2 \dots 3) \cdot 10^6$  составляет 0,1 мг/л, при  $MM = 5 \cdot 10^6$  – 0,02 мг/л.

Для разработки методики контроля приготовления рабочего раствора полимера изучена вязкость растворов ПЭО с  $MM = 4 \cdot 10^6$ . Определение вязкости проводили в вискозиметре ВПЖ-4 при температуре (20 ± 0,5) °С и (30 ± 0,5) °С. Анализировали водные растворы полимера в диапазоне концентраций 0,01 ... 1,00 % мас. Полученные данные представлены в табл. 1, из которой видно, что относительная вязкость ПЭО при разбавлении от 1,00 до 0,01 % снижается на три порядка, динамическая вязкость также изменяется в достаточно широких пределах: от  $3,7 \cdot 10^{-3}$  (0,15 %) до  $1,8 \cdot 10^{-3}$  Па · с (0,05 %). Так как вязкость существенно зависит от концентрации, можно рекомендовать проводить контроль за приготовлением рабочих растворов ПЭО по их вязкости.

Таблица 1

## Результаты определения вязкости растворов ПЭО

Концентрация ПЭО в воде, %	Динамическая вязкость $\eta_{\text{ПЭО}} \cdot 10^{-3}, \text{Па} \cdot \text{с}$		Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}} = \eta_{\text{ПЭО}} / \eta_{\text{H}_2\text{O}}$	
	20 °С	30 °С	20 °С	30 °С
1,00	229,0	157,0	228,0	196,0
0,90	152,0	101,0	151,0	126,1
0,80	99,0	68,0	98,0	84,9
0,70	67,0	46,0	66,0	57,5
0,60	41,0	28,0	40,0	35,0
0,50	22,0	17,0	21,0	21,2
0,40	10,6	8,0	10,5	10,0
0,30	8,6	6,0	8,5	7,5
0,20	4,7	3,7	4,6	4,6
0,15	3,7	2,9	3,6	3,6
0,14	3,5	2,5	3,4	3,1
0,13	3,2	2,4	3,1	3,0
0,12	3,1	2,3	3,0	2,9
0,11	3,0	2,3	2,9	2,9
0,10	2,7	2,1	2,6	2,6
0,09	2,5	1,9	2,4	2,4
0,08	2,3	1,8	2,2	2,3
0,07	2,2	1,7	2,1	2,1
0,06	2,1	1,5	2,0	1,9
0,05	1,8	1,4	1,7	1,7
0,01	1,2	0,9	1,1	1,1

Примечание. Динамическая вязкость воды  $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$  при температуре 20 и 30 °С равна соответственно  $1,004 \cdot 10^{-3}$  и  $0,801 \cdot 10^{-3}$  Па · с.

Исследования реагентной очистки гидролизатов проводили на производственных средах Ивдельского ГЗ, Канского БХЗ и Сыктывкарского ЛПК. Эти заводы работают по разным технологическим схемам и используют различное сырье, поэтому данные гидролизаты имеют различные качественные характеристики. После их нейтрализации выпадает значительное количество взвешенных веществ. Ниже приведены характеристики нейтрализатов после отделения взвешенных грубодисперсных примесей, что увеличивает точность определения коллоидных веществ, перешедших во взвешенное состояние после флокуляционной очистки.

Массовая концентрация взвешенных веществ гексозного и пентозного нейтрализатов Ивдельского ГЗ, нейтрализатов Канского БХЗ и Сыктывкарского ЛПК соответственно составляет 0,810; 0,650; 0,836 и 0,756 г/л; концентрации красящих веществ в нейтрализатах представлены в табл. 2 в виде оптической плотности.

Горячую нейтрализацию гидролизата (объем пробы 100 мл) проводили аммиаком до pH 4. При изучении флокулирующего действия ВПК-402 и ПЭО пробу нейтрализовали до значений pH, соответствующих опыту. На фильтре «желтая лента» раствор освобождали от грубодисперсных примесей. Отфильтрованный нейтрализат, не содержащий взвешенных веществ, направляли на реагентную очистку.

Таблица 2

Определение степени очистки с помощью флокулирующих реагентов

Полупродукт	Расход флокулянта на очистку, мг/л	Массовая концентрация веществ, перешедших во взвешенное состояние в нейтраллизате после очистки, г/л	Объем осадка с 1 л нейтраллизата после очистки, мл	Оптическая плотность нейтраллизага		Степень очистки
				до очистки	после очистки	
Гексозный гидролизат Ивдельского ГЗ	5	0,680	10	0,650	0,521	19,8
		1,139			0,421	35,2
	10	0,836	13	0,585	0,465	28,5
		1,185			0,205	68,5
	15	0,973	13	0,560	0,265	59,2
		1,206			0,255	60,1
	20	1,180	17	0,535	0,199	69,1
		1,200			0,305	53,1
	30	1,489	17	0,510	0,263	59,5
		1,406			0,356	45,2
Пентозный гидролизат Ивдельского ГЗ	5	0,660	12	0,585	0,327	44,1
		1,324	11		0,340	41,9
	10	0,692	14	0,560	0,324	44,6
		1,690	14		0,208	64,4
	15	0,640	15	0,535	0,191	67,3
		1,116	12		0,203	65,3
	20	0,830	26	0,510	0,228	61,0
		1,879	24		0,274	53,1
	30	0,609	21	0,485	0,274	53,2
		0,446	19		0,334	42,9
Гидролизат Канского БХЗ	5	0,230	10	0,560	0,298	46,8
		0,236	8		0,305	45,5
	10	0,265	18	0,535	0,278	50,2
		0,281	16		0,213	61,9
	15	0,353	22	0,510	0,253	54,8
		0,348	20		0,250	55,4
	20	0,465	28	0,485	0,201	64,1
0,458		25	0,263		53,0	
30	0,694	25	0,303	45,9		
Гидролизат Сыктывкарского ЛПК	5	0,541	23	0,535	0,298	46,8
		0,263	8		0,453	15,3
	30	0,235	6	0,420	21,5	

Продолжение табл. 2

Полупродукт	Расход флокулянта на очистку, мг/л	Массовая концентрация веществ, перешедших во взвешенное состояние в нейтраллизате после очистки, г/л	Объем осадка с 1 л нейтраллизата после очистки, мл	Оптическая плотность нейтраллизата		Степень очистки
				до очистки	после очистки	
Гидролизат Сыктывкарского ЛПК	10	0,292	12	0,535	0,485	9,3
		0,352	10		0,203	62,0
	15	0,325	10		0,306	42,8
		0,337	10		0,254	52,5
	20	0,450	15		0,205	61,7
		0,308	14		0,301	43,7
	30	0,463	20		0,224	58,1
		0,308	18		0,325	39,6

Примечание. Здесь и далее, в табл. 3, в числителе приведены данные для ВПК-402, в знаменателе – для ПЭО.

Для проведения флокуляционной очистки к горячему (температура 80 °С) нейтраллизату добавляли при перемешивании соответствующее количество флокулянта. Продолжительность флокуляции 30 мин. После реагентной очистки массу коллоидных веществ ( абс. сухих), перешедших во взвешенное состояние (флокулят), определяли весовым методом, высушивая осадок на фильтре при температуре 105 °С в течение 2 ч, концентрацию красящих веществ – по оптической плотности на приборе «Spectromom-410».

Кроме того, проведены исследования седиментационной способности флокулянтов ВПК-402 и ПЭО. К горячему нейтраллизату (температура 80 °С, объем пробы 30 мл), предварительно отфильтрованному для отделения грубодисперсных примесей, добавляли соответствующее количество флокулянта. Процесс флокуляции наблюдали в градуированных цилиндрах вместимостью 30 мл. После полного осаждения измеряли объем осадка. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при небольших расходах ПЭО ( до 10 мг/л) наблюдается значительное ( в 2,0 – 2,5 раза) увеличение количества осаждаемых примесей при использовании ВПК-402 такой же концентрации ( расход 20 мг/л) количество осадка увеличивается в 1,5 раза. Оптическая плотность растворов после очистки снижается в 3 раза. Степень очистки гидролизатов рассчитывали по оптической плотности. Для ПЭО (расход 10 мг/л) она составляла от 62 до 68 %. При сравнении с результатами, полученными с ВПК-402 ( расход 20 мг/л), видно, что разница по степени очистки составляет от 1 до 3 %. Объем осадка, образовавшегося в нейтраллизате после очистки ВПК-402 ( расход 20 мг/л), примерно равен объему осадка, выпавшего при введении ПЭО ( расход 10 мг/л). Однако эффективность очистки

ВПК-402 при расходах 20 ... 30 мг/л выше, чем при введении ПЭО (расход 10 мг/л). Увеличение расхода ПЭО (более 10 мг/л) не вызывает повышения степени очистки и количества флокулята.

Флокулирующее действие реагентов ВПК-402 (расход 20 мг/л) и ПЭО (расход 10 мг/л) исследовали в интервале рН от 3,0 до 4,2. После проведения очистки флокулянтами количество флокулянта и концентрацию красящих веществ определяли аналогично. Результаты представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при изменении рН от 4,2 до 3,0 флокулирующее действие ВПК-402 (расход 20 мг/л) значительно снижается. Концентрация красящих веществ увеличивается (оптическая плотность возрастает на 0,144), количество флокулята снижается на 0,248 г/л. В случае очистки ПЭО (расход 10 мг/л) при снижении рН до 3,0 концентрация красящих веществ увеличивается незначительно, количество флокулята снижается на 0,086 г/л. Очевидно, что эффективность флокуляционной очистки с помощью ВПК-402 в значительной степени зависит от рН, чего нельзя сказать о ПЭО.

Таблица 3

Флокулирующее действие реагентов

рН	Оптическая плотность растворов		Массовая концентрация коллоидных веществ, перешедших во взвешенное состояние, мг/л
	до очистки	после очистки	
3,0	0,530	0,445	0,375
		0,330	0,501
3,2	0,541	0,432	0,412
		0,331	0,523
3,4	0,563	0,421	0,442
		0,325	0,536
3,6	0,570	0,403	0,497
		0,322	0,547
3,8	0,576	0,381	0,536
		0,318	0,563
4,0	0,584	0,345	0,552
		0,314	0,576
4,2	0,590	0,301	0,623
		0,310	0,587

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что для очистки гидролизных сред высокоэффективны не только катионные полиэлектролиты, обладающие большой и средней величиной положительного заряда, но и высокомолекулярные неионогенные флокулянты. Флокулирующее действие ПЭО менее зависит от рН очищаемой среды, что важно при нарушениях технологического режима (рН снижается до 3,6 ... 3,8 [8]). Можно рекомендовать использовать ПЭО в качестве флокулянта для очистки не только различных видов гидролизатов (что существенно снижает расход флокулянта), но и гидролизатов с добавками послеспиртовой барды, содержащей белковые включения. Установлено, что при очистке гидролизата с добав-