

Р. З. Агзамов, Т. В. Лапшина, И. У. Абитаева, А. С. Сироткин,
Т. В. Кирилина, Й. В. Кобелева, Л. Н. Музыченко,
Н. А. Романько, А. А. Чупин

ОБ ОБОСНОВАННОСТИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ

Ключевые слова: биодegradация, гидролиз, осадок сточных вод, шламы, нитраты целлюлозы.

Исследован процесс отдельной биологической обработки шламов производства нитратов целлюлозы адаптированными микроорганизмами, оказавшийся неэффективным для утилизации высокомолекулярных фракций нитратов целлюлозы. Далее проведены экспериментальные исследования щелочного гидролиза для деградации нитратов целлюлозы в составе шламовых масс. Экспериментально обоснована необходимость проведения предварительной двухступенчатой обработки осадков сточных вод производства нитратов целлюлозы 3%-м раствором едкого натра и определены параметры процесса их глубокого гидролиза.

Key words: biodegradation, hydrolysis, wastewater sediment, sludges, nitrates cellulose.

The process of separate biological sludge treatment of cellulose nitrates production by adapted microorganisms have not been effective for the disposal of high-molecular fractions of cellulose nitrates. Experimental studies of alkaline hydrolysis for the degradation of cellulose nitrates in the composition of the slurry mass. Experimentally proved the need for two-stage pre-treatment of wastewater sludge production of cellulose nitrates by 3% solution of sodium hydroxide and the parameters of the process of their deep hydrolysis.

Введение

Характерной особенностью современного развития биосферы является высокая интенсивность и широкий спектр антропогенных загрязнений, поступающих в природные экосистемы. Это в полной мере относится к предприятиям по производству нитратов целлюлозы (НЦ).

Специфические свойства продукта обуславливают необходимость использования в процессе его производства значительного количества воды, что сопровождается образованием значительного количества сточных вод, требующих очистки перед их сбросом в водоем или повторного использования в промышленном производстве.

При этом необходимо отметить, что ди- и тринитраты целлюлозы с содержанием азота свыше 10 %, находящиеся в составе отходов, являются условно взрывоопасными [1].

Неудовлетворительное качество проведения локальной очистки сточных вод зачастую приводит к потере ценного продукта. Окончательный улов частиц НЦ на предприятиях происходит в специальных сооружениях – прудах-отстойниках (шламонакопителях) [2]. Основное назначение прудов-отстойников – осаждение попавших в промывные воды взвешенных веществ, эффективность которого зависит от исходной концентрации веществ, времени отстаивания. В отстойниках различают зону осветленной воды и зону накопления осадка, который содержит значительное количество волокон НЦ.

Утилизация НЦ в составе шламов предполагает решение серьезной экологической и экономической задачи.

Весьма привлекательной с точки зрения безопасности для человека и окружающей среды является микробная деструкция НЦ в составе промышленных отходов.

С другой стороны, известно, что НЦ весьма чувствительны к присутствию в среде щелочей и

восстановителей, под действием которых довольно быстро разрушаются [3]. Щелочи очень легко омыляют НЦ. Разбавленные до 1% растворы едких щелочей при отрицательных температурах вызывают денитрацию НЦ и снижают их вязкость [4].

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования методов деградации НЦ.

Оценка биологической деградации нитратов целлюлозы

В процессе исследования биодegradации НЦ были использованы микроорганизмы консорциума КТ, использованного в качестве посевного материала для систем биологической очистки, а также аборигенные микроорганизмы, выделенные из водной вытяжки донных отложений шламонакопителя.

В состав консорциума КТ входят, в частности, *Bifidobacterium animalis*, *Lactobacillus casei*, *Streptococcus lactis*, *Rhodopseudomonas palustris*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida utilis*, *Streptomyces albus*, *Streptomyces griseus*, *Aspergillus oryzae*, *Mucor hiemalis* [5]. Исследование аборигенных сообществ микроорганизмов пруда-накопителя показало, что в их состав могут входить: *Staphylococcus aureus*, *Janthinobacterium lividum*, *Microbacterium phyllosphaerae*, *Aeromonas eucrenophila*, *Bacillus subtilis*, *Arthrobacter sulfonivorans*, *Enterobacter asburiae*, *Bacillus vietnamensis*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas frederiksbergensis*.

Для постановки эксперимента были взяты 3 одинаковые емкости объемом 1 л, в каждую из которых были помещены образцы НЦ массой 50 г, влажностью W=50 %. Емкость № 2 содержала 50 г НЦ и 50 мл инокулята (консорциум КТ), емкость № 3 – 50 г НЦ и 50 мл водной вытяжки аборигенных сообществ шламонакопителя. В качестве контроль-

ного образца служила емкость №1, содержащая 50 г НЦ и дистиллированную воду. Объем жидкости в емкостях № 2 и № 3 были доведены до 500 мл водопроводной водой.

С целью создания оптимальных условий для конструктивного и энергетического обмена микроорганизмов, в емкости 2 и 3 были внесены биогенные добавки: источники азота и фосфора (NH_4Cl и KH_2PO_4), а также легкоусвояемый субстрат (сахароза). С целью создания условий, близких к анаэробным в донной части шламонакопителя, емкости были закрыты парафиновой пленкой. С той же целью для опытов использовались нестабилизированные образцы НЦ с низкими значениями pH, содержащие капсулированные кислоты (азотную и серную) в составе волокон [2]. Экспериментальные работы проводились при температуре 26-28 °С в течение 30 суток. Массовая доля НЦ в исходном образце шлама составляла 99,9 %.

Для оценки содержания НЦ в образцах шлама в процессе их биологической обработки использовались следующие физико-химические методы анализа:

- растворимость НЦ в ацетоне,
- инфракрасная (ИК) спектроскопия,
- молекулярно-массовое распределение,
- чувствительность к механическим воздействиям.

По результатам проведения теста на растворимость в ацетоне не отмечено значительного снижения содержания НЦ в составе шлама в процессе их биологической обработки.

На рис. 1 представлены результаты анализа ИК-спектроскопии исследованных образцов.

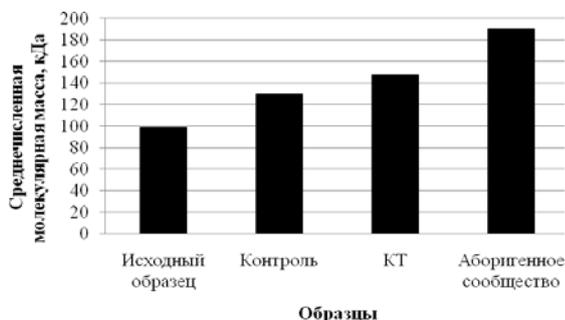


Рис. 1 – Средняя молекулярная масса полимера НЦ

Показано, что в результате биообработки наблюдается увеличение средней молекулярной массы полимера, что может быть связано с потреблением низкомолекулярной и низконитрованной фракции нитратов целлюлозы, наиболее доступных для биодеградации. По этой же причине возрастает степень нитрованности молекул полимера. При этом аборигенное сообщество микроорганизмов шламонакопителя вызывает наиболее интенсивное разрушение низкомолекулярных фракций полимера. Однако высокомолекулярные фракции остаются недоступными для биологической деградации.

Кроме того, в результате биодеградации образцов отмечено увеличение упорядоченности

ONO_2 -групп, что также может быть обусловлено деградацией низконитрованных компонентов в составе образцов НЦ.

На рис. 2 показано распределение молекулярных масс в образцах.

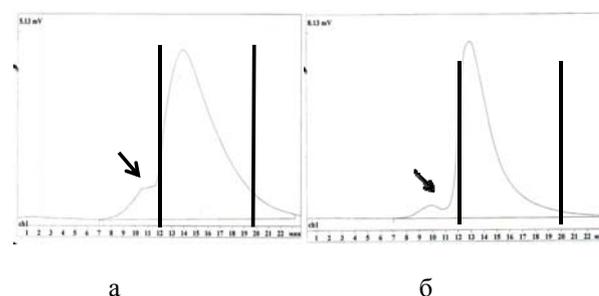


Рис. 2 – Распределение молекулярных масс в образцах НЦ: а – исходный образец, б – образец, подвергнутый биодеградации аборигенным сообществом микроорганизмов шламонакопителя

Распределение молекулярных масс в образцах подтверждает выводы об утилизации низкомолекулярной фракции шламов. Отмечено снижение числа молекул, обладающих высокой молекулярной массой (показаны стрелками), а также наблюдается сужение пика, что свидетельствует о деструкции низкомолекулярной фракции.

Анализ чувствительности к механическим воздействиям (удар, трение) не показал структурных изменений в образцах после их обработки.

При этом экспериментально показано, что увеличение продолжительности биообработки до 75 суток не приводит к повышению эффективности процесса биодеградации.

С учетом полученных данных, а также по результатам обзора литературы был сделан вывод о необходимости предварительной обработки НЦ раствором щелочи для повышения эффективности последующей утилизации НЦ.

Исследования щелочного гидролиза нитратов целлюлозы

Для экспериментальных исследований щелочного гидролиза нитратов целлюлозы использовали пластиковую емкость объемом 19 дм³, куда помещали образец шламов массой 2 кг. Содержание влаги в образце составляло 66,2 %. Массовое содержание нитратов целлюлозы в составе образце составляло 96 %. В эту же емкость внесли 4 дм³ раствора NaOH концентрацией 3 % таким образом, чтобы образец шламов был полностью погружен в раствор щелочи. Предварительно экспериментальным путем было установлено, что при указанном соотношении гидролизующего раствора к шламу минимальная концентрация раствора щелочи, при которой протекает гидролиз, составляет 3 %. При этом значение pH раствора соответствовало 11,9.

На 16 и 19 сутки процентное содержание нитратов целлюлозы осталось неизменным и составило 95 % по массе, содержание оксидов азота - 188,2 мг/л и 185,0 мг/л соответственно. При этом

было отмечено снижение значений pH до 9,5.

С целью повышения pH среды и ускорения процесса гидролиза произвели замену надосадочной жидкости на вновь приготовленный раствор NaOH концентрацией 3%.

В последующие 4 суток эксперимента визуально отмечено уменьшение размеров частиц НЦ настолько, что внешний вид осадка напоминал песочную массу, рис. 3.



Рис. 3 – Внешний вид образца до (а) и после (б) щелочной обработки

При этом значение pH среды составляло 11,8. В образце осадка после эксперимента обнаружены следовые значения содержания НЦ, что свидетельствует о полном протекании щелочного гидролиза шлама.

По результатам проведенных экспериментальных исследований показано, что для эффективного протекания гидролиза НЦ необходимо поддержание pH на уровне 11-12 ед. При этом длительность процесса составляет 20-25 суток. В зависимости от исходного содержания НЦ в составе шлама.

Заключение

Таким образом, экспериментально показано, что отдельная утилизация осадков сточных вод исследованными микробными ассоциациями характеризуется крайне низкой эффективностью.

Одним из путей интенсификации процесса является проведение предварительного щелочного гидролиза осадков. В результате исследований была выбрана концентрация щелочи, достаточная для инициации гидролиза НЦ, составившая 3 %.

Подобраны основные технологические режимы протекания предварительной обработки осадков сточных вод для последующей утилизации продуктов гидролиза.

Литература

1. Агзамов, Р.З. Биологические методы утилизации отходов производства нитроцеллюлозы / Р.З. Агзамов и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – т. 15 № 20. с.172-175.
2. Забелин, Л.В. Защита окружающей среды в производстве порохов и твердых ракетных топлив. / Л.В. Забелин, Р.В. Гафиятуллин, Г.Э. Кузьмицкий. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр». – 2002. – 174 с.
3. Гиндич, В.И. Производство нитратов целлюлоз. Технология и оборудование. / В.И. Гиндич, Л.В. Забелин, Г.Н. Марченко. – М.: ЦНИИИТИ. – 1984. – 360 с.
4. Закошиков, А.П. Нитроцеллюлоза / А. П. Закошиков. – М.: Обронгиз. – 1950. – 371 с.
5. Сироткин, А.С. Оценка эффективности процесса биофильтрации сточных вод производства нитроцеллюлозы / А.С. Сироткин и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – т. 16 №6. с.124-127.

© Р. З. Агзамов – канд. техн. наук, нач. лаб. Федер. казенного предприятия «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов», gaushan86@yandex.ru; Т. В. Лапшина – магистрант КНИТУ, инж.-технолог 2 кат. того же ин-та, Tayalar@yandex.ru; И. У. Абитаева – магистрант КНИТУ, инж.-технолог 2 кат. того же ин-та, Inurashka@mail.ru; А. С. Сироткин – д-р техн. наук, проф., зав. каф. промышленной биотехнологии КНИТУ, asirotkin@mail333.com; Т. В. Кирилина – канд. техн. наук, асс. той же кафедры; Й. В. Кобелева – асп. той же кафедры; Л. Н. Музыченко – вед. лаб. Федер. казенного предприятия «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов»; Н. А. Романько – гл. спец. того же ин-та; А. А. Чупин – инж.-технолог 1 кат. того же ин-та.