

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ

АРХАНГЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ
ЗАВЕДЕНИЙ

Лесной журнал

Материалы исследований
по государственной научно-технической программе
«Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья»

Издается с февраля 1958 г.

Выходит 6 раз в год

1–2

1996

ИЗДАТЕЛЬ – АРХАНГЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



Главный редактор – акад. **О.М. Соколов.**

Заместители главного редактора:

акад. **Е.С. Романов**, чл.-кор. **С.И. Морозов.**

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

Проф. **Ю.Г. Бутко**, проф. **А.В. Веретенников**, проф. **Е.Д. Гельфанд**, чл.-кор. **И.И. Гусев**, акад. **Р.Е. Калитеевский**, акад. **А.Н. Кириллов**, проф. **В.И. Комаров**, проф. **Н.В. Лившиц**, акад. **Е.Г. Мозолевская**, доц. **О.А. Неволлин**, акад. **А.Н. Обливин**, акад. **В.И. Онегин**, чл.-кор. **Г.С. Ощепков**, чл.-кор. **А.В. Питухин**, акад. **В.К. Попов**, акад. **С.М. Ренях**, акад. **А.Р. Родиц**, проф. **В.П. Рябчук**, проф. **Е.Д. Сабо**, акад. **Э.Н. Сабуров**, чл.-кор. **Е.Н. Самошкин**, акад. **В.И. Санев**, акад. **О.А. Терентьев**, проф. **Ф.Х. Хакимова**, чл.-кор. **В.Я. Харитонов**, акад. **Г.А. Чибисов**, проф. **В.В. Щелкунов**, проф. **Х.-Д. Энгельман**

Ответственный секретарь **Р.В. Белякова.**

«Лесной журнал» публикует научные статьи по всем отраслям лесного дела, сообщения о внедрении законченных исследований в производство, о передовом опыте в лесном хозяйстве и лесной промышленности, информации о научной жизни высших учебных заведений, рекламные материалы и объявления. Предназначается для научных работников, аспирантов, инженеров лесного хозяйства и лесной промышленности, преподавателей вузов и техникумов, студентов старших курсов лесотехнических вузов.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

«ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ» № 1 - 2

Редакторы **Н.П. Бойкова**, **Л.С. Окулова.**

Перевод **Л.А. Корельской.**

Компьютерный набор **О.В. Зобовой**, верстка **Е.Б. Красновой.**

Техническое обеспечение **А.В. Крыжаповского.**

Сдан в набор 01.04.96, Подписан в печать 10.06.96.

Форм. бум. 70x108 1/16. Бумага мелованная. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. п.19,872. Усл. кр.-отт. 19,872. Уч.-изд. п. 24,11. Тираж 1000 экз.

Архангельский государственный технический университет

Адрес редакции: 163007, г. Архангельск, 7, наб. Сев. Двины, 17,

тел. 44-13-37.

Типография Архангельского государственного технического университета,

163007, г. Архангельск, наб. Сев. Двины, 14

СОДЕРЖАНИЕ

ЛЕСОЭКСПЛУАТАЦИЯ

- В.Я. Харитонов.* Универсальное захватное устройство для лесных грузов _____ 7

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ И ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ

- В.В. Кислый, П.П. Щеглов.* Системный подход к созданию современного малоэтажного жилища с оптимальным использованием древесины _____ 11
- Л.С. Суровцева, Д.В. Иванов.* Влияние точности выпилки на выход пиломатериалов _____ 16

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

- С.И. Суворова, М.О. Леонова, И.Л. Шапиро, Р.З. Пен.* Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 3. Синергетические свойства катализаторов окисления * _____ 22
- Р.Е. Смирнов, Ю.Г. Бутко, И.Л. Ашева, С.В. Булгаков.* Двухступенчатая варка целлюлозы из березовой древесины с применением минеральных кислот. Влияние вида минеральной кислоты на показатели исследования целлюлозы и щелока _____ 26
- Г.П. Александрова, М.И. Буряченко, С.А. Медведева, А.Н. Заказов, В.А. Бабкин.* ОрганосольVENTная делигнификация древесины с предварительной микробиологической обработкой _____ 30
- А.В. Вураско, Е.А. Мозырева, А.Я. Агеев, В.Г. Харчук, С.Ю. Меньшиков, Л.А. Петров.* Использование ПАВ для ввода антрахинонсодержащих катализаторов в варочный процесс _____ 35
- И.А. Козлов, А.Н. Заказов, В.А. Бабкин, Э.Н. Дерягина, Е.П. Леванова, Э.Н. Сухомазова.* Исследование эффективности действия полисульфида натрия при натронных варках древесины _____ 38
- О.Ф. Горбунова, С.А. Вербицкая, К.Г. Боголицын.* Влияние условий азотнокислотно-щелочной обработки на поведение лигнина при делигнификации древесины _____ 41
- А.В. Бышев, А.К. Веретнов.* Размол целлюлозных материалов на профилированной гарнитуре _____ 51
- А.Я. Агеев.* Влияние продолжительности наблюдения на величину напряжений в волокнистых суспензиях _____ 56
- О.А. Терентьев, Ю.А. Тотухов, Э.А. Смирнова.* Реологическая оценка влияния технологических добавок на структурообразование бумажной массы _____ 61
- Г.Ф. Прокшин, А.Г. Стукова.* Топокинетика отбелики соринок в целлюлозе _____ 64
- А.Н. Заказов, Г.П. Александрова, Е.Н. Медведева, С.А. Медведева, В.А. Бабкин.* Бесхлорный способ отбелики лиственной сульфатной целлюлозы _____ 69
- В.С. Куров, О.А. Терентьев, В.М. Болотов.* Методика расчета пульсационных возмущений при массоподаче на бумагоделательную машину _____ 77
- А.В. Гурьев, В.И. Комаров, В.П. Елькин, В.В. Касьяненко.* Зависимость качества гофрированного картона от стабильности свойств картона-лайнера и флютинга по ширине рулонов _____ 82

<i>Е.В. Петрова, Л.Н. Григорьев, А.Г. Черкашин, Т.И. Буренина.</i> Получение и применение окисленных активных углей на основе технических лигнинов _____	86
<i>С.Н. Васильев, Е.Г. Аксенова, Г.М. Островский, В.И. Роцин, Р.Ш. Абиев, М.Ю. Троскина.</i> Влияние способа экстрагирования на пористость растительной ткани при извлечении биологически активных веществ древесной зелени _____	93
<i>З.И. Лебедева, А.Н. Завьялов.</i> Новый способ получения коптильных препаратов _____	100
<i>А.Н. Николаев, В.В. Логунков.</i> Утилизация избыточного ила в сульфат-целлюлозном производстве _____	106
<i>В.Н. Рачинская, Т.В. Рязанова.</i> Сорбенты на основе отходов производства таннидов _____	111
<i>К.Г. Боголицын, Л.В. Майер.</i> Исследование процессов сольватации листовенного лигнина в апротонных растворителях _____	118
<i>Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт.</i> Определение стандартного окислительного потенциала системы феррицианид-ферроцианид калия в водно-этанольных растворах _____	126
<i>Н.И. Афанасьев, Е.Н. Коробова, О.В. Дятлова.</i> Концентрирование - фракционирование лигносульфонатов методом ультрафильтрации _____	130
<i>Н.И. Афанасьев, С.Е. Тельтевская, Г.А. Пазухина.</i> Поверхностная активность лигносульфонатов, выделенных на последовательных стадиях делигнификации _____	136
<i>Н.И. Афанасьев, Е.Н. Коробова, С.Д. Форофонтова, О.В. Дятлова.</i> Межмолекулярные взаимодействия в растворах лигносульфонатов _____	142
<i>А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын, В.Г. Крунчак, Р. Грибош, А. Самотус.</i> Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$. 1. Оценка возможности использования системы в качестве медиатора _____	149
<i>А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын, В.Г. Крунчак, Р. Грибош, А. Самотус.</i> Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$. 2. Окисление ванилина _____	153
<i>С.Б. Селянина, П.О. Шварев.</i> Влияние промывки сульфатного мыла на процесс получения таллового масла _____	157
<i>С.Б. Селянина, П.О. Шварев.</i> Влияние лигнина на процесс получения и потребительские свойства талловых продуктов _____	162
<i>О.В. Гинтер, С.Б. Селянина, Н.Д. Бабилова, А.Е. Коптелов, П.О. Шварев.</i> Использование сульфатного мыла для направленного регулирования свойств бетонных смесей _____	165
<i>А.Я. Агеев.</i> О второй составляющей реологического уравнения О.А. Терентьева для волокнистой суспензии _____	170
<i>О.Ф. Горбунова, С.А. Вербицкая, К.Г. Боголицын.</i> Изменение диоксанлигнина в условиях азотнокислотно-щелочной делигнификации в водной и водно-этанольной средах _____	178
<i>Е.В. Школьников, Г.Ф. Ананьева, Г.Н. Мальцева.</i> Кинетика выделения водорастворимых веществ из коры ели и сосны при водной и сернокислотной обработке _____	186
ЮБИЛЕИ	
<i>Коллеги.</i> Юбилей академика О.М. Соколова _____	195
НОВОСТИ НАУКИ	
<i>Е.С. Романов.</i> Академия естественных наук России и ее лесная секция (к пятилетию АЕН РФ) _____	197

CONTENTS

WOODEXPLOITATION

<i>V.Ja. Kharitonov.</i> Universal Take-in Device for Handling Timber Loads —	7
---	---

MECHANICAL TECHNOLOGY OF WOOD AND WOOD SCIENCE

<i>V.V. Kisly, P.P. Shcheglov.</i> A System Approach to Creating Modern Low Buildings by Optimum Using of Wood —	11
<i>L.S. Surovtseva, D.V. Ivanov.</i> Influence of Sawing-out Accuracy on Lumber Yield —	16

CHEMICAL TECHNOLOGY OF WOOD

<i>S. I. Suvorova, M.O. Leonova, I.L. Shapiro, R.Z. Pen.</i> Low - Temperature Oxidizing Delignification of Wood. 3. Synergistic Properties of Oxidation Catalyst —	22
<i>R.E. Smirnov, Yu.G. Butko, I.L. Asheva, S.V. Bulgakov.</i> Two - Stage Mineral Acid Birch Wood's Pulping. Influence of Mineral Acid Kind on the Indices of Pulp and Liquor Investigations —	26
<i>G.P. Alexandrova, M.I. Buryachenkov, S.A. Medvedeva, A.N. Zakazov, V.A. Babkin.</i> Organosolvent Delignification of Microbiologically Pre-Treated Wood —	30
<i>A.V. Vurasko, E.A. Mozyreva, A.Ya. Ageev, V.G. Kharchuk, S.Yu. Men'shikov, L. A. Petrov.</i> Utilization of Surface - Active Substances (SAS) for Introducing Anthraquinone - Containing Catalysts into Cooking Process —	35
<i>I.A. Kozlov, A.N. Zakazov, V.A. Babkin, E.N. Deryagina, E.P. Levanova, E.N. Suhomazova.</i> Investigation into Sodium Polysulfide Action Efficiency at Soda Pulping —	38
<i>O.F. Gorbunova, S.A. Verbitskaya, K.G. Bogolitsyn.</i> Influence of Natric Acid - Alkali Treatment Conditions on Lignin Behavior at Delignification of Wood —	41
<i>A.V. Byyshev, A.K. Veretnov.</i> Beating of Pulp Materials in a Profiled Tackle. <i>A.Ya. Ageev.</i> Influence of Observation Time on the Stresses Value in Suspended Fibrous Matter —	51
<i>O.A. Terentiev, Yu.A. Totukhov, E.A. Smirnova.</i> Rheological Assessment of Process Additives' Effect on the Pulp Structural Formation —	61
<i>G.F. Prokshin, A.G. Stukova.</i> Topokinetics of Pulp Particles' Bleaching —	64
<i>A.N. Zakazov, G.P. Alexandrova, E.N. Medvedeva, S.A. Medvedeva, V.A. Babkin.</i> Chlorine-Free Bleaching of Hardwood Sulfate Pulp —	69
<i>V.S. Kurov, O.A. Terent'ev, V.M. Bolotov.</i> Calculation Methods of Fluctuating Disturbances at Pulp Feed into Paper Machine —	77
<i>A.V. Gur'ev, V.I. Komarov, V.P. El'kin, V.V. Kas'yanenko.</i> Relationship between Corrugated Cardboard Quality and Properties' Stability of Cardboard-Liner and Fluting by Rolls Width —	82
<i>E.V. Petrova, L.N. Grigor'eva, A.G. Cherkashin, T.I. Burenin.</i> Production and Use of Technical Lignin-Base Oxidized Carbon —	86
<i>S.N. Vasiliev, E.G. Aksenova, R. Sh. Abiev, G.M. Ostrovsky, V.I. Roshchin, M.Yu. Troskina.</i> Influence of Extraction Process on Plant Tissue Porousness by Extracting Biologically-Active Substances from Greenwood —	93

<i>Z.I. Lebedeva, A.N. Zav'yalov.</i> New Method of Obtaining Smoking Compound _____	100
<i>A.N. Nicolaev, V.V. Logunkov.</i> Utilization of Excessive Sludge in Sulphate-Pulp Manufacture _____	106
<i>V.I. Rachinskaya, T.V. Ryazanova.</i> Sorbents Based on Wastes from Tannins Production _____	111
<i>K.G. Bogolitsyn, L.V. Mayer.</i> Investigation into the Processes of Hardwood Lignin Solvation in Aprotic Solvents _____	118
<i>D.S. Kosyakov, K.G. Bogolitsyn, A.M. Aizenshtadt.</i> Determination of Standard Oxidizing Potential of Potassium Ferricyanide-Ferrocyanide System in Aqueous-Ethanol Solutions _____	126
<i>N.I. Afanas'ev, E.N. Korobova, O.V. Dyatlova.</i> Concentration-Fractionation of Lignosulfonates by Ultrafiltration _____	130
<i>N.I. Afanas'ev, S.E. Tel'tevskaya, G.A. Pazukhina.</i> Surface Activity of Lignosulfonates Isolated at Consequent Stages of Delignification _____	136
<i>N.I. Afanas'ev, E.N. Korobova, S.D. Forofontova, O.V. Dyatlova.</i> Molecular Interactions in Lignosulfonates Solutions _____	142
<i>A.M. Aizenshtadt, K.G. Bogolitsyn, V.G. Krunchak, R. Gribosh, A. Samotus.</i> Reduction-Oxidation Interrelationships of the System $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$. 1. Estimation of the Possibility of Using the System as a Mediator _____	149
<i>A.M. Aizenshtadt, K.G. Bogolitsyn, V.G. Krunchak, R. Gribosh, A. Samotus.</i> Reduction-Oxidation Interrelationships of the System $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$. 2. Vanillin Oxidation _____	153
<i>S.B. Selyanina, P.O. Shvaryev.</i> Effect of Sulfate Soap's Washing on Tall Oil Production _____	157
<i>S.B. Selyanina, P.O. Shvaryev.</i> Effect of Lignin on the Production and Consumer Properties of Tall Products _____	162
<i>O.V. Ginter, S.B. Selyanina, N.D. Babikova, A.E. Koptelov, P.O. Shvaryev.</i> Directional Regulation of Concrete Mixtures Properties by Sulphate Soap-Based Additives _____	165
<i>A.Ya. Ageev.</i> On Second Component of Rheological O. A. Terentiev's Equation for Fibrous Suspended Matter _____	170
<i>O.F. Gorbunova, S.A. Verbitskaya, K.G. Bogolitsyn.</i> Dioxanlignin Variation under Nitric Acid - Alkali Water and Water-Ethanol Delignification Conditions _____	178
<i>E.V. Shkol'nikov, G.F. Anan'eva, G.N. Mal'tseva.</i> Kinetics of Extracting Water - Soluble Substances from the Bark of Spruce and Pine by Aqueous and Sulfuric Acid Treatments _____	186

JUBILEES

<i>Colleagues.</i> Academician O.M. Sokolov's Jubilee _____	195
---	-----

NEWS OF SCIENCE

<i>E.S. Romanov.</i> The Academy of Natural Sciences of Russia and its Forest Section (Towards the 5 th Anniversary of the Academy) _____	197
---	-----

ЛЕСОЭКСПЛУАТАЦИЯ

УДК 630*378.8

В.Я. ХАРИТОНОВ

Архангельский государственный технический университет

Харитонов Виктор Яковлевич родился в 1929 г., окончил в 1952 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой водного транспорта леса и гидравлики Архангельского государственного технического университета, член-корреспондент АЕН РФ. Имеет 145 печатных трудов в области водного транспорта леса, экологии водных объектов, гидродинамики.

**УНИВЕРСАЛЬНОЕ ЗАХВАТНОЕ УСТРОЙСТВО
ДЛЯ ЛЕСНЫХ ГРУЗОВ**

Приведено описание изобретенного в АГТУ грузозахватного устройства, получены аналитические зависимости некоторых его параметров.

The specification of the hoisting device invented at Archangelsk State Engineering University has been presented. Analytical functions of some parameters of the device have been obtained.

В лесном комплексе большой объем работ связан с захватом различных по структуре древесных материалов и погрузочно-разгрузочными операциями. Применение стропов требует больших затрат ручного труда, и они пригодны для захвата ограниченного вида грузов. Грейферы разной конструкции механизмируют процесс захвата и освобождения груза, но имеют большую массу (до 1/4 ... 1/3 от грузоподъемности). Эти особенности погрузочных средств снижают эффективность их использования.

На кафедре водного транспорта леса и гидравлики Архангельского государственного технического университета в плане ГНТП «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья» разработана и изготовлена действующая модель грузозахватного устройства [1], сочетающего положительные качества грейфера и стропов. Устройство состоит из лап, шарнирно соединенных верхними концами в центре, и стального каната, стягивающего их нижние концы. Устройство опускают на груз в раскрытом положении, когда нижние концы лап пружиной разведены в стороны (возможный угол 180°). Груз захватывают при выборе слабины стягивающего каната, пре-

одолевая сопротивление пружины. На этом же канате груз переносят до места укладки и освобождают его, ослабляя натяжение.

В зависимости от характеристик груза устройство может оснащаться вспомогательными органами. При работе с вертикальными грузами (перемещение и монтаж труб, выдергивание и установка свай, столбов, вырывание деревьев с корнем и др.) удерживающим элементом является стягивающий канат. Между ним и удерживаемым грузом возникают силы трения (или другие силы – при возникновении деформации поверхности груза в месте контакта с канатами).

При работе с сыпучими грузами (щепа, опилки, коротье, в том числе плавающие на воде, и др.) на лапы устройства крепят гибкую оболочку. В этом случае стягивающий канат выполняет функцию и режущего элемента. Для более эффективного внедрения и захвата на нижние концы лап крепят сошники (съемные ножи).

На рис. 1 показана модель устройства для захвата коротья с земли, оборудованного сеткой и сошниками, на рис. 2 – для захвата плавающих длинных бревен сошниками*.



Рис. 1



Рис. 2

Для детальной разработки конструкции предлагаемого захватного устройства и его модификаций, а также для выявления технических возможностей их использования требуется обоснование некоторых параметров.

На рис. 3 представлена расчетная схема захватного устройства, поднимающего вертикальный цилиндрический груз (1 – лапы, 2 – стальной канат). Здесь обозначено:

G – сила тяжести поднимаемого груза;

F – натяжение стягивающего (несущего) каната, необходимое для удержания груза силой трения между его поверхностью и канатом;

r – радиус окружности, образованной канатом вокруг цилиндра;

p – удельная сила нормального давления на цилиндр от каната на единицу его длины.

* Фото А.Н. Вихарева.

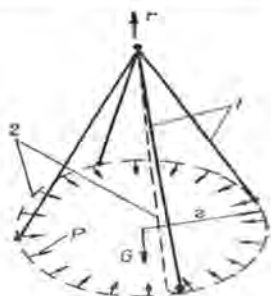


Рис. 3

По теории гибких нитей для рассматриваемого случая применима зависимость [2]

$$p = T/r, \quad (1)$$

где T – натяжение нити.

При наличии трения T – величина переменная, изменяющаяся от максимального значения, равного F , до минимального, равного (по формуле Ньютона)

$$T_{\min} = F e^{-2\pi f}. \quad (2)$$

В формуле (2) e – основание натуральных логарифмов;

f – коэффициент трения скольжения каната по поверхности цилиндра в направлении, нормальном его образующим.

Полагая, что сила T изменяется в диапазоне от F до T_{\min} линейно, находим осредненное (по всей длине окружности цилиндра) значение нормального давления p :

$$p = \frac{F}{2r} (1 + e^{-2\pi f}) \quad (3)$$

и силу N , сжимающую цилиндр (стягивающую концы лап):

$$N = 2 \pi r \bar{p} \quad (4)$$

или

$$N = \pi F (1 + e^{-2\pi f}). \quad (5)$$

Зависимости (3) и (5) позволяют определить силу, создаваемую на концах лап (сошниках) при любом их числе. Например, если устройство имеет две лапы, то сила воздействия каждой из них на захватываемое тело (внедрения в сыпучую среду) представляет собой равнодействующую силу давления на криволинейную поверхность в форме полуцилиндра единичной высоты, а именно

$$N = 2 r p$$

или с использованием (3) при $f = 0$

$$N = 2 F.$$

Это подтверждается тем, что сближение концов лап одним канатом подчиняется соотношениям двукратного полиспаста. В общем случае сила на конце каждой лапы (сошнике)

$$N = 2 F / n, \quad (6)$$

где n – число пар лап.

Определим силу трения $F_{тр}$, необходимую для удержания груза весом G . По закону Кулона

$$F_{тр} = G = N\mu, \quad (7)$$

где μ – коэффициент трения скольжения каната по поверхности цилиндра в направлении, параллельном его образующим.

Используя зависимость (5), преобразуем формулу (7) как соотношение

$$\frac{F}{G} = \frac{1}{\pi\mu(1 + e^{-2\pi f})}, \quad (8)$$

которое устанавливает ограничение применимости рассматриваемого устройства, а именно: захват и подъем цилиндрических грузов с гладкой поверхностью возможен, если собственный вес грузозахватного устройства составляет не менее

$$G_c = G \left(\frac{1}{\pi\mu(1 + e^{-2\pi f})} - 1 \right). \quad (9)$$

На рис. 4 приведен график зависимости $F/G = \varphi(M)$ при $\mu=f$, из которого видно, что для коэффициентов трения скольжения больше 0,27 собственный вес захватного устройства перестает оказывать влияние на процесс захвата и подъема груза.

Учитывая положительные свойства предлагаемого захватного устройства – сочетание автоматизма захвата и освобождения

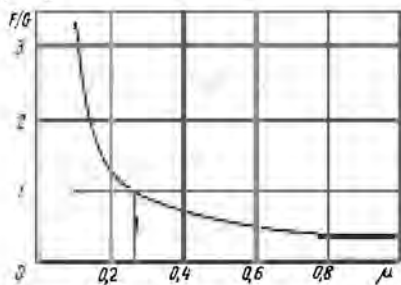


Рис. 4

грузов разных видов с малой металлоемкостью – можно ожидать заинтересованность потребителей в реализации изобретения. Кафедра предлагает сотрудничество по обоснованию конструктивных параметров, разработке рабочих чертежей, изготовлению и испытанию устройства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 1735186 СССР, МКИ ⁵ В 66 С 1/ 00. Грузозахватное устройство / В.Я. Харитонов, А.Н. Вихарев (СССР). - № 4749836/11; Заявлено 17.10.89; Опубл. 23.05.92, Бюл. № 19 // Изобретения. - 1992. - № 19. - С. 89. [2]. Харитонов В.Я., Долгова И.И. Внутренний искусственный подплав для пучков недостаточной плавучести // Лесн. журн. - 1994. - № 3. - С. 23-26. - (Изв. высш. учеб. заведений).

Поступила 26 мая 1995 г.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ И ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ

УДК 674.21

В. В. КИСЛЫЙ, П. П. ЩЕГЛОВ

МП « Дом »

Кислый Виктор Васильевич родился в 1938 г., окончил в 1960 г. Украинскую сельскохозяйственную академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, директор МП « Дом ». Имеет 165 научных трудов в области оценки качества лесопроductии и изделий из древесины.



Щеглов Павел Петрович родился в 1947 г., окончил в 1973 г. Ленинградский политехнический институт, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заместитель директора по научной работе МП « Дом ». Имеет 65 печатных трудов в области разработки, расчетов и испытаний конструкций и материалов для малоэтажного домостроения.



СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ СОВРЕМЕННОГО МАЛОЭТАЖНОГО ЖИЛИЩА С ОПТИМАЛЬНЫМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДРЕВЕСИНЫ

На основе системного подхода разработана комплектная техническая документация для промышленного производства современных домов различных типов.

Based on a system approach, there has been worked out technical documentation for prefabrication of up-to-date buildings of different types.

Отечественный и зарубежный опыт свидетельствует, что в переходные периоды реформирования экономики жилищное строительство может сыграть важную роль при выходе страны из экономического кризиса и обеспечении достойного уровня жизни граждан. При этом появление и формирование рынка жилья в России требует пересмотра концептуальных подходов к различным аспектам его социальных и технических проблем. В первую очередь кардинально изменится структура жилища: резко возрастет значение частного малоэтажного строительства, доля которого с 15 ... 20 % достигнет 75 ... 80 %. Соответственно претерпят изменения все структурные элементы (и их взаимосвязи) системы развития жилищного строительства.

В этой связи превалирующей становится проблема эффективного вложения всех видов отечественных ресурсов, в том числе древесного сырья. Особая роль древесного сырья обусловлена рядом принципиальных факторов:

Россия – государство, традиционно использующее лес в строительстве;

древесина, применяемая в любых типах домов для столярно-строительных изделий, полов, погонажа, отделки и др., является воспроизводимым экологически чистым материалом;

спрос на дома со стенами из древесины и материалов на ее основе в России традиционно высок.

Таким образом, с учетом социальной значимости проблемы для эффективного вложения ресурсов и адекватного ситуации принятия управленческих решений на всех уровнях – от федерального до конкретных производств – в составе государственной научно-технической программы « Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья » в 1992–1994 гг. были выполнены работы по научно-исследовательской теме « Многовариантная технология и производство деревянных изделий, конструкций и деталей усадебных домов различных типов с применением оптимального комплекта отечественного оборудования ».

Цель работ – научно-техническое и проектно-технологическое обеспечение адаптации существующих и вновь создаваемых деревообрабатывающих и домостроительных производств к эффективной деятельности в переходный период. Методология достижения поставленной цели базировалась на системном подходе к проблеме. Основные элементы системы, находящиеся в динамическом взаимодействии, могут быть условно представлены следующей логической и методологической последовательной взаимосвязью: типология – спрос и маркетинг – проекты на основе унификации и спроса – технология – качество.

Схематично суть разработки представлена на рис. 1.

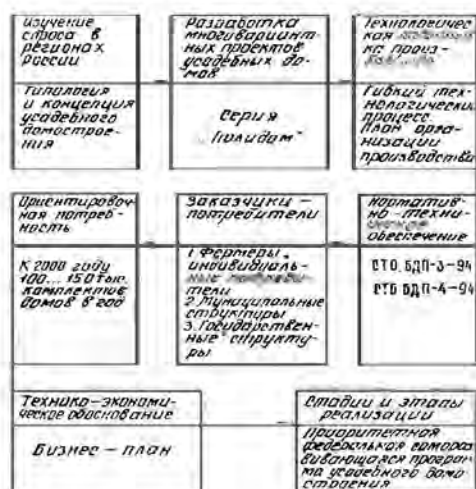


Рис. 1. Этапы, результаты (под чертой в соответствующем блоке) и последовательность разработок

В соответствии с принципами системного подхода основополагающим критерием на всех этапах решения проблемы является разработанная с участием многих экспертов типология малоэтажного жилища, которая представляет из себя 36 развернутых типологических схем и комментарии к ним. Исходная схема – это взаимосвязь в общем виде формообразующих факторов и типобразующих признаков (рис. 2).

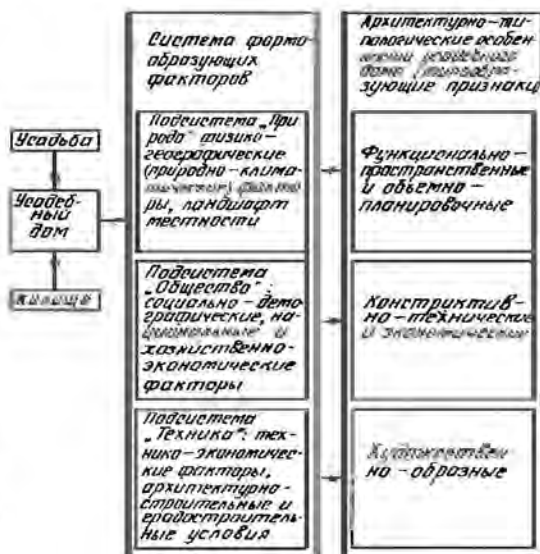


Рис. 2. Система формообразующих факторов, определяющих выбор типа усадебного жилища

На базе разработанной типологии в 1992–1994 гг. проведено двухкратное анкетирование собственников жилища (сначала в шестнадцати, затем в сорока регионах России), а также опрос руководителей архитектурно-строительных подразделений девяти регионов по спросу на жилища различных типов. В качестве примера в таблице представлены интегрированные на компьютере результаты опроса фермеров в 1992 г.

Из приведенных в таблице данных следует ряд важных выводов:

- типологическое разнообразие спроса на жилища и его социально-региональная адресность;
- рост требований к качеству жилища;
- комплексный подход к жилищной проблеме;
- необходимость многовариантности проектов и гибкости производств и др.

Эти выводы и соответствующие становлению рынка жилья принципы были заложены в основу разработанной концепции развития усадебного домостроения, существенно отличающейся от подходов государственной программы « Жилище». Концепция содержит информацию о масштабах и характере проблемы; оценку условий развития малоэтажного усадебного домостроения в России; основные принципы и подход к развитию домостроения в России; условия реализации концепции.

Характеристика домов	Спрос на дома, %, по регионам		
	Север	Центр	Юг
Этажность:			
двухэтажные	33,9	65,4	54,6
мансардные	44,1	27,6	36,4
прочие	22,0	7,0	9,0
Общая площадь, м ² :			
до 100	11,9	11,8	18,2
100 ... 150	33,9	29,4	45,4
150 ... 200	39,0	40,4	9,1
свыше 200	15,2	18,4	27,3
Материал стен:			
кирпич	33,9	66,3	75,0
дерево	33,9	28,5	6,3
прочее	32,2	5,2	18,7
Степень завершения:			
завершенные	88,4	80,3	90,9
растущие	11,6	19,7	9,1
Степень готовности:			
а) полная со строительством:			
фирмами, бригадами	24,2	52,2	81,2
собственными силами	23,4	11,0	0,0
б) неполная со строительством собственными силами	52,4	36,8	18,8

Кратко она может быть сформулирована следующим образом: комплексное обеспечение научно-проектных, производственно-строительных и организационно-структурных решений в области усадебного домостроения, создающих необходимую и достаточную основу для хозяйственно-экономической свободы выбора требуемого типа дома, уровня его комфортности и энергонезависимости, а также создание на этой базе эффективной системы усадебного домостроения, способной к динамическому саморазвитию.

На основе разработанной типологии и концепции составлена блок-схема перехода от существовавшей государственно-распределительной системы жилищного строительства к рыночной.

Блок-схема включает взаимосвязь конкретизированных ранжированных формообразующих факторов и типобразующих признаков усадебных домов для трех периодов: прошлого (государственно-распределительная система, 1985–1990 гг.); настоящего (переходная система, 1991–2000 гг.); будущего (рыночная система, с 2001 г.).

Логика концепции определила структуру выполнения научно-проектных, технологических и нормативных разработок, которые условно представлены в виде четырех основных блоков.

Первый блок – это материалы типологического и концептуально-методического характера как основа последующих работ. В этот блок, кроме представленных выше результатов, вошли также концепции оценки технического уровня и сертификации малоэтажных жилых домов.

Второй блок – это предпроектная инфраструктура (альбомы, каталоги и др.) и собственно проектные решения.

При рассмотрении этого блока целесообразно отметить два момента:

1) оптимизация типологии и номенклатуры серийно выпускаемых изделий и деталей (при их унификации) позволила разработать серию «Полидом» – 26 видов многовариантных усадебных домов, удовлетворяющих до 90 % потребностей (материал – дерево, кирпич и др.; площадь – 100 ... 360 м²; этажность – 1 ... 3);

2) в результате опросов сформировалась проблема документально-правовых гарантий владельцев малоэтажного жилища, которая инициируется новыми для России отношениями собственности, законодательством и рыночными операциями с недвижимостью (залог, купля-продажа, страхование и др.) и не удовлетворяется только проектной документацией.

Поэтому нами предпринята попытка создать паспорт малоэтажного жилого здания, включающий его характеристику; объемно-планировочные и конструктивные решения; требования к изготовлению, хранению и транспортированию строительных элементов; инженерное обеспечение; указания по монтажу, эксплуатации, техобслуживанию и ремонту; меры безопасности; техпроект. Ощущается необходимость введения в паспорт результатов сертификации как жилища в целом, так и его элементов.

Третий блок – это технологические разработки, среди которых следует отметить гибкий технологический процесс деревообрабатывающих производств средней и малой мощности и рекомендации по организации изготовления комплектов деревянных изделий и деталей для домов серии «Полидом».

Эти разработки были нами апробированы в производственных условиях базового предприятия, что подтвердило их полную готовность к тиражированию.

Четвертый блок – нормативно-технические документы. С учетом Закона РФ «О стандартизации» разработаны два стандарта НТО (СТО). Стандарты регламентируют общие требования экологической безопасности и энергоэффективности малоэтажных жилых зданий на всех стадиях их создания и могут быть применены при проведении операций с недвижимостью и сертификации. По аналогичной схеме, после разработки структурно-параметрической системы качества, начаты работы по созданию СТО на общие технические требования к малоэтажному жилищу.

Следует отметить, что в соответствии с мировыми тенденциями в подходах к оценке качества продукции на основе максимального учета человеческого фактора и для обеспечения требуемого качества жизни на втором этапе предусмотрена разработка требований к малоэтажному дому на базе современной научной дисциплины, известной за рубежом как «Строительная биология». Эти подходы должны учитывать воздействие на человека геоценогенных зон, видеоэкологии и других биоэнергетических факторов.

Таким образом, разработана комплектная научно-техническая документация для промышленного производства деревянных деталей, конструкций и изделий малоэтажных домов различных типов. Впервые в России результаты получены на базе единственного рыночного критерия подхода к проблеме жилища – типологии и спроса, учитывающих его социально-региональную адресность, и системности реализации концепции развития усадебного домостроения.

Разработка обеспечивает удовлетворение спроса на малоэтажные дома различных типов; снижение себестоимости производства на 15 ... 20 %; полное использование существующих производственных мощностей; экологическую безопасность жилища.

В процессе решения этой проблемы выявлена актуальность незамедлительного проведения работ по созданию системы оценки качества жилища, адаптированной к новой экономической ситуации, и нормативно-методическому обеспечению современного малоэтажного деревянного жилища.

Поступила 11 мая 1995 г.

УДК 674.093.2

Л.С. СУРОВЦЕВА, Д.В. ИВАНОВ

Архангельский государственный технический университет



Суровцева Любовь Савватьевна родилась в 1944 г., окончила в 1966 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры лесопильно-строгальных производств Архангельского государственного технического университета. Имеет более 60 научных трудов в области комплексного, рационального использования древесины, совершенствования технологического процесса лесопильно-деревообрабатывающих производств.



Иванов Давид Васильевич родился в 1937 г., окончил в 1959 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры лесопильно-строгальных производств Архангельского государственного технического университета. Имеет свыше 50 научных работ в области комплексного использования древесины, создания и совершенствования технологического и грузоподъемного оборудования для лесопильной промышленности.

ВЛИЯНИЕ ТОЧНОСТИ ВЫПИЛОВКИ НА ВЫХОД ПИЛОМАТЕРИАЛОВ

Установлено, что средневзвешенное снижение выхода пиломатериалов при выпилке с предельными отклонениями по сравнению с номинальными размерами для экспортной пилопродукции составляет 5,5 %, для пилопродукции общего назначения – 4,1 %; переход предприятий на предельные отклонения в соответствии с ГОСТ 8486 – 86 может дать существенную прибыль.

It has been stated that weighted average lumber output decline in sawing out with ultimate deviations compared with rated dimensions for export sawn goods amounts to 5,5 % while for sawn products of general purpose – 4,1 %; transfer of enterprises to the ultimate deviations in accordance with GOST 8486 – 86 can give significant profit.

Лесопильно-деревообрабатывающие предприятия Северо-Западного региона выпускают пиломатериалы в соответствии со следующими стандартами: ГОСТ 26002 – 83Э «Пиломатериалы хвойных пород северной сортировки, поставляемые для экспорта», ГОСТ 8486 – 86 «Пиломатериалы хвойных пород общего назначения», ГОСТ 24454 – 80 «Пиломатериалы хвойных пород». Эти ГОСТы устанавливают допускаемые предельные отклонения от номинальных размеров пиломатериалов (табл. 1).

В табл. 1 видны отличия предельных отклонений на экспортные пиломатериалы северной сортировки и общего назначения. Так, минимальные предельные отклонения одинаковы для всех размеров за исключением досок толщиной от 32 до 50 мм. Граница предельных максимальных отклонений для экспортных пиломатериалов толщиной 22 мм и от 50 до 100 мм больше на 1 мм по сравнению с ГОСТ 8486 – 86. Такое увеличение предельных отклонений приводит к возрастанию расхода сырья и снижению прибыли предприятий.

Таблица 1

Размеры пиломатериалов	Предельные отклонения, мм			
	ГОСТ 8486 – 86		ГОСТ 26002 – 83Э	
	min	max	min	max
Менее 50 мм	-1	+2	-	-
От 50 мм и выше	-2	+3	-	-
До 32 мм включительно	-	-	-1	+1
От 40 до 100 мм включительно	-	-	-2	+2
Более 100 мм	-	-	-3	+3

Можно предположить, что менее жесткие требования к экспортной пиломатериали продукции обусловлены техническим состоянием оборудования, качеством поставляемого инструмента, его подготовкой и установкой, нарушением технологических норм в производственном процессе.

Проведенные на лесопильно-деревообрабатывающих предприятиях г. Архангельска исследования, целью которых являлось установление фактических предельных отклонений от номинальных размеров пиломатериалов, позволили спрогнозировать потери древесины в результате раскроя бревен.

В процессе эксперимента фиксировали толщину досок, получаемых на ЛАПБ и лесопильных рамах. На рисунке приведены экспериментальные данные с учетом предельных отклонений от номинальных размеров досок.

Результаты исследований, представленные в табл. 2, показывают распределение досок по группам точности выпилки размеров с учетом предельных отклонений для пиломатериали общего назначения и экспортной.

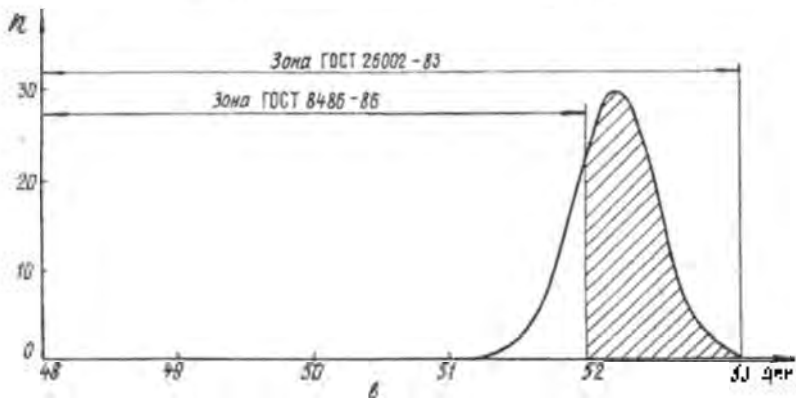
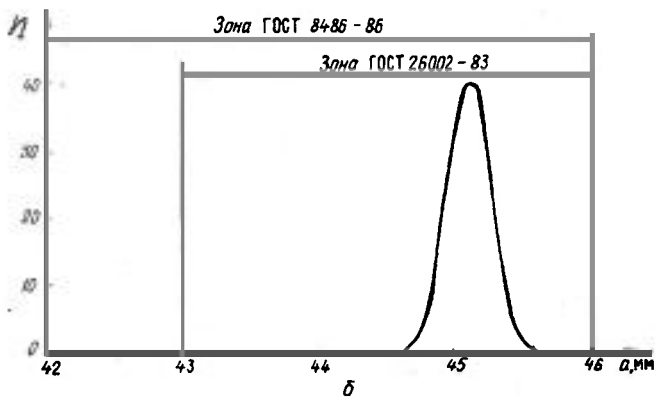
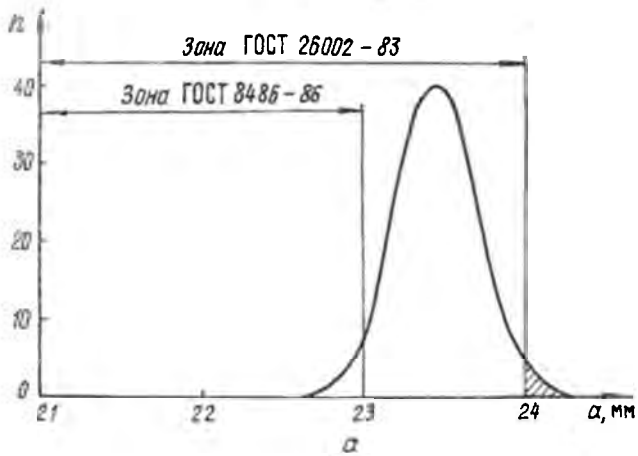
Таблица 2

Зона предельных отклонений	ЛАПБ		Лесопильная рама	
	Распределение досок, %, для толщины, мм			
	44	50	22	
Выше максимальных	-	56,7/1,7	76,7/12,7	
На границе	-	16,6/3,3	6,7/4,4	
В зоне	100,0/100,0	26,7/95,0	16,6/82,9	

Примечание. В числителе приведены данные для ГОСТ 8486 – 86, в знаменателе – ГОСТ 26002 – 83Э.

Исследования показали, что толщины всех досок, выпиленных на ЛАПБ, находятся в зоне допускаемых предельных отклонений для обоих рассматриваемых ГОСТов. Все исследуемые доски имеют максимальные отклонения от номинального размера, величина которых колеблется от 0,0 до 1,8 мм. Доски с отклонением 1,8 мм составляют 0,8 % от всех исследуемых. В основном отклонения колеблются от среднего их значения в пределах – 0,3 ... + 0,2 мм. Следовательно, точность выпилки досок по толщине при раскрое бревен на ЛАПБ можно считать удовлетворительной.

При выпилке на лесопильных рамах 95,0 % толстых досок экспортного назначения находится в зоне предельных отклонений по толщине; 3,3 % – на границе максимальных отклонений; 1,7 % – выше максимальных отклонений. При выпуске пиломатериалов общего назначения только 26,7 % досок выпилено в зоне допустимых предельных отклонений по толщине ; 16,6 – на границе максимальных предельных отклонений; 56,7 % – выше максимальных допустимых отклонений .



Кривые распределения досок толщиной 22 (а), 44 (б) и 50 мм (в) (а – толщина доски; n – частота; заштрихованные участки показывают зону размеров досок, которые выходят за допусковые предельные отклонения)

При выпуске тонких досок экспортного назначения на лесопильных рамах 12,7 % пиломатериалов выполнено с отклонением по толщине выше максимально допустимых (величина отклонений составляет от 0,1 до 1,5 мм); 4,4 % – на границе максимальных отклонений; 82,9 % – в зоне допустимых предельных отклонений. При этом 78,9 % составляют доски с отклонениями больше номинальных (величина отклонений от 0,3 до 1,9 мм); 1,6 % – меньше номинальных (величина отклонений колеблется от 0,2 до 0,5 мм).

При выпилке тонких досок общего назначения на лесопильных рамах 76,7 % пиломатериалов имеют отклонения по толщине выше максимальных предельных; 16,6 % – в зоне предельных отклонений (величина отклонений колеблется от 0,1 до 1,0 мм); 6,7 % – на границе максимальных отклонений.

Следовательно, обследованные лесопильно-деревообрабатывающие предприятия в основном выпиливают доски с близкими или выше максимальных предельными отклонениями по толщине.

Завышенная толщина выпиливаемых досок приводит к значительным потерям древесины, снижению выхода и качества пилопродукции, а также уменьшению прибыли на предприятиях. Для определения возможности увеличения выхода пиломатериалов и прибыли по программе «VINOD» были рассчитаны три варианта поставок:

1. Для номинальных размеров досок.
2. Для досок, имеющих максимальные предельные отклонения по толщине в соответствии с ГОСТ 26002 – 83Э и ГОСТ 8486 – 86.
3. Для досок, имеющих минимальные предельные отклонения по толщине в соответствии с ГОСТ 26002 – 83Э и ГОСТ 8486 – 86.

Изменение выхода пиломатериалов в зависимости от предельных отклонений размеров по толщине приведено в табл. 3. Для сопоставимости вариантов выход пиломатериалов с учетом максимальных и минимальных предельных отклонений скорректирован для минимальных размеров. В расчетах использована цена пилопродукции номинальных размеров.

Выход пиломатериалов с минимальными отклонениями размеров по сравнению с номинальными размерами выше на 0,59 ... 5,01 % в ГОСТ 8486 – 86 и на 0,59 ... 2,86 % – в ГОСТ 26002 – 83Э. Средневзвешенный объемный выход больше соответственно на 1,04 и 1,72 %.

Как показали исследования, доски с минимальными размерами не выпиливаются, доля досок с номинальными размерами невелика, в основном выпиливаются доски с близкими к максимальным предельными отклонениями размеров. Выход пиломатериалов с этими отклонениями для внутреннего потребления по сравнению с выходом досок номинальных размеров ниже на 2,15 ... 6,76 %, для экспортной продукции – на 3,36 ... 7,27 %. Снижение средневзвешенного выхода пиломатериалов соответственно составит 4,10 и 5,50 %. Рост предельных отклонений размеров экспортной продукции по сравнению с внутренним рынком дает снижение выхода от 0,50 до 1,21 % (максимальное 1,40 %).

Если предприятие в среднем распиливает 300 тыс. м³ пиловочного сырья, то прибыль от выпилки пиломатериалов с номинальными размерами при допускаемых отклонениях на экспортную

Таблица 3

Сырье		Постав при номинальных размерах		Выход пиломатериалов, %				
Диаметр, см	Распределение, %			номинальных размеров	с предельными отклонениями размеров			
					ГОСТ 8486-86		ГОСТ 26002 - 83Э	
			min	max	min	max		
14	11,8	1×100	4 × 22	47,06	49,06	40,33	49,06	40,33
		2 × 44	4 × 22					
16	14,3	1×100	4 × 22	52,03	54,39	48,93	53,61	47,37
		2 × 44	4 × 22					
18	15,6	1×100	4 × 22	51,38	54,48	48,89	53,86	47,23
		2 × 44	4 × 22					
20	15,2	1×100	4 × 22	55,55	57,05	51,65	56,55	48,28
		2 × 44	4 × 22					
22	10,4	1×150	4 × 22	54,94	59,95	48,48	57,80	47,92
		4 × 38	4 × 22					
24	10,7	1×150	4 × 22	56,95	59,90	52,69	57,77	52,69
		4 × 38	4 × 22					
26	5,6	1×150	4 × 22	58,17	60,99	53,62	59,78	53,11
		4 × 38	4 × 22					
28	5,4	1×175	4 × 22	59,64	61,21	56,93	61,21	53,87
		2 × 63	6 × 22					
30	2,4	1×175	4 × 22	58,92	60,00	56,33	60,00	54,80
		2 × 63	6 × 22					
32	2,3	1×175	4 × 22	57,32	58,53	55,17	59,13	53,96
		2 × 63	6 × 22					
34	1,0	1×225	6 × 22	63,17	63,76	60,60	63,76	59,53
		3 × 75	8 × 22					
36	0,9	1×225	6 × 22	63,18	64,83	60,30	64,83	58,07
		3 × 75	8 × 22					
38	0,3	1×225	6 × 22	62,84	63,99	60,40	63,99	58,44
		3 × 75	8 × 22					
Средневзвешенный объемный выход				54,08	55,12	49,99	55,80	48,59

продукцию составит 1,65 млн долларов, на продукцию внутреннего потребления – 1,23 млн долларов.

При переходе предприятия с выпуска продукции с допускаемыми отклонениями размеров по ГОСТ 26002 – 83Э на ГОСТ 8486 – 86 прибыль составит около 1,5 млн долларов или 10 долларов за 1 м³. При этом затраты на распиловку сырья и подготовку пилопродукции практически не возрастают, только снижается расход сырья. На предприятиях г. Архангельска это можно осуществить за счет отладки оборудования для раскроя бревен и досок, подготовки инструмента и прокладок, частичной замены оборудования и др.

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.1.022.6.001.5

С.И. СУВОРОВА, М.О. ЛЕОНОВА, И.Л. ШАПИРО, Р.З. ПЕН

Красноярская государственная технологическая академия



Суворова Светлана Ивановна родилась в 1936 г., окончила в 1959 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии целлюлозы, бумаги и химических волокон Красноярской государственной технологической академии. Имеет более 30 печатных трудов в области химии и технологии целлюлозы.



Леонова Марина Олеговна родилась в 1970 г., окончила в 1992 г. Сибирский технологический институт, аспирант кафедры технологии целлюлозы, бумаги и химических волокон Красноярской государственной технологической академии. Имеет 5 печатных трудов.



Шапиро Ида Львовна родилась в 1941 г., окончила в 1963 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии целлюлозы, бумаги и химических волокон Красноярской государственной технологической академии. Имеет более 40 печатных трудов в области химии лигнина, изучения технологии и свойств целлюлозы из древесины лиственницы; разработки новых методов делигнификации.

Пен Роберт Зусьевич родился в 1936 г., окончил в 1959 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры технологии целлюлозы, бумаги и химических волокон Красноярской государственной технологической академии. Имеет более 180 печатных трудов в области химии делигнификации; технологии и свойств целлюлозы из древесины лиственницы; математического моделирования технологических процессов.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ. 3. СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ *

Проведена обработка сосновых опилок смесью уксусной кислоты, пероксида водорода и воды при низкой температуре с добавками каталитических количеств вольфрамата и молибдата натрия, фосфорновольфрамовой и серной кислот, сульфата меди и смеси этих добавок в разных соотношениях. Обнаружены слабо выраженные эффекты синергизма в системах вольфрамат – серная кислота, молибдат – серная кислота и молибдат – фосфорновольфрамовая кислота. Установлено, что добавки сульфата меди во всех случаях замедляют делигнификацию и ускоряют деструкцию углеводов.

The low-temperature treatment of pine sawdust by the mixture of acetic acid hydrogen peroxide and water with the additives of catalytic quantities of tungstate and molybdate of sodium, phosphotungstic acid and sulfuric acid, copper sulphate and the mixture of those additives in various proportions has been carried out. The slight synergistic effects within the systems of tungstate – sulfuric acid, molybdate – sulfuric acid and tungstate – phosphotungstic acid have been revealed. It has been stated that the copper sulphate additives in all cases slow down delignification and accelerate carbohydrates' destruction.

Окисление лигнина древесины в среде «пероксид водорода – органическая (уксусная или муравьиная) кислота – вода» значительно ускоряется в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Последняя под действием пероксида водорода превращается в пероксомonosерную кислоту – сильный окислитель. Аналогичным каталитическим действием обладают некоторые соединения переходных элементов, в частности молибденовая и вольфрамовая кислоты и их соли. Каталитическое действие этих соединений обусловлено быстрым обратимым образованием промежуточных пероксокомплексов, содержащих активный кислород в синглетной форме. Далее этот кислород медленно выделяется, что приводит к окислению субстрата и регенерации катализатора.

Известно [1], что в подобных системах нередко наблюдаются явления синергизма: при совместном действии двух катализаторов кинетический эффект превышает сумму эффектов для реакций с отдельно взятыми катализаторами. Имеются сообщения и о промотировании активности катализаторов веществами, которые не проявляют каталитических свойств. Так, в слабокислой среде сульфат меди не катализирует распад пероксида водорода, а молибдат натрия дает слабый эффект. Их совместное применение повышает скорость реакции. В реакционной смеси появляется несколько промежуточных продуктов: молибдат образует пероксо соединения; сульфат меди дает не менее двух промежуточных продуктов. Кроме того, образуются

* Предыдущее сообщение этой серии напечатано в " Лесном журнале" № 3 за 1994 г. (с.76 - 80).

общие промежуточные продукты, представляющие собой пероксиды и состоящие из смешанных молибденово-медных пероксосоединений.

Цель данной работы – изучить каталитические свойства ряда систем в процессе окислительной делигнификации.

Сосновые опилки с размером частиц 0,5 ... 2,0 мм обрабатывали смесью равных (по объему) количеств ледяной уксусной кислоты и 30 %-го водного раствора H_2O_2 в присутствии катализаторов. Постоянные условия делигнификации: жидкостный модуль 20; температура 80 °С; продолжительность 60 мин; суммарный расход каталитических добавок 5 % от массы древесины (концентрация в растворе 0,25 %).

В качестве каталитических добавок использовали вольфрамат натрия, молибдат натрия, фосфорновольфрамовую кислоту, серную кислоту, сульфат меди и их смеси в разных соотношениях, но при неизменном суммарном расходе. Массовые доли добавок в смеси варьировали согласно симплекс-центроидному плану эксперимента (число точек $N = 31$) [2,3]. Опыты повторяли дважды с рандомизацией. Одновременно для сравнения выполняли два опыта в тех же условиях, но без каталитических добавок. Результаты варок оценивали тремя выходными параметрами – степенями конверсии лигнина ϑ_L , углеводов ϑ_C и пероксида водорода $\vartheta_{H_2O_2}$. Параметр $\vartheta_L = (L_0 - L) / L_0$ (где L_0 – исходное количество лигнина в образце; L – количество лигнина, оставшееся в образце после окончания реакции). Параметры ϑ_C и $\vartheta_{H_2O_2}$ определяют аналогично. Зависимость каждого из выходных параметров от переменных факторов варки (массовые доли каталитических добавок в их смеси) аппроксимировали полиномами без свободного члена, включающими линейные эффекты и эффекты взаимодействий от первого до четвертого порядка. Необходимые вычисления выполнены методом последовательного регрессионного анализа с отсеиванием незначимых эффектов (пакет прикладных программ Statgraf, программа Stepwise selection). Статистически значимые коэффициенты регрессии b и F -отношение приведены в табл. 1, характеристики полученных уравнений регрессии – в табл. 2. Все уравнения адекватно описывают результаты наблюдений и имеют высокую прогностическую эффективность (F - отношение изменяется от 57 до 211).

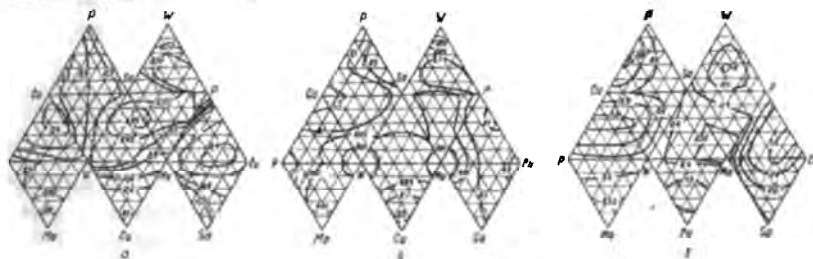
Таблица 1

Независимые переменные	ϑ_L		ϑ_C		$\vartheta_{H_2O_2}$	
	b	F	b	F	b	F
Na_2WO_4	0,938	960,8	0,005	116,2	0,448	774,5
Na_2MoO_4	0,828	500,8	0,008	59,2	0,285	325,8
$H_3PW_{12}O_{40}$	0,978	421,2	0,119	115,9	0,463	271,1
$CuSO_4$	0,462	48,4	0,230	265,2	0,663	603,8
H_2SO_4	0,966	353,3	0,091	52,9	0,422	49,1
$Na_2WO_4 * CuSO_4$	-1,339	16,1	-0,179	7,5	1,659	46,5
$Na_2MoO_4 * CuSO_4$	-1,096	10,7	-	-	2,016	50,6
$H_3PW_{12}O_{40} * CuSO_4$	-0,837	7,5	-0,272	18,0	1,486	32,0
$H_3PW_{12}O_{40} * H_2SO_4$	-	-	-0,332	8,1	-	-
$Na_2WO_4 * H_3PW_{12}O_{40} * H_2SO_4$	-	-	2,941	29,9	-	-

Таблица 2

Показатели	Значения показателей для выходных параметров		
	Φ_L	Φ_C	Φ_{H_2O}
Эффективность уравнения (F -отношение)	211,3	57,0	180,9
Коэффициент множественной корреляции	0,974	0,914	0,972
Приведенные квадраты:			
модель	3,4790	0,0418	2,3970
остаток	0,01600	0,00073	0,01300

Из табл. 1 видно, что в уравнения регрессии каждого из выходных параметров вошли, кроме линейных членов, только взаимодействия первого и второго порядков; члены взаимодействия более высоких порядков оказались незначимыми. Это позволило наглядно представить всю информацию о влиянии катализаторов и их смесей на степень конверсии компонентов реакции развертками двухмерных граней четырехмерного симплекса в виде комбинаций треугольных диаграмм состав – свойство (см. рисунок).



Изолинии степени конверсии лигнина (а), углеводов (б), пероксида водорода (в): (W – Na_2WO_4 ; Mo – Na_2MoO_4 ; P – $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; Cu – CuSO_4 ; Sa – H_2SO_4)

Все рассмотренные катализаторы оказывают существенное положительное влияние на степень конверсии лигнина – во всех случаях использования индивидуальных катализаторов $\Phi_L > 0,70$ против $\Phi_L = 0,58$ при варках без добавок. Этот вывод не распространяется на результаты варок с добавками сульфата меди, который не является катализатором процесса окисления. Не оправдались надежды на возможное промотирование сульфатом меди активности катализаторов в отношении делигнификации. Наоборот, добавки сульфата меди во всех случаях сильно ингибируют делигнификацию. По эффективности действия добавки ранжируются в следующий ряд: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Na}_2\text{MoO}_4 > \text{Без добавок} > \text{CuSO}_4$. Значительных синергетических эффектов при совместном действии разных катализаторов не обнаружено. Двойные системы катализаторов $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ более эффективны, чем каждый из этих катализаторов в отдельности (см. рисунок а), величина положительного эффекта не очень велика. Этот вывод, однако, нуждается в дополнительной проверке, так как во всех обсуждаемых случаях степень конверсии лигнина близка к предельной, из-за чего различия между результатами частично нивелированы.

Степень конверсии углеводов в большинстве опытов близка к нулю. Наибольшей селективностью делигнификации отличается действие пероксокомплексов молибдена и вольфрама. Добавки сульфата меди во всех случаях резко усиливают деструкцию углеводов. По величине ϑ_c добавки располагаются в следующий ряд: $\text{CuSO}_4 > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{MoO}_4 =$ Без добавок. Синергетических и антагонистических эффектов ни в одной из систем не проявляется (см. рисунок б).

Довольно сильное влияние оказывает вид добавки на разложение пероксида водорода (см. рисунок в). По величинам $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ добавки ранжируются в следующий ряд: $\text{CuSO}_4 > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Na}_2\text{MoO}_4 >$ Без добавок. Можно отметить синергизм почти во всех двойных и тройных системах, в состав которых входит сульфат меди. Между степенью конверсии лигнина и пероксида водорода существует отрицательная связь, характеризующаяся умеренным по величине коэффициентом линейной корреляции $r(\vartheta_l, \vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}) = -0,71$. Связь между ϑ_c и $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ положительная, но очень слабая; $r(\vartheta_c, \vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}) = 0,25$. Следовательно, дальнейшего улучшения селективности варочного процесса можно ожидать от использования систем, снижающих скорость разложения пероксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. - М.: Химия, 1974. - 592 с. [2]. Пен Р.З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. - Красноярск: Кн. изд-во, 1982. - 192 с. [3]. Scheffe H. Simplex-centroid design for experiments with mixtures // J. Roy. Statist. Soc. - 1963.- Vol. B25, N 2. - P. 235.

Поступила 9 января 1995 г.

УДК 676.1.022.1:674.031.21

Р.Е. СМОРНОВ, Ю.Г. БУТКО, И.Л. АШЕВА, С.В. БУЛГАКОВ

С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров



Смирнов Рудольф Евгеньевич родился в 1938 г., окончил в 1962 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 110 научных трудов в области производства волокнистых полуфабрикатов.

Бутко Юрий Григорьевич родился в 1920 г., окончил в 1947 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 300 научных трудов в области теории и технологии целлюлозы.



Ашева Ирина Леонидовна родилась в 1963 г., окончила в 1990 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, научный сотрудник кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 5 научных трудов в области производства сульфитной целлюлозы.



Булгаков Сергей Викторович родился в 1962 г., окончил в 1985 г. Хабаровский политехнический институт, кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 13 научных трудов в области производства сульфитной целлюлозы.



ДВУХСТУПЕНЧАТАЯ ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ. ВЛИЯНИЕ ВИДА МИНЕРАЛЬНОЙ КИСЛОТЫ НА ПОКАЗАТЕЛИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЩЕЛОКА

Изучено влияние вида минеральной кислоты на второй ступени варки на показатели целлюлозы и щелока.

The effect of mineral kind of acid during the second stage of cooking on the pulp and liquor has been investigated.

Исследования кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров показали значительные преимущества разработанного нового двухступенчатого сульфит-фосфорнокислого способа варки целлюлозы по сравнению с традиционным сульфитным. Способ, в частности, позволяет резко уменьшить выбросы SO_2 при варке сульфитной целлюлозы, открывает новое направление по утилизации многотоннажных отходов (отработанные щелока) в виде эффективного сельскохозяйственного удобрения, т.е. в целом значительно

облегчает решение сложной экологической проблемы, стоящей перед промышленностью [1,2].

Новый технологический процесс дает возможность успешно перерабатывать листовые породы древесины, причем получаемая целлюлоза отличается повышенным выходом и достаточно высокой прочностью, обеспечивающей ее использование в композиции широкого ассортимента бумаги вместо хвойной [3].

Для достижения более полного эффекта от применения при варке целлюлозы ортофосфорной кислоты представлялось целесообразным получить дополнительную информацию о специфичности воздействия этого реагента на компоненты древесины, в частности сравнить действие ортофосфорной кислоты с другими минеральными кислотами (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) как делигнифицирующими агентами.

Варки березовой щепы проводили в лабораторных автоклавах вместимостью 5 л. Для приготовления сульфурующего раствора применяли водный раствор NaOH и газообразный SO_2 . Гидро модуль варки 8.

По окончании первой ступени варки отбирали весь свободно стекающий варочный раствор и производили сдувку. В охлажденный автоклав снова заливали варочный раствор для второй делигнифицирующей ступени и продолжали варку. Варочные растворы для второй ступени готовили из ортофосфорной кислоты с известной концентрацией и фиксаналов соляной, азотной и серной кислот. Подъем температуры на конечную осуществляли за максимально короткое время (30 ... 40 мин). После окончания варки производили отбор отработанного варочного раствора и сдувку. Промывку целлюлозы проводили на лабораторной ссече. Целлюлозу выдерживали на воздухе и анализировали. Определяли у нее выход, показатели механической прочности, белизну, степень делигнификации. Щелок анализировали на содержание редуцирующих веществ (РВ), сухих и органических веществ, измеряли его плотность. Анализы проводили по известным методикам и ГОСТам.

В первой ступени варки использовали сульфитный раствор с рН 6 на натриевом основании, содержащий 4,5 % SO_2 . Обработки проводили при температуре 160 °С. Их продолжительность от 90 до 165 мин в зависимости от кислоты, используемой во второй ступени. После этого щелок отбирали и заливали в автоклав 0,5 %-й раствор исследуемых кислот (H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4). Режим варки во второй ступени был во всех случаях одинаковым: подъем температуры до 150 °С в течение 60 мин, стоянка при температуре 150 °С в течение 90 мин; расход минеральной кислоты 20 ... 21 кг/т целлюлозы (из 100 %-й H_3PO_4); гидро модуль 6.

Наиболее мягкое воздействие на целлюлозу оказала ортофосфорная кислота. В этом случае был достигнут наибольший выход и более высокие показатели механической прочности. Далее, в порядке убывания выхода и прочности получаемой целлюлозы, идут варки, на второй ступени которых применяли H_2SO_4 , HCl и HNO_3 . По продолжительности предпочтение следует отдать варке с серной кислотой: сульфурующая обработка щепы в этом случае составила около 90 мин против 135 ... 165 мин при применении других минеральных кислот.

Это объясняется, по-видимому, различной величиной рН раствора во второй ступени: с понижением рН ускоряются гидролитические реакции, вероятно, превалирующие в процессах растворения лигнина. Однако из этой зависимости выпадает азотная кислота, при использовании которой было зафиксировано минимальное значение рН (1,3). Вероятно, в этом случае во второй ступени имеет место значительная конденсация лигнина, замедляющая его растворение.

Данные таблицы свидетельствуют также о том, что с уменьшением выхода целлюлозы увеличивается содержание в щелоке РВ, сухого остатка, органических веществ и повышается его плотность. Некоторое исключение составляет варка с применением азотной кислоты, когда, несмотря на низкий выход целлюлозы, содержание РВ в отработанном щелоке было относительно невысоким. Можно предположить, что РВ переходят в передущирующие производные, о чем косвенно свидетельствует большое количество в этом щелоке минеральных и органических веществ (ОВ).

Показатели	Значение показателей после варки с кислотами			
	H ₃ PO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
Условия варки:				
продолжительность первой ступени, мин	150	165	135	90
рН раствора после второй ступени	2,6	1,3	1,9	1,7
Характеристика продуктов делигнификации:				
а) целлюлоза:				
выход, %	51,5	46,2	49,0	51,5
число Каппа	29,1	30,3	31,2	32,0
белизна, %	56,3	31,7	39,4	46,4
разрывная длина, м	7 000	3 300	3 700	5 700
сопротивление:				
излому, ч.д.п.	1 010	60	450	290
раздиранию, Н	290	300	330	330
продавливанию, МПа	0,26	0,15	0,27	0,22
б) щелок:				
плотность, г/см ³	1,02	1,03	1,02	1,02
РВ, %	1,25	1,32	1,39	1,59
сухой остаток, г/л	39,0	49,8	40,8	41,1
ОВ, г/л	24,5	32,2	30,1	30,1

Содержание РВ в щелоке от варки с применением ортофосфорной кислоты оказалось несколько меньшим, чем с серной кислотой, хотя выход целлюлозы был примерно на одном уровне. Данное явление можно объяснить более высоким рН щелока в первом случае, что, по-видимому, явилось причиной менее полного гидролиза полисахаридов в нем. Тем не менее при пересчете гидромодуля лабораторных варок на производственные содержание РВ в щелоке и от этой варки было на уровне 2,5 %, что является хорошей предпосылкой для его нормальной биохимической переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Влияние первой ступени сульфитно-фосфорнокислой варки на показатели целлюлозы и отработанного щелока / Ю.Г. Бутко, Р.Е. Смирнов, Т.Б. Глобина и др. // Целлюлоза, бумага, картон. - 1992. - № 2. - С. 13. [2]. Сульфитно-фосфорнокислая варка целлюлозы / Р.Е. Смирнов, Ю.Г. Бутко, С.А. Вакуленко и др. // Лесн. журн. - 1990. - № 1. - С. 86-90. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Сульфитно-фосфорнокислая варка целлюлозы из осинового дерева / Ю.Г. Бутко, Р.Е. Смирнов, С.В. Булгаков и др. // Целлюлоза, бумага, картон. - 1994. - № 3-4. - С. 28.

Поступила 25 мая 1995 г.

УДК 676.164.022:661.7.062

Г.П. АЛЕКСАНДРОВА, М.И. БУРЯЧЕНКОВ, С.А. МЕДВЕДЕВА,
А.Н. ЗАКАЗОВ, В.А. БАБКИН

Иркутский институт органической химии СО РАН

ОРГАНОСОЛЬВЕНТНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

Показано, что предварительная биологическая деструкция древесины осины грибом *Ph. sanguinea* увеличивает селективность органосольвентной варки и позволяет получить целлюлозный полуфабрикат с жесткостью на 5 ... 9 ед. Каппа меньше.

It has been shown that biological pre-destruction of aspen wood by the fungus *Ph. sanguinea* increases selectivity of organosolvent cooking and makes it possible to obtain pulp with a degree of cooking by 5 ... 9 Kappa units lesser.

В последние годы в связи с обострением экологической обстановки интенсивно ведутся работы по совершенствованию существующих и разработке новых способов производства целлюлозы. Варка в органических растворителях дает возможность использовать в качестве сырья древесину и хвойных, и лиственных пород, а также получать гемицеллюлозы и химически активный лигнин, пригодные для дальнейшей переработки. Использование органических растворителей позволяет исключить серосодержащие токсичные выбросы в окружающую среду и создать замкнутый технологический цикл.

Исследование кинетических закономерностей процесса водно-этанольной делигнификации в присутствии кислотных катализаторов показало, что при варке наблюдаются две кинетические стадии, описываемые уравнениями реакции псевдопервого порядка [2]. На первой (быстрой) кинетической стадии (60 ... 150 мин) в зависимости от концентрации добавляемой кислоты (0,1 ... 0,4 % HCl) удаляется от 35 до 90 % лигнина. На второй стадии скорость делигнификации снижается в 2 – 5 раз. Следовательно, чтобы достичь достаточно высокой степени делигнификации в процессе органосольventной варки (ОСВ) (например 10 ед. Каппа) необходимо либо использовать высокие концентрации катализатора, либо увеличивать продолжительность варки. Оба пути приводят к большой гидролитической деструкции целлюлозы. При этом выход целлюлозы снижается на 3 ... 5 % и почти в 2 раза уменьшается средняя степень полимеризации (СП).

Как показано ранее [5], воздействие грибов белой гнили на древесину приводит к деструкции лигнина, сопровождающейся окислительными реакциями, что может способствовать более легкой последующей делигнификации. Эта особенность действия микроорганизмов может быть использована для улучшения технологии получения целлюлозы органосольventным способом.

Цель данной работы – изучить условия повышения селективности ОСВ за счет стадии микробиологической и ферментативной обработки.

Культуры грибов *Trametes (Coriolus) villosus* (Lloyd) Kreisel 0276 (ВНПО Гидролизпром), *Phanerochaete chrysosporium* ATCC 24725 (БИН), *Phanerochaete sanguinea* (Fr) Pouz ВКМФ 2487D (ЛТА) поддерживали на сусло-агаре. Грибы выращивали на средах, описанных в работах [3,4], соответственно при температуре 33, 38 и 26 °С в течение 7 и 14 сут. Древесину осины в виде спичек с содержанием целлюлозы и лигнина 50,5 и 18,5 % инокулировали либо мицелием гриба, либо бесклеточным культуральным фильтратом (4 ... 10 мл фильтрата на 1 г древесины). В первом случае продолжительность инкубирования варьировали от 15 до 60 сут, во втором – от 3 до 12 сут. Ферментативную обработку при помощи *Trametes villosus* осуществляли при $t = 33$ °С. Биологически обработанную древесину (навеска 15 г абс. сухой древесины) загружали в автоклав, заливали 75 мл водного раствора этилового спирта (этанол : вода = 55 : 45 об. %), содержащего 0,2 % HCl к массе абс. сухой древесины, и автоклав опускали в глицериновую баню, нагретую до $t = 165$ °С. Продолжительность варки 180 мин. После варки щелок отбирали, целлюлозу экстрагировали 0,25 %-м раствором гидроксида натрия. Продолжительность экстракции 30 мин при $t = 70$ °С. После экстракции целлюлозу промывали водой; выход массы волокнистого полуфабриката определяли весовым методом, жесткость – по ГОСТ 10070 – 74; СП рассчитывали по вязкости растворов [3].

В выбранных условиях получили целлюлозу с выходом 52 ... 53 % и жесткостью 19 ... 20 ед. Каппа (табл. 1).

Таблица 1

Влияние предварительной биообработки древесины осины на свойства целлюлозы, получаемой при последующей водно-этанольной варке

Микроорганизм	Продолжительность биообработки, сут	Потеря массы древесины, %	Выход целлюлозы, %	Жесткость, ед. Каппа	Степень полимеризации
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	0	0	52,5	19,8	770
	15	8,5	50,7	12,9	480
	30	16,4	47,4	15,6	440
	60	27,3	44,5	15,9	400
<i>Phanerochaete sanguinea</i>	0	0	52,3	19,3	760
	15	1,7	52,4	14,9	670
	30	6,4	49,7	10,5	530
	60	10,9	46,8	10,5	480
<i>Trametes villosus</i>	0	0	52,7	19,7	780
	15	4,8	52,8	15,1	770
	30	5,2	52,1	14,8	780
	60	13,2	50,0	10,4	770

Предварительная биологическая обработка древесины грибами позволила при последующей водно-этанольной варке уменьшить жесткость целлюлозы на 6 ... 9 ед. Каппа, т. е. получить целлюлозу с жесткостью 10 ... 13 ед. Каппа.

Степень делигнификации и выход целлюлозы зависят от продолжительности биообработки грибами. При невысокой продолжительности культивирования (15 ... 30 сут) скорость роста лигниноразрушающей способности превышает скорость роста целлюлозоразрушающей способности гриба *Ph. sanguinea* [4], в результате чего деструкция древесины происходит в значительной степени за счет биодеструкции лигнина, и жесткость получаемой при ОСВ целлюлозы уменьшается. При более высокой продолжительности биообработки (60 сут) скорость деструкции целлюлозы опережает скорость делигнификации, поэтому жесткость образцов целлюлозы повышается. Таким образом, наиболее приемлемой оказывается продолжительность биообработки 15 ... 30 сут.

Среди сравниваемых микроорганизмов лучшие результаты получены при использовании гриба *T. villosus*, продуцирующего ферментный комплекс, обеспечивающий наибольшую селективность деструкции лигнина. Целлюлоза из древесины, инкубированной с *T. villosus*, имела достаточно высокий выход (50 ... 52%), низкую жесткость (10 ... 15 ед. Каппа) и среднюю СП (770 ... 780), т. е. она менее деструктирована. Необходимо отметить, что попытка получить целлюлозу с подобной жесткостью (10 ед. Каппа) за счет увеличения расхода катализатора в 2 раза (концентрация HCl 0,4%) привела к падению выхода целлюлозы на 6% и уменьшению СП в 2 раза. Это сравнение свидетельствует о положительном влиянии стадии биологической обработки на последующую ОСВ.

Однако использование грибного мицелия в технологическом процессе сопряжено со значительными трудностями, так как требует создания специальных ферментеров для инкубирования древесины с грибами, сохранения стерильности процесса в течение длительного времени. Неприемлемыми оказываются и длительные сроки биообработки. В связи с этим нами изучена возможность биоделигнификации щепы перед варкой секреторным комплексом ферментов *T. villosus*, с культурой которого получены лучшие результаты.

Как показано ранее [1], бесклеточные культуральные фильтраты (КФ) обладают лигниназной, лакказной, арил- β -глюкозидазной, ксиланазной и целлюлазной активностью. Активность того или иного фермента зависит от возраста культуры, поэтому можно выбрать период инкубирования гриба, за который КФ окажется обогащенным определенным ферментом.

Для эксперимента был выбран семисуточный КФ, имеющий максимальную активность лигниназы (0,75 ед./ мг). В этом же препарате были тестированы лакказа (0,35 ед./ мг) и ксиланаза (0,09 ед./ мг). Им обработали древесину осины и подвергли ее водно-этанольной варке.

В ходе исследования выявлено, что выход целлюлозы и глубина ее делигнификации зависят от активности использованного КФ и продолжительности обработки (в табл. 2 представлены данные при продолжительности обработки 6 сут, контроль – без обработки). Естественная диффузия КФ в сосуды и полости клеток вдоль волокон от границ торцевых поверхностей к середине образца происходит в течение довольно длительного времени. Адсорбируясь на целлюлозе, ферменты в первую очередь гидролизуют рядом расположенные участки субстрата, и это приводит к их дальнейшему проникновению в глубь древесной матрицы. Если обрабатывать древесину осины КФ (соотношение 1 : 4) в течение 5 ... 13 сут, то наиболее приемлемые результаты (выход целлюлозы 48,7 %, жесткость 17,4 ед. Каппа) можно получить на шестые сутки. Поэтому именно при 6-суточной обработке подобраны оптимальная активность и соотношение культурального фильтрата и субстрата. При таких условиях получена целлюлоза с выходом 50 % и жесткостью 12 ед. Каппа.

Таблица 2
Свойства органосольventной целлюлозы из
древесины осины, обработанной ферментным
комплексом *Trametes villosus*

Номер опыта	Активность (лигниназа: лакказа:кси-ланаза), ед./г древесины	Выход целлюлозы, %	Жесткость, ед. Каппа
Контроль	—	53,7	25,7
1	8,0:3,0:1,0	49,7	17,1
2	14,0:5,3:1,8	52,1	17,2
3	20,0:7,5:2,5	50,0	12,0
4	28,0:10,5:3,5	49,0	10,1

В другой серии опытов выявлено, что ферментативная обработка позволяет сократить продолжительность водно-этанольной варки для получения полуфабрикатов той же степени делигнификации. Например, при варке, выполненной в течение 180 мин, жесткость целлюлозы составила 35,6 ед. Каппа. Если же ввести стадию биообработки, то целлюлозу с жесткостью 30,3 ед. Каппа можно получить за 90 мин варки. Кроме того, биообработкой с последующей варкой без использования катализатора можно достичь большей степени проварки, причем избирательность делигнификации при ОСВ биологически обработанной древесины несколько выше.

Таким образом, предварительная биологическая деструкция древесины осины грибами позволяет уменьшить жесткость целлюлозы на 8 ... 9 ед. Каппа (при сохранении выхода) в процессе последующей органосольвентной варки за счет повышения селективности. Культура *T. villosus* увеличивает селективность ОСВ в наибольшей степени и позволяет получать целлюлозу с выходом на 2 % выше контрольного образца при одинаковой жесткости. Установлено, что использование культурального фильтрата с определенной ферментативной активностью более эффективно, чем применение инкубирования древесины непосредственно с грибной культурой. Определяющим фактором при ферментативной обработке является время, необходимое для диффузии фермента в глубь древесной матрицы. Ферментативная обработка позволяет сократить продолжительность водно-этанольной варки для получения целлюлозы с той же степенью делигнификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Александрова Г.П., Медведева С.А., Бабкин В.А., Белик Ю.В. Внеклеточные ферменты лигнинолитических базидиомицетов рода *Trametes* // Химия древесины. - 1994. - № 2. [2]. Буряченков М.И., Заказов А.Н., Бабкин В.А. Исследование кинетики водно-этанольной делигнификации древесины осины в присутствии кислотных катализаторов // Исследования в области химии древесины: Тез. докл. 6-й Межреспубл. семинара. - Рига, 1991. - С. 9. [3]. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Экология, 1991. - 320 с. [4]. Оптимизация процесса биоделигнификации лигноцеллюлозных материалов грибами *Phanerochaete sanguinea* / Г.П. Александрова, С.А. Медведева, Г.К. Балахчи и др. // Химия древесины. - 1989. - № 6. - С. 81-83. [5]. Пат. РФ 93-0194/12 от 14.04.93. Способ получения целлюлозы / Г.П. Александрова, М.И. Буряченков, С.А. Медведева, А.Н. Заказов, И.В. Волчатова, В.А. Бабкин.

Поступила 13 апреля 1995 г.

УДК 676.1.022.1: 668.743.54

*А.В. ВУРАСКО, Е.А. МОЗЫРЕВА, А.Я. АГЕЕВ, В.Г. ХАРЧУК,
С.Ю. МЕНЬШИКОВ, Л.А. ПЕТРОВ*

Уральская государственная лесотехническая академия
Институт органического синтеза УрО РАН

Вураско Алеся Валерьевна родилась в 1965 г., окончила в 1988 г. Уральский лесотехнический институт, младший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН. Имеет 15 печатных трудов в области каталитического окисления органических соединений в процессе натронной варки.



Агеев Аркадий Яковлевич родился в 1936 г., окончил в 1966 г. Уральский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, чл.-кор. Уральского отделения наук о лесе АЕН, заведующий кафедрой химии древесины и технологии ЦБП Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет 150 печатных трудов в области реологии волокнистых суспензий, теории и технологии бумагоподобных материалов.



Меньшиков Сергей Юрьевич родился в 1958 г., окончил в 1980 г. Уральский государственный университет, научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН. Имеет 38 печатных трудов в области каталитического окисления органических соединений.



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАВ ДЛЯ ВВОДА АНТРАХИНОНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ВАРОЧНЫЙ ПРОЦЕСС

Установлено, что использование ПАВ приводит к образованию стабильных суспензий, снижает их вязкость и энергетические затраты при транспортировке.

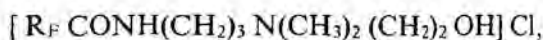
It has been stated that SAS utilization results in forming stable suspended matter, reduces its viscosity and energy consumption when transportation.

Известно, что антрахинон и антрахинонсодержащие продукты (массовая концентрация антрахинона 68,3 ... 95,0 %) находят применение

ние в качестве катализаторов процесса делигнификации древесины. Антрахинонсодержащие катализаторы добавляют или к варочному раствору, или непосредственно высыпают на щепу в варочный котел. Однако из-за плохого смачивания антрахинон всплывает на поверхность щелока, слипается, что приводит к забиванию трубопроводов. При введении каталитических добавок в котел происходит сильное пылеобразование, что не приемлемо с точки зрения гигиены труда и техники безопасности.

Одним из способов, предотвращающих отрицательные последствия смешения антрахинона (АХ) и антрахинонсодержащего катализатора (АХК) со щелоком и щепой, является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ). Их добавка увеличивает гидрофильность АХ и обеспечивает получение однородной суспензии АХ в щелоке. В работе [3] предложена сыпучая, не образующая пыли и диспергируемая в водных средах смесь АХ и одного или нескольких неионогенных ПАВ (концентрация 0,05 ... 5,00 %), в частности замещенных полиглицеролевых эфиров. Смесь не пылит и показывает хорошую текучесть при массовой доле АХ 20 %. Однако в указанной работе реологические характеристики суспензии не приведены. Представляется целесообразным исследовать реологические характеристики суспензий АХ в щелочи со следующими высокоэффективными и доступными ПАВ:

1) N (N, N - диметилтриметиленамин) амид полифторкарбоновой кислоты



где R_F - радикал $\text{C}_3\text{F}_7 \text{ OCF}_2\text{CF}_3$ (ПАВ № 1) или C_8F_{17} (ПАВ № 2);

2) 2 - (ω - гидрооктафторбутил) - 1, 3, 6 - пергидротриазоцин (ПАВ № 3);

3) Алкилимидазолин (ПАВ № 4).

Для получения суспензии навеску АХ или АХК (0,5 г) смешивали с соответствующими ПАВ (массовая доля 1 ... 5 %), заливали 35 мл NaOH (концентрация 21 %) и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Все вышеуказанные ПАВ хорошо смешивались с АХ и АХК и проявляли определенную активность в повышении гидрофильности антрахинонсодержащих продуктов.

Чтобы суспензии были однородными, смесь ингредиентов подвергали ультразвуковому воздействию в течение 3 мин (частота 2,2 кГц). Исследование реологических свойств суспензий проводили с использованием ротационного вискозиметра «Реотест-2» и самопишущего потенциометра КСП-4.

Реологическая характеристика суспензии - это зависимость между градиентом скорости сдвига в потоке суспензии и возникающими касательными напряжениями. Градиент скорости определяли по формуле

$$\gamma = \frac{dv}{dr},$$

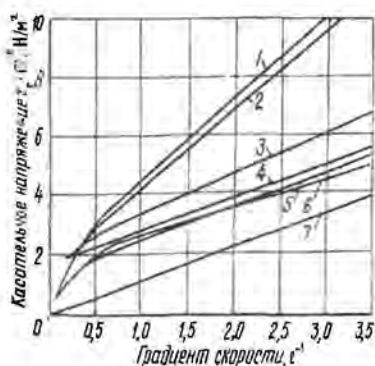
где v - скорость течения в данной точке потока, м/с;

r - координата, направленная перпендикулярно направлению скорости по линии ее наибольшего изменения в потоке, м [1].

Результаты исследования представлены на рисунке.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что суспензии АХ и АХК без ПАВ при малой частоте вращения внутреннего цилиндра нестабильны; касательные напряжения не коррелируют с градиентом сдвига; наблюдаются скачки напряжений. С увеличением частоты вращения касательные напряжения плавно возрастают. Используя ПАВ, можно значительно снизить касательные напряжения в зазоре коаксиальных цилиндров, и даже при малых оборотах внутреннего цилиндра иметь стабильную суспензию, что наглядно представлено на рисунке.

Зависимость касательного напряжения от градиента скорости АХ (1), АХК (2), воды (7) и суспензии АХ с добавками различных ПАВ (3–6): 3 – № 4; 4 – № 3; 5 – № 2; 6 – № 1



Наиболее эффективными оказались ПАВ № 1–3. При их добавке вязкость дисперсной системы максимально приближается к вязкости воды, т. е. к идеальной ньютоновской жидкости.

Для получения более полной информации были проведены исследования суспензий с различным количеством наиболее эффективных ПАВ. Результаты исследований приведены в табл. 1. Из полученных данных видно, что при уменьшении доли ПАВ снижается и эффективность их воздействия на дисперсную систему.

Таблица 1
Зависимость касательного напряжения суспензий АХ и АХК от массовой доли ПАВ

Градиент скорости $\gamma \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1}$	Касательное напряжение $\tau, \cdot 10^{-5}, \text{Н/м}^2$, при массовой доле ПАВ в АХ, %		
	5,0	2,5	1,0
6,596	0,96/0,19	0,96/-	0,86/0,57
19,600	1,44/0,19	1,92/-	1,44/0,96
59,200	2,40/2,88	2,88/-	2,88/2,88
178,400	3,84/3,84	5,76/-	4,80/6,06
314,400	4,90/5,28	9,51/-	7,49/9,61

Примечание. В числителе приведены значения τ , для суспензий с добавкой ПАВ № 1, в знаменателе – № 3.

Существенный интерес представляет сопоставление эффективности воздействия исследуемых ПАВ на дисперсную систему, содержащую как АХ, так и АХК (табл.2). Как видно из приведенных результатов, суспензии, включающие АХ и АХК, обладают одинаковыми реологическими характеристиками.

Таблица 2

Результаты сравнительных испытаний суспензий АХ и АХК с добавкой ПАВ № 1 (массовая доля 5 %)

Градиент скорости $\gamma \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1}$	Касательное напряжение $\tau_r \cdot 10^{-5}, \text{Н/м}^2$	
	АХ	АХК
6,596	0,96	0,95
19,600	1,44	1,43
59,200	2,40	2,40
178,400	3,81	3,35
314,400	4,90	4,81

Таким образом, применение ПАВ приводит к образованию стабильных суспензий АХ и АХК, снижению вязкости и энергетических затрат на их транспортировку по трубопроводам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Бабурин С.В., Киприянов А.И. Реологические основы процессов ЦБП. - М.: Лесн. пром-сть, 1983. - 192 с. [2]. Исследования по физикохимии технических суспензий / Под ред. П.А. Ребиндера - М.: ОНТИ Госхимтехиздат, 1933. - 170 с. [3]. Пат. ДЕ 3905311. 3А 1, ФРГ. Anthraguinon-Tensid Gemische, ihre Herstellung und Verwendung / H. Blank. - Anm. 21.02.89 Off 23.08.90.

Поступила 22 мая 1995 г.

УДК 676.1.022:547.673.1

*И.А. КОЗЛОВ, А.Н. ЗАКАЗОВ, В.А. БАБКИН, Э.Н. ДЕРЯГИНА,
Е.П. ЛЕВАНОВА, Э.Н. СУХОМАЗОВА*

Иркутский институт органической химии СО РАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ПОЛИСУЛЬФИДА НАТРИЯ ПРИ НАТРОННЫХ ВАРКАХ ДРЕВЕСИНЫ

Сопоставлены результаты, полученные при варках целлюлозы с полисульфидом натрия и традиционными натронным, натронным с ДДА способами. Установлено, что константа скорости натронно-полисульфидной варки сосны на стадии остаточной делигнификации выше, чем при натронной и натронной с ДДА.

The results achieved at sodium polysulfide pulping and by traditional soda method as well as DDA soda method have been compared. It has been stated that constant of soda-polysulfide pine pulping rate at the stage of residual delignification is higher than that of soda and DDA soda pulping.

Одним из реальных путей совершенствования технологии производства целлюлозы является применение для варки полисульфидного щелока [2,3]. Получение полисульфидного щелока можно проводить по двум вариантам: добавление элементной серы в белый щелок и окисление сульфатного белого щелока с помощью катализаторов. При этом содержание полисульфида в щелоке составляет 10... 12 %, одновременно образуются побочные сернистые соединения.

Модифицированный полисульфидный способ варки целлюлозы предполагает получать полисульфид натрия (или калия) последовательным растворением гидроокиси натрия (калия) и элементной серы в гидразине. В результате чего достигается максимально возможная конверсия элементной серы в полисульфидную. Полученный высококонцентрированный продукт (жидкость темно-красного цвета) стабилен при хранении в обычных условиях и при варке древесины.

Цель работы – исследовать процесс удаления остаточного лигнина при модифицированной полисульфидной варке целлюлозы.

В экспериментах использовали щепу из древесины сосны и полисульфид (ПС) натрия. Результаты модифицированной полисульфидной варки сопоставляли с результатами натронной и натронной с добавками динатриевой соли 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантрацена (ДДА) варок. Варки проводили в строго сопоставимых условиях в автоклавах вместимостью 200 мл, помещенных в масляную баню с электрообогревом. Циркуляция щелока отсутствовала. Подъем температуры от 80 до 170 °С проводили в течение 100 мин. Гидро модуль 4,5:1,0. Расход ДДА для варок с добавками – 0,1 % от массы абс. сухой древесины. Расход ПС натрия – 0,6 % от массы абс. сухой древесины (по массовой доле серы). Для натронных варок использовали белый щелок с расходом активной щелочи 20 % от массы абс. сухой древесины (в ед. Na_2O). После окончания варок целлюлозу промывали и анализировали по стандартным методикам.

Полисульфид получен следующим образом: 25 г гидроокиси натрия и 20 г элементной серы последовательно растворены в 33 мл гидразингидрата при комнатной температуре.

Так как задача данного исследования – изучить удаление остаточного лигнина из древесины, то нами были рассмотрены кинетические характеристики второй стадии делигнификации.

Как следует из полученных результатов, при всех изученных способах варки кинетика процесса соответствует первому порядку.

Тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс численно равен константе скорости делигнификации и растворения углеводов. Определение этих констант позволяет количественно оценить действие ПС при варке древесины сосны. Значения констант скоростей делигнифи-

Показатели	Значения показателей для натронных варок		
	с добавками		без добавок
	ДДА	ПС	
Константа скорости, мин ⁻¹ : делигнификации	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
растворения полисахаридов	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$
Селективность, отн. ед.	8,4	11,3	7,8

делигнификации и растворения полисахаридов при различных способах варки древесины представлены в таблице.

Как следует из представленных в таблице данных, на втором кинетическом участке скорость удаления остаточного лигнина при натронной варке с ПС в 1,3–1,4 раза выше, чем в остальных варках, и достигает $8,0 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Селективность процесса максимальная. Константы скорости для натронной и натронной с ДДА варок на стадии остаточной делигнификации равны и составляют $(5,6 \dots 5,9) \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, что соответствует данным [1].

Скорость растворения полисахаридов на втором кинетическом участке при различных способах варки остается на одном уровне и равна $(7,0 \dots 7,2) \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹.

Следовательно, с точки зрения ускорения делигнификации, модифицированная полисульфидная варка на стадии остаточной делигнификации более эффективна по сравнению с традиционными способами. Применение предложенного способа варки решает проблему удаления остаточного лигнина без значительного разрушения углеводов. Это позволяет получать целлюлозу, по выходу и степени делигнификации удовлетворяющую современным требованиям.

Выводы

1. Скорость удаления лигнина на конечной стадии в процессе полисульфидной варки целлюлозы увеличивается в 1,3–1,4 раза по сравнению с традиционными варками.

2. Селективность варки древесины сосны на стадии остаточной делигнификации повышается в следующем ряду: натронная – натронная с ДДА – натронная с ПС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Исследование эффективности действия антрахинона при получении натронных целлюлоз глубокой степени делигнификации / Э.И. Гермер, Ю.Г. Бутко, П. Вандельт, В. Суревич // Химия древесины. - 1983. - № 5. - С. 38–42. [2]. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. - М.: Лесн. пром-сть, 1990. - Т.2: Производство сульфатной целлюлозы. - 600 с. [3]. Получение полисульфидной целлюлозы и ее применение в производстве бумаги и картона / И.С. Иванова, Н.С. Зонов, А.В. Килипенко, В.Г. Орехова. - М., 1983. - 52 с. - (Целлюлоза. Бумага. Картон: Обзор информ. / ВНИИТР; Вып. 1.).

УДК 630*86:547.992.3

О. Ф. ГОРБУНОВА, С. А. ВЕРБИЦКАЯ, К. Г. БОГОЛИЦЫН

Архангельский государственный технический университет

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ
АЗОТНОКИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ
НА ПОВЕДЕНИЕ ЛИГНИНА
ПРИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ**

Показано, что этанол в количестве 40 ... 50 % при азотнокислотно-щелочной обработке способствует увеличению выхода целлюлозной массы в случае использования гидроксидов натрия и аммония соответственно на 2 и 10 ... 15 %. Доля остаточного лигнина при изменении концентрации этанола от 0 до 40 ... 50 % варьируется от 1,2 до 4,6 ... 6,5 %.

It has been shown that ethanol in the amount of 40 ... 50 % at nitric acid-alkali treatment contributes to pulp yield increase in case of using sodium and ammonium hydroxides correspondingly by 2 and 10 ... 15 %. The share of residual lignin when changing the concentration of ethanol from 0 to 40 ... 50 % varies from 1,2 to 4,6 ... 6,5 %.

Лигнины, как выделенные, так и находящиеся в древесине, при взаимодействии с азотной кислотой приобретают способность растворяться в органических растворителях и щелочах. Обработка древесины разбавленными растворами азотной кислоты при температуре 80...90 °С (I стадия) приводит к частичному растворению лигнина в кислом растворе. После обработки древесины водным раствором щелочи при температуре 80 °С (II стадия) лигнин переходит в раствор и получается светлая целлюлозная масса [3, 6, 8].

Цель данной работы – установить влияние продолжительности азотнокислотной обработки в водной и водно-этанольной средах на растворение лигнина и выход целлюлозы из древесины разных пород при использовании гидроксидов натрия и аммония в условиях двухстадийной делигнификации.

Методика экспериментов

Варки древесины проведены на установке, состоящей из круглодонной колбы с обратным холодильником, термометром и трубкой с краном на конце, погруженных в варочный раствор; циркуляционного перистальтического насоса 372С; двух поглотителей Дрекселя (с водным раствором гидроксида натрия и 6 %-м пероксидом водорода), последовательно присоединенных к насосу ; водяной бани.

Делигнификацию проводили по двум схемам. По первой схеме воздушно-сухую древесину пропитывали азотной кислотой при температуре $t = 60$ °С и варили ее в том же растворе при $t = 90 \dots 95$ °С ; отделяли кислый раствор и обрабатывали оставшуюся древесную массу

гидроксидом натрия или аммония (концентрация растворов 3 ... 5 %, жидкостный модуль $M = 5$) при $t = 80 \dots 85$ °С. По второй схеме использовали пропитку щепы водным или водно-этанольным раствором в течение 16 ... 18 ч при комнатной температуре. После отделения пропиточного раствора добавляли раствор азотной кислоты в количестве 35 ... 40 % от исходной древесины ($M = 5$). Продолжали пропитку при $t = 60$ °С в течение 1 ... 2 ч. Кислый раствор удаляли, щепу заливали соответствующим количеством дистиллированной воды или водно-этанольного раствора без кислоты и обрабатывали 2 ч при $t = 90 \dots 95$ °С. После отделения кислого раствора добавляли гидроксид натрия или аммония (концентрация 3 ... 5 %) в воде или водно-этанольном растворе при $t = 80 \dots 85$ °С в течение 1,0 ... 1,5 ч. По окончании обработки массу отделяли на фильтре от щелочного раствора, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, отжимали и высушивали на воздухе. Содержание лигнина в массе определяли сернокислотным методом по Комарову [9], растворенный лигнин и углеводы – по методике [6]. Опилки перед варкой пропитывали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем нагревали указанное время в азотнокислотном растворе концентрацией 7,5 % и обрабатывали (продолжительность 1 ч) гидроксидом аммония (концентрация 3 ... 5 %) или натрия (2 %) при $M = 5$.

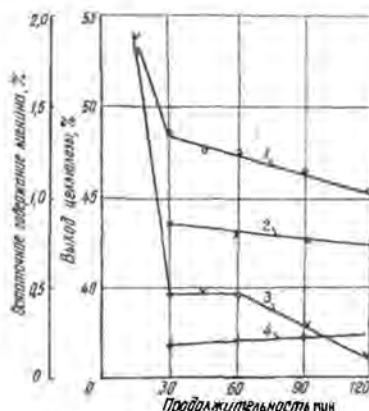
Лигнины I + II стадий получены осаждением щелочных отработанных растворов кислым маточным отработанным раствором с добавлением в некоторых случаях пропиточного раствора, если он отделялся. Лигнины II стадии выделены при осаждении соответствующих щелоков 2 н. HCl, лигнины I стадии – при охлаждении маточных растворов I стадии.

Функциональные группы лигнинов определены по методике [5], из них метоксильные – с использованием азота для отдувки метилиодида и аскарита в целях его очистки от иодистого водорода и иода (наша модификация). Полярнографические исследования выполнены на полярнографе ПУ-1 в трехэлектродном переменноточковом режиме с принудительным отрывом ртутных капель. Индикаторным электродом служила ртутная капля (время жизни 6 с, время задержки 1,1 с), электродом сравнения – хлорсеребряный электрод. В качестве фона использовали 0,05 н. раствор гидроксида лития. Цианид-ионы определены по методике [1].

Обсуждение результатов

Результаты исследования влияния продолжительности обработки березовых опилок азотной кислотой концентрацией 7,5 % на I стадии и гидроксидом натрия или аммония на II стадии представлены на рис.1. Как видно из полученных графиков, 30-минутная обработка азотной кислотой и гидроксидом аммония дает выход целлюлозы на 5 % больше, чем при использовании гидроксида натрия. Содержание остаточного лигнина в массе при этом несколько выше для NH_4OH (0,91 % от древесины), чем для NaOH (0,40 %). Для достижения таких же показателей с NH_4OH потребовалась обработка с

Рис. 1. Влияние продолжительности обработки с азотной кислотой и вида гидроксида на выход целлюлозы (1, 2) и содержание остаточного лигнина (3, 4) при делигнификации березовых опилок. 1, 3 – NH_4OH ; 2, 4 – NaOH



азотной кислотой на I стадии в течение 90 мин. Выход целлюлозы повышался только на 3,0 % по сравнению с NaOH .

При использовании щепы стандартных размеров (2,5 x 2,0 см² при толщине 3 ... 4 мм) для получения целлюлозного материала необходимо проводить предварительную пропитку при $t = 20 \dots 60$ °С в течение 2,0 ... 2,5 ч, а затем – варку при $t = 90 \dots 95$ °С. При этом почти всегда часть целлюлозного материала оставалась в виде непровара, повторная обработка которого кислотой и щелочью давала целлюлозу с выходом 68 ... 70 %.

Выход целлюлозы (при использовании NH_4OH) составлял для ели и березы 45 ... 47 % от древесины. Однако, если выход непровара для березы не превышал 2,20 %, то для ели он составлял 4,18 ... 9,20 % (табл. 1). Содержание остаточного лигнина в массах от варки березовой щепы ниже (0,20 ... 0,50 %), чем еловой. Для ели существует возможность повышения выхода целлюлозной массы на 3 ... 5 % за счет повторных обработок непровара. Выход целлюлозы из осиновой щепы по сравнению с березовой в сопоставимых условиях на 3 % выше.

Использование схемы, включающей насыщение древесной щепы водой перед обработкой азотной кислотой, проведение азотнокислотной обработки (пропитки) при $t = 60$ °С, замену кислого раствора водой, обработку при $t = 90 \dots 95$ °С с остаточной кислотой, поглощенной древесиной, давало увеличение выхода еще на 1,2 ... 2,3 % (обработки 6 и 8 в табл. 1). Содержание остаточного лигнина при этом возрастало до 2,05 %.

Следует отметить, что в сопоставимых условиях делигнификации (даже при более низкой концентрации азотной кислоты на I стадии, но при использовании на II стадии гидроксида натрия) была получена более светлая целлюлозная масса, но с меньшим на 2,0 % выходом, чем с гидроксидом аммония. Применение вышеуказанной схемы обработки азотной кислотой позволило снизить концентрацию цианид-иона в 3 – 4 раза по сравнению с варками, проведенными в предыдущих исследованиях [1, 4]. Это можно объяснить как частичным удалением низкомолекулярных фенольных веществ с водным раствором, используемым для насыщения древесины, так и более низкой температурой обработки при применении растворов азотной кислоты большей концентрации.

Таблица 1

**Влияние условий азотнокислотно-щелочной обработки на делигнификацию еловой,
березовой и осиновой щепы**

Поряд- ковый номер обра- ботки	Порода древесины	Условия обработки на I стадии	Выход целлюлозного остатка			Содержание остаточ- ного лигнина	
			Целлюлозная масса (факти- ческий / возмож- ный)	Непровар	Общий	в целлю- лозной массе	суммарное
1	Ель	$C_1 = 50,0; T_0 = 2,0$ $T_1 = 0,0; T_2 = 2,0$	45,60/51,85	9,20	54,80	1,340	3,180
2	Ель	$C_1 = 51,5; T_0 = 2,0$ $T_1 = 1,0; T_2 = 2,5$	46,94/50,20	4,80	51,74	0,920	1,880
3	Береза	$C_1 = 37,3; T_0 = 1,0$ $T_1 = 1,0; T_2 = 2,5$	47,05/47,90	1,20	48,25	0,500	0,710
4	Береза	$C_1 = 45,8; T_0 = 2,0$ $T_1 = 0,0; T_2 = 3,0$	45,27/46,75	2,18	47,50	0,200	0,600
5	Береза	$C_1 = 51,8; T_0 = 2,0$ $T_1 = 0,0; T_2 = 2,0$	45,04/45,04	0,00	45,04	0,200	0,200
6	Осина	$C_1 = 51,7; T_0 = 2,0$ $T_1 = 1,0; T_2 = 2,0$	48,55/49,50	2,00	50,55	0,007	0,470
7	Осина	$C_1 = 77,1; T_0 = 2,0$ $T_1 = 1,0; (слив \text{HNO}_3,добавка эквивалентно-го количества \text{H}_2\text{O});T_2 = 2,0; C_2 = 38,8$	49,70/51,23	2,25	51,95	0,350	0,800
8	Осина	$C_1 = 54,7; T_0 = 1,5;$ $T_1 = 1,0; (далее пункт 7);$ $T_2 = 2,0; C_2 = 19,3$	51,28/53,35	4,55	53,83	1,160	2,050

Примечания. 1. C_1 и C_2 – содержание HNO_3 при загрузке и после пропитки, % от древесины; T_0, T_1 и T_2 – продолжительность пропитки при температуре 20, 60 и 90 °C (варка), ч. 2. При обработке 4 загружено 200, в остальных – 20 г щепы в расчете на абс. сухую. 3. В обработках 1 – 7 использована возд.-сухая щепа, в 8 – пропитанная водой в течение 16...18 ч, вода слита, добавлено эквивалентное количество HNO_3 необходимой концентрации. 4. На II стадии использован NH_4OH , кроме обработки 4. 5. Жидкостный модуль всех обработок 5.

Таблица 2

Влияние концентрации этанола и вида гидроксида на делигнификацию осиновой щепы

Объемная концентрация этанола, %	NaOH					NH ₄ OH					Увеличение выхода при использовании NH ₄ OH по сравнению с NaOH
	Выход целлюлозного остатка			Содержание остаточного лигнина		Выход целлюлозного остатка			Содержание остаточного лигнина		
	Целлюлозная масса	Непровар	Общий	в целлюлозной массе	суммарное	Целлюлозная масса	Непровар	Общий	в целлюлозной массе	суммарное	
% от исходной древесины											
0	49,25	0,84	50,10	0,34	0,50	53,30	4,55	57,83	1,16	2,09	5,12
	49,82					56,40					6,58
5	49,72	1,68	51,40	0,83	1,17	-	-	-	-	-	-
	50,86					-					-
10	47,34	2,61	49,95	0,83	1,36	52,15	7,10	59,25	2,75	4,20	4,81
	49,11					57,00					7,87
20	48,50	3,35	51,85	0,70	1,36	-	-	-	-	-	-
	50,78					-					-
30	51,50	1,40	52,90	0,39	0,67	-	-	-	-	-	-
	52,44					-					-
40	50,50	1,31	52,97	0,40	0,67	60,93	5,98	66,91	3,38	4,60	10,43
	52,20					65,00					12,03
50	51,82	2,55	55,40	0,91	1,43	66,90	4,48	71,40	5,59	6,50	15,09
	54,20					69,95					15,75

Примечание. На обработку загружено по 10 г щепы в расчете на абс. сухую древесину. В числителе приведены фактические значения, в знаменателе – возможные.

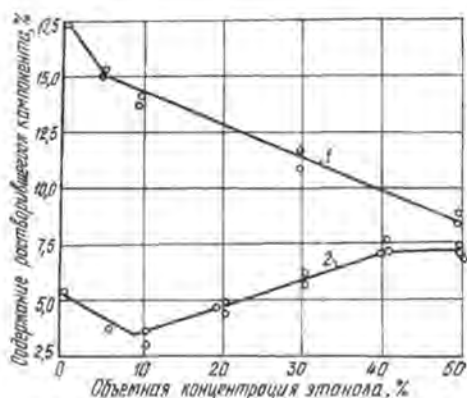


Рис. 2. Влияние концентрации этанола на растворение углеводов (1) и лигнина (2) в азотнокислотном растворе при обработке осинового щепы (I стадия)

При исследовании влияния водно-этанольной среды использовали условия, благоприятные для растворения лигнина в водной среде: щепу насыщали водой при водной варке или водно-этанольным раствором при водно-этанольной варке.

Объемную концентрацию спирта в растворах азотной кислоты варьировали от 0 до 5 ... 50 %. Влияние концентрации этанола на растворение лигнина и углеводов в азотнокислотном растворе представлено на рис. 2. Из полученных данных следует, что количество растворившегося в данных условиях лигнина колеблется от 5,5 (0,0 % спирта) до 6,5 ... 7,8 % (40 ... 50 % спирта), а количество растворившихся углеводов снижается от 17,6 (0,0 % спирта) до 8,5 ... 9,0 % (50 % спирта), что, по-видимому, можно объяснить свойствами спирта как органического растворителя. После II стадии обработки (10...20 % спирта) выход целлюлозной массы снижается до 47,3 ... 48,5 %. Увеличение концентрации спирта до 30 ... 50 % приводит к возрастанию выхода целлюлозной массы до 50,5 ... 51,8 % при некотором увеличении выхода непровара (3,35 %, табл. 2). Применение гидроксида аммония в водно-этанольной среде при концентрации этанола 40 ... 50 % дает увеличение выхода целлюлозной массы на 10 ... 15 % по сравнению с гидроксидом натрия, в то время как в водной среде в тех же условиях увеличение составляет 4,0 %. При невысокой концентрации спирта (0 ... 10 %) увеличение выхода целлюлозной массы с гидроксидом аммония не превышает 4,0 ... 4,8 %, значительно повышается выход непровара (6,00 ... 7,00 %). Получаемая целлюлозная масса имела более темный цвет и высокое содержание лигнина (4,6 ... 6,5 % от древесины), особенно при концентрации этанола 40 ... 50 %.

С увеличением концентрации этанола при азотнокислотной обработке в водно-этанольной среде определяемое количество цианид-иона снижалось от 0,12 ... 0,15 (концентрация спирта 10 %) до 0,05 % (40...50 %). В водной среде этот показатель равен 0,32 ... 0,37 %. Такую разницу можно объяснить вторичными реакциями синильной кислоты или цианид-иона с карбонилсодержащими продуктами окисления этилового спирта, об образовании которых свидетельствовало потемнение щелочного поглотительного раствора, используемого для отделения летучих продуктов, и присутствие на полярограммах волн, кото-

ые могли быть ответственными за восстановление альдегидов (-1,40 ... -1,65 В) [7].

Функциональный состав лигнинов, полученных из древесины, после обработки 7 ... 10 %-й азотной кислотой и гидроксидом натрия или аммония, представлен в табл. 3, из данных которой следует, что в условиях делигнификации древесины, даже при повышенной температуре (80 ... 95 °С), лигнин деметилируется и окисляется в меньшей степени, чем предварительно выделенные лигнины после их обработки при комнатной температуре 30 ... 40 %-й азотной кислотой [2]. Из данных табл. 3 также следует, что лигнины хвойной древесины подвергаются деметилированию в меньшей степени, чем лиственные, исходя из первоначально более высокого содержания в них метоксильных групп.

Таблица 3

Химический состав лигнинов после азотнокислотно-щелочных обработок

Порода древесины	Объемная концентрация этанола, %	Содержание функциональных групп, %				Гидроксид на II стадии	Стадия	Примечание
		ОСН ₃	СООН	С-О	ОН _{фен}			
Осина	0	9,80	2,70	3,32	1,65	NH ₄ OH	I+II	Обработка с заменой кислоты водой
»	0	6,80	3,02	3,85	2,32	»	I+II	Без замены кислоты
»	0	7,50	7,40	6,93	2,00	-	I	»
»	0	5,60	4,70	3,80	0,90	NaOH	II	»
Береза	0	6,40	..	4,90	...	NH ₄ OH	I+II	»
»	0	8,30	-	I	»
»	0	8,70	3,84	3,30	1,24	NH ₄ OH	II	»
Ель	0	7,90	3,50	4,00	2,35	»	I+II	»
»	0	7,50	-	I	»
»	0	9,20	4,60	2,80	1,60	NH ₄ OH	II	»
Осина	0	12,32	4,60	3,00	1,30	NaOH	II	Насыщение с заменой кислоты
»	5	13,20	3,60	...	1,25	»	II	»
»	20	14,00	3,32	3,04	1,38	»	II	»
»	30	13,62	3,55	3,66	1,55	»	II	»
»	40	13,32	4,05	3,08	1,55	»	II	»
»	50	14,98	3,73	3,37	1,38	»	II	»
»	50	11,70	2,76	...	1,31	NH ₄ OH	II	»
»	0...50	11,43	7,20	5,32	2,10	-	I	
»	50*	11,45	7,35	...	1,12	-	I	Без замены кислоты
»	50*	9,91	3,84	4,86	1,16	NH ₄ OH	II	»
»	50*	10,15	4,95	4,62	1,30	NaOH	II	»
»	50	11,10	4,65	4,08	1,12	»	II	»

* После I стадии масса высушена.

В присутствии этанола (концентрация 5 ... 50 %) лигнины, выделенные из щелочных растворов на II стадии, имели больше метоксильных групп (13,30 ... 14,98 %) по сравнению с варкой в водной среде (12,30 %), а содержание СО- и СООН-групп соответствовало условиям обработки (табл. 3). Более низкое содержание метоксильных (три последних образца, табл. 3) и более высокое карбонильных и кетоксильных групп имели образцы лигнина без предварительной бромной кислотной пропитки и обработки при высоких концентрациях азотной кислоты и температуре 90 ... 95 °С в водно-этанольной среде (табл. 4), т. е. без замены после пропитки при $t = 60$ °С азотнокислотного раствора чистым растворителем (50 %-й водно-этанольный раствор).

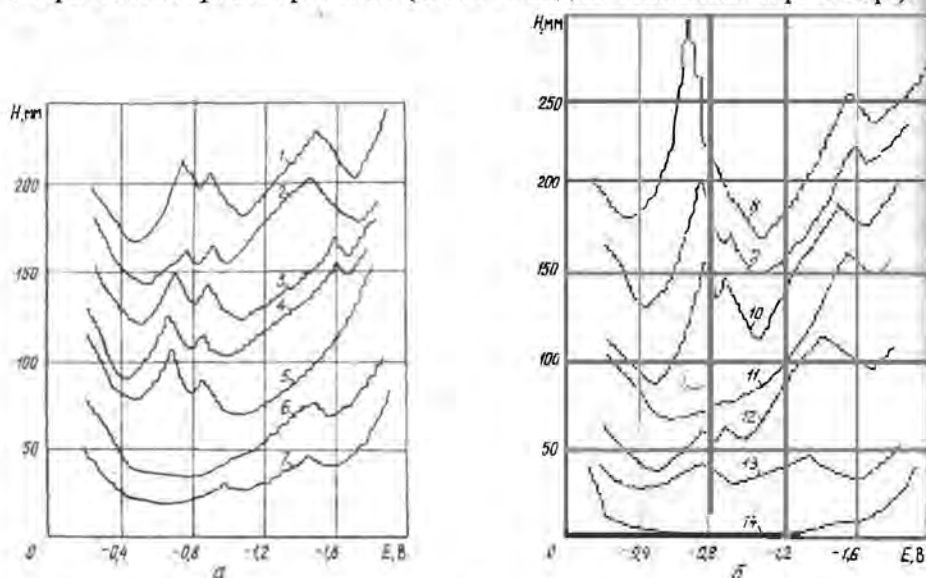


Рис. 3. Полярограммы (фон – 0,05 М гидроксид лития (14)) маточных (1 - 3, 6, 7) и пропиточных (4, 5) растворов (а) и выделенных лигнинов (8 - 14) (б) после обработки осинового щепы азотной кислотной на I стадии (3 - 5, 8 - 10) и гидроксидом на II стадии (1, 2, 6, 7, 11 - 13) при концентрации лигнина в ячейке 0,04 (3 - 5); 0,10 (2, 6, 7); 0,15 (8); 0,16 (1) 0,30 мг/мл (9 - 14) и концентрации этанола в растворе 0 (1, 8, 13) 10 (3, 5, 7); 30 (4, 6); 40 (2); 50 (9, 11, 12); 0...50 (10): 1, 2, 12 - NH_4OH ; 6, 7, 11, 13 - NaOH ; 3 - температура 90 °С; 4, 5 - 60 °С

Ранее проведенные исследования пронитрованных лигнинов после азотнокислотной варки [4] и модельных соединений [7] показали, что нитрогруппы ароматических соединений имеют характерные полярографические волны в области $-0,6 \dots -0,9$ В. Лигнины, полученные как из азотнокислотных растворов после I стадии обработки, так и из щелочных растворов после II стадии с гидроксидами натрия или аммония при использовании водной среды, дают волны заметной величины в этой области. Полярограммы лигнинов из щелоков II стадии после обработки в водно-этанольной среде почти не имеют волн в указанной области (рис. 3, а, кривые 5 - 7, 11), что указывает на отсутствие нитрогрупп в лигнинах II стадии. В то же время лигнины I стадии дают соответствующие волны в этой области.

Таблица 4

Результаты азотнокислотно-щелочной делигнификации осинового щепы с промежуточным выделением целлюлозной массы после I стадии в водно-этанольной среде (концентрация этанола 50 %)

Порядковый номер обработки	Выход целлюлозной массы, % от древесины		Содержание остаточного лигнина** в целлюлозной массе		Выход целлюлозного остатка		Содержание растворенных компонентов***				Примечание
							Углероды	Лигнин		Всего	
	I	II	I	II							
1	79,09*	54,66	5,15 4,02	1,14 0,62	56,78	3,13	20,00	12,14	8,10	20,24	Обработка водным NaOH
2	74,65*	48,52	5,21 4,36	0,62 0,13	50,30	2,61	15,60	11,31	8,28	19,59	Обработка водно-этанольным NaOH (концентрация этанола 50 %)
3	...	47,86	...	0,37 0,18	50,32	3,64	16,00	8,71	12,32	21,32	Обработка водным NaOH

* После I стадии целлюлозная масса промыта и высушена.

** Определено в процентах от целлюлозной массы (числитель) и от древесины (знаменатель).

*** Определено суммированием данных для маточных растворов, спиртовой и водной промывок.

Наиболее вероятно, что в присутствии спирта нитруется лигнин, предварительно перешедший в азотнокислотный раствор, а оставшийся в древесной массе и более высокомолекулярный лигнин, в дальнейшем переходящий в щелочной раствор, в основном подвергается гидролизу и окислению, в меньшей степени – деметилированию и нитрованию. По-видимому, водно-этанольная сольватная оболочка, образующаяся при пропитке древесины, затрудняет проникновение нитрующего агента к структурным элементам лигнина.

Выводы

1. На степень растворения лигнина в процессе азотнокислотно-щелочных обработок при получении целлюлозного материала большое влияние оказывает состояние древесины (воздушно-сухая щепка или насыщенная водой) и температура обработки при более высокой концентрации кислоты.

2. Присутствие этанола (объемная концентрация 40 ... 50 %) в растворах при использовании во II стадии гидроксидов натрия и аммония дает соответственно увеличение выхода на 2,0 и 10,0...15,0 %; при концентрации этанола 0,0...10 % выход возрастает на 4,0...4,8 %. При использовании гидроксида аммония содержание остаточного лигнина в целлюлозной массе увеличивается с 1,16 (водная среда) до 4,60 ... 6,50 % (водно-этанольная среда, 40 ... 50 % этанола).

3. Лигнины, перешедшие в кислые и щелочные растворы, содержат нитрогруппы, значительно окислены и деметилированы, причем лигнины лиственной древесины деметилированы в большей степени. Лигнины, экстрагируемые щелочным раствором, после обработок азотной кислотой в водно-этанольной среде деметилированы и пронитрованы меньше, чем лигнины, полученные после обработок в водной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горбунова О.Ф., Асютченко Л.В., Богомолов Б.Д. Полярографическое определение цианид-ионов // Лесн. журн. - 1992. - № 6. - С. 80 - 84. - (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Горбунова О.Ф., Боголицына Г.М., Коробова Е.Н. Исследование нитролигнинов // Лесн. журн. - 1990. - № 6. - С. 99-103. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Горбунова О.Ф., Боголицына Г.М., Кочергина Г.Г. О делигнификации с азотной кислотой // Лесн. журн. - 1991. - № 3. - С. 89-95. - (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Горбунова О.Ф., Вербицкая С.А., Герасимова Л.В. Исследование образования цианид-ионов на модельных соединениях в условиях азотнокислотной делигнификации древесины // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 179-184. - (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Телышева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. - Рига: Зинатне, 1975. - 173 с. [6]. Исследование лигноуглеводного состава щелоков при азотнокислотно-аммиачных обработках древесины/ О.Ф. Горбунова, В.А. Пивоварова, В.П. Чертовская, С.А. Вербицкая // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 137-142. - (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. Исследование образования вторичных продуктов при концентрировании азотнокислотных щелоков/ О.Ф. Горбунова, В.П. Чертовская, В.А. Пивоварова и др. // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 142-147. - (Изв. высш. учеб. заведений).

[9]. Лигнины (структура, свойства, реакции) / Под ред. В.В. Сарканена, К.Х. Людвиг; Пер. с англ. - М.: Лесн. пром-сть, 1975. - 698 с. [9]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы/ А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1965. - 411 с.

Поступила 24 января 1996 г.

УДК 676.16.024.6

А.В. БЫВШЕВ, А.К. ВЕРЕТНОВ

Красноярская государственная технологическая академия

Бывшев Анатолий Викторович родился в 1933 г., окончил в 1958 г. Красноярский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии ЦБП Красноярской государственной технологической академии, Заслуженный изобретатель РФ. Имеет более 120 печатных трудов в области диспергирования волокнистых материалов растительного и минерального происхождения, создания новых размалывающих аппаратов и способов получения полуфабрикатов.



Веретнов Анатолий Константинович родился в 1942 г., окончил в 1965 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры ЦБП. Имеет более 30 печатных трудов в области диспергирования волокнистых материалов.



РАЗМОЛ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРОФИЛИРОВАННОЙ ГАРНИТУРЕ

Для улучшения размалывающей способности ножевой гарнитуры предложено использовать ножны специального профиля с узкими прорезями, препятствующими скольжению волокнистой массы.

It has been suggested that the specially-profiled narrow-slotted knives preventing pulp slipping should be used to improve the beating capacity of a knife tackle.

Для повышения прочностных свойств бумаги необходимо в процессе размола целлюлозных материалов проводить глубокую фибрилляцию волокон без значительного сокращения их длины. Существующие ножевые машины плохо приспособлены для такой обработки, поскольку при работе в энергетически оптимальных режимах они сильно укорачивают волокно. Происходит это из-за недостаточного использования гидродинамических воздействий, способных фибриллировать стенки волокон без их резания.

Реологические исследования [4] показывают, что водно-волоконистые суспензии имеют флокулярное строение и при концентрациях выше 0,2 ... 0,4 % их можно отнести к вязко-пластичным системам, текучесть которых определяется предельным напряжением сдвига и величиной пластической вязкости из уравнения Бингама:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} + \theta,$$

где τ – касательное напряжение сдвига;

η – пластическая вязкость;

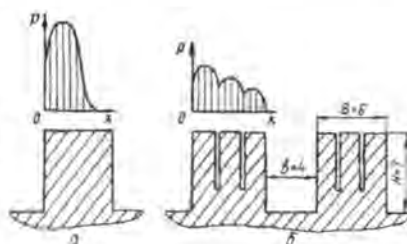
$\dot{\gamma}$ – градиент скорости;

θ – предельное напряжение сдвига.

При защемлении флокена между скрещивающимися ножами в узкой зоне (ширина 2 ... 3 мм) [5], примыкающей к предельной кромке, возникают нормальные и касательные напряжения. Нормальные напряжения воздействуют локально на участки соприкосновения волокон в сжатом флокулярном каркасе, что приводит к их дроблению и разрыву. Касательные напряжения сил вязкостного трения возникают при слоистой вязко-пластичной деформации сдвига волокнистой массы, что вызывает внешнюю и внутреннюю фибрилляцию, увеличивающую прочность бумажного листа. На обычной ножевой гарнитуре преобладают нормальные напряжения, укорачивающие волокно, а зона размола, в которой проявляются гидродинамические воздействия касательных напряжений, занимает только часть ножа, где волокна удерживаются передней кромкой, в то время как остальная поверхность ножа остается практически незагруженной, вследствие пристенного скольжения массы (рис. 1, а).

Средством усиления гидродинамических воздействий является специальный профиль рабочей поверхности ножа, обеспечивающий ликвидацию пристенного скольжения. Нож приобретает способность удерживать волокнистую массу при нанесении на его поверхность узких продольных прорезей шириной 0,3 ... 0,8 мм [1-3]. Введение в зону размола прорезей, препятствующих пристенному скольжению, стабилизирует слоистое течение вязко-пластичной волокнистой массы по всему объему межножевого пространства, что изменяет соотношение между режущими и фибриллирующими воздействиями в

Рис. 1. Распределение нагрузки P на ножах плоской (a) и профилированной (b) гарнитуры (B и H – ширина и высота ножа; b – ширина ячейки)



пользу последних. Расширение зоны размла при использовании прорезей позволяет равномернее распределить нагрузку по ширине ножа (рис. 1, б) и вести размол в более мягких условиях при меньшем сжатии флокена и сниженном расходе энергии. Касательные напряжения, которые возникают при слоистом течении, принимающем форму пластической деформации, расщепляют волокна в продольном направлении, делая их гибкими и пластичными, что обеспечивает при отливе получение плотного и прочного бумажного листа.

Исследование размалывающей способности профилированной гарнитуры проводили на стендовой установке (рис. 2) при периодическом размле сульфатной беленой хвойной (ХБ-3) и лиственной (ЛБ-0) целлюлозы в лабораторной мельнице с диаметром дисков 200 мм. Масса в мельницу 1 поступала самотеком из бака-питателя 4 и после ножевого воздействия возвращалась в его верхнюю часть. Пропускную способность мельницы поддерживали постоянной с помощью крана 2 и контролировали расходомером 3. Рабочий зазор между ножами устанавливали при перемещении диска статора винтовым присадочным устройством 5 и фиксировали с точностью $\pm 0,05$ мм. Каждый вид целлюлозы размалывали сначала на гарнитуре с обычными плоскими ножами, а затем на гарнитуре с профилированной рабочей поверхностью. Принятый профиль ножей (см. рис. 1, б) соответствовал размерным параметрам профилированной гарнитуры ПГ-1, спроектированной для промышленных мельниц МД-31 и предназначенной для массового размла лиственной и хвойной целлюлозы.

Размеры ячеек и ножей гарнитуры определяются размерами флокенов и длиной волокна. Так, размеры ячейки регламентируются условиями беспрепятственного прохождения массы от центра диска к его периферии. Свободное прохождение массы в ячейке будет иметь место при следующем условии:

$$l_{\phi} \leq b,$$

где l_{ϕ} – размер флокена;

b – ширина ячейки профилированной гарнитуры.

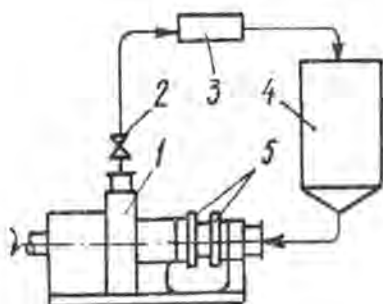


Рис. 2. Схема установки: 1 – дисковая мельница; 2 – кран; 3 – расходомер; 4 – бак; 5 – винтовое присадочное устройство

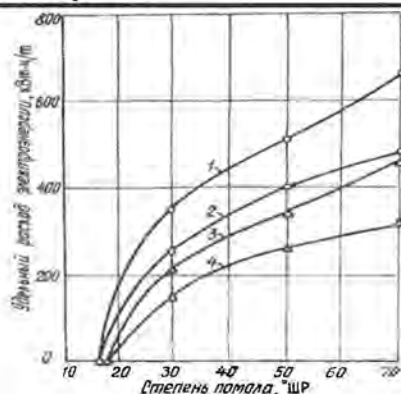


Рис. 3. Удельный расход электроэнергии при размоле сульфатной целлюлозы на профилированной (2, 4) и обычной (1, 3) гарнитурах: 1, 2 – хвойная ХБ-3; 3, 4 – лиственная ЛБ-0

Ширина зоны размола b_p [5] соизмерима со средней длиной целлюлозного волокна l_b : $b_p \approx l_b \approx 2 \dots 3$ мм. За пределами зоны размола волокнистая масса скользит вдоль поверхности ножа, не испытывая сдвиговых воздействий, а силы трения между стенкой металлического ножа и массой недостаточны для расщепления волокна. Поэтому ширину ножей B обычной гарнитуры дисковых мельниц принимают не более $3 \dots 4$ мм [5], т. е. $B \leq (1,0 \dots 1,3) b_p$.

Для профилированного ножа, разделенного двумя прорезями шириной 0,5 мм на три зоны, размер участка увеличивается до $B \approx 3 b_p$. Много энергии расходуется ножевой гарнитурой на перемещение флокулярных элементов волокнистой массы в ячейках вдоль стенок ножей и при переходах флоконов из ячеек ротора в статор и обратно. Это движение имеет сходство с турбулентным в однородных жидкостях и так же, как оно, рассеивает много энергии. Турбулизация в ячейках усиливается при увеличении высоты ножа H . Для предотвращения больших потерь на турбулизацию H не должна превышать двойной размер флокена: $H < 2 l_\phi$. Исходя из реологических свойств волокнистых суспензий и размеров флоконов (для исследуемой целлюлозы $l_\phi = 3,0 \dots 4,5$ мм) принимаем $b = 4$ мм, $H = 7$ мм, $B = 6$ мм.

Для возможности сравнения размалывающей способности плоской (обычной) и профилированной гарнитур выдерживали постоянными концентрацию и температуру массы, скорость вращения ротора, объемную производительность и график размола в виде функциональной зависимости степени помола (СП) от времени: $СП = f(t)$. В качестве переменных факторов были следующие: потребляемая мощность, зазор между ножами и прочностные показатели отливок. Хвойную целлюлозу размалывали при концентрации $C = 2$ %, лиственную – при $C = 3$ %. При степени помола 30, 50 и 70 °ШР отбирали пробы массы для изготовления отливок. Размалывающую способность плоской и профилированной гарнитуры определяли по энергоёмкости процесса и прочности отливок.

При одном и том же времени обработки волокон процесс размола на профилированной гарнитуре проходит при большей величине зазора между дисками, а следовательно, и меньшей потребляемой мощности по сравнению с обычной гарнитурой. Расщепляющее воздействие на профилированных ножах достигается при меньшей степени сжатия волокна и более равномерном распределении нагрузки по ширине ножа. Результаты, представленные на рис. 3 и в таблице, показывают, что профилированные ножи снижают удельный расход электроэнергии на размол целлюлозы и увеличивают прочность отливок. Сокращение расхода электроэнергии на размол хвойной целлюлозы на профилированной гарнитуре при СП = 30; 50; 70 °ШР соответственно составило 26; 21; 30 %, на размол лиственной – 26; 20; 33 %.

Прочностные показатели отливок целлюлозы при размоле на обычной (числитель) и профилированной (знаменатель) гарнитурах.

Целлюлоза	Сопротивление				Плотность листа, г/см ³
	разрыву, км	излому, ч.д.п.	продавливанию, МПа	раздиранию, Н	
ХБ-3					
30 °ШР	6,75	650	0,307	1,01	0,550
	7,25	745	0,342	1,21	0,541
50 °ШР	9,21	1195	0,432	0,75	0,575
	9,95	1590	0,475	0,932	0,593
70 °ШР	9,31	970	0,446	0,65	0,580
	10,93	1740	0,510	0,79	0,610
ЛБ-0:					
30 °ШР	3,75	12	0,190	0,49	0,560
	4,35	31	0,212	0,70	0,575
50 °ШР	5,95	67	0,250	0,31	0,585
	6,84	175	0,285	0,52	0,614
70 °ШР	6,08	265	0,291	0,20	0,585
	8,61	432	0,332	0,36	0,625

Сопротивление разрыву, излому, продавливанию, раздиранию и плотность листа отливок целлюлозы, размолотой на профилированной гарнитуре, соответственно увеличиваются в зависимости от степени помола на 10 ... 26; 40 ... 80; 10 ... 15; 15 ... 20 и 10 ... 15 %, что свидетельствует о значительно меньшем укорачивании волокон и большей их пластификации по сравнению с обычной гарнитурой.

Технологическая и энергетическая эффективность профилированной гарнитуры объясняется усилением фибриллирующих воздействий касательных напряжений пластического сдвига при расширении зоны размола на всю ножевую поверхность. Это дает возможность снизить степень сжатия массы между ножами, сократить энергозатраты, уменьшить рубящий эффект и увеличить срок службы гарнитуры.

Профилированная гарнитура в разное время успешно прошла производственные испытания на Красноярском ЦБК, Братском ЛПК. По сравнению с серийной гарнитурой R-1000.001 на профилированной удельный расход энергии снизился на 20 ... 25 %, прочностные показа-

тели бумаги и срок службы гарнитуры соответственно увеличились на 15 ... 20 и 30 %.

Нанесение канавок на поверхность ножей осуществлено на копировально-прошивочном станке 4Г721М. Электрофизическая прошивка прорезей увеличивает стоимость гарнитуры на 8 ... 10 %, что окупается в процессе эксплуатации. Для профилирования ножей гарнитуры можно использовать и другие методы электрофизической и электрохимической обработок высокопрочных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 408973 СССР, МКИ³ Д 21 Д 1/ 30. Размольная металлическая гарнитура / А.В. Бывшев, А.К. Веретнов (СССР). - № 1791025 / 29-33; Заявлено 1.06.72; Опубл. 30.11.73, Бюл. № 48 // Открытия. Изобретения. - 1973. - № 48. - С. 72. [2]. А.с. 1680847 СССР, МКИ³ Д21Д 1/ 30. Размольная металлическая гарнитура / А.В. Бывшев, А.К. Веретнов, Е.Е. Савицкий (СССР). - № 4668626 / 12; Заявлено 28.03.89; Опубл. 30.09.91, Бюл. № 36// Открытия. Изобретения. - 1991. - № 36. - С. 72. [3]. Бывшев А.В., Савицкий Е.Е. Механическое диспергирование волокнистых материалов. - Красноярск: Изд-во госуниверситета, 1992. - 210 с. [4]. Веретнов А.К., Бывшев А.В. Термоструктурные изменения целлюлозных волокон и их влияние на реологические свойства суспензий целлюлозы // Лесн. журн. - 1973. - № 5. - С. 109-113. - (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Легоцкий С.С., Гончаров В.Н. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. - М.: Лесн. пром-сть, 1990. - 220 с.

Поступила 22 января 1996 г.

УДК 676.054.012

А.Я. АГЕЕВ

Уральская государственная лесотехническая академия

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ НАБЛЮДЕНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ НАПРЯЖЕНИЙ В ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЯХ*

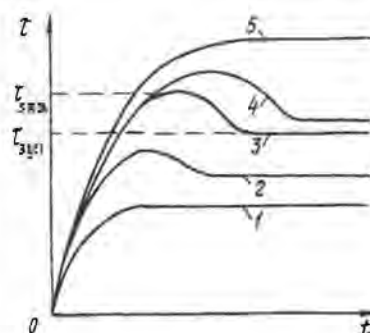
Установлены особенности снижения касательных напряжений в волокнистой суспензии в зависимости от величины градиента сдвига; сделана попытка объяснить это снижение конкуренцией между скоростью тиксотропного восстановления структуры, являющейся внутренним параметром конкретной волокнистой системы, и внешним воздействием – градиентом сдвига.

*Печатается в порядке обсуждения.

The features of tangential stresses decrease in the suspended fibrous matter depending on the shear gradient value have been determined. An effort to explain this decrease by the competition between the rate of thixotropic reduction of the structure which is the internal parameter of the concrete fibrous system, and the external action being shear gradient, has been made.

Анализ результатов экспериментальных исследований [1, 2] показал, что реологические характеристики одной и той же бумажной массы, полученные на одном и том же вискозиметре, могут существенно различаться, если масштаб времени наблюдения различен при одних и тех же градиентах сдвига. Исследователи объясняют это релаксационными явлениями в бумажной массе (рис. 1.) [2].

Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига τ от продолжительности деформации t при различных значениях угловой скорости: 1 - ω_1 ; 2 - ω_2 ; 3 - ω_3 ; 4 - ω_4 ; 5 - ω_5 ($\omega_1 < \omega_2 < \omega_3 < \omega_4 < \omega_5$)



При малых скоростях сдвига зависимость напряжения сдвига от продолжительности наблюдения $\tau = f(t)$ монотонно достигает установившегося значения. По мере увеличения скорости на кривой $\tau = f(t)$ появляется максимум с постепенным снижением напряжения до установившегося значения. При высоких скоростях эта зависимость вновь приобретает монотонный вид. Наблюдаемое изменение формы функции $\tau = f(t)$ было объяснено явлениями релаксации напряжений в волокнистой суспензии.

Подобный экспериментальный факт наблюдается и в наших исследованиях.

На рис. 2 представлены осредненные кривые, которые показывают снижение напряжений сдвига в волокнистых суспензиях, представляющих сложную композицию из целлюлозных и минеральных волокон, включающих наполнитель-связующее и имеющих различную концентрацию (2,50 и 0,75 %) во времени при постоянном градиенте сдвига (скорости деформации суспензии).

Визуальное сравнение экспериментальных результатов, приведенных на рис. 2, показывает, что закономерность их изменения не отличается от данных работ [2]. Однако для объяснения снижения напряжений сдвига во времени нами предложена трактовка, отличная от представленной в [2].

Рассмотрим принципиальную схему зависимости напряжения сдвига от времени воздействия на структуру (см. рис. 1). Данные

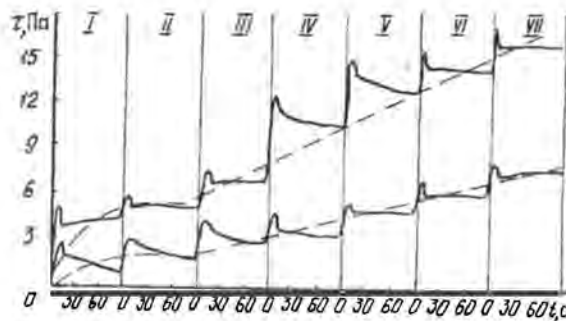


Рис. 2. Зависимость $\tau = f(t)$ для целлюлозно-минеральной композиции при постоянных скоростях вращения $\dot{\gamma}$ внутреннего цилиндра (I – $\dot{\gamma} = 8 \text{ с}^{-1}$; II – 10; III – 20; IV – 30; V – 60; VI – 95; VII – 195 с^{-1}) и различных значениях концентрации массы C (верхняя кривая при $C = 2,50\%$; нижняя – 0,75%)

зависимости получены путем наблюдения за механизмом течения волокнистой суспензии на ротационном и трубном вискозиметрах. В соответствии с представлениями О.А. Терентьева при низких значениях угловой скорости реологическая кривая I соответствует стадии структурированного потока. Разрушенные в результате сдвига межволоконные связи успевают за время наблюдения полностью тиксотропно восстановиться. При этом происходит монотонное нарастание напряжений сдвига и переход их к установившимся значениям. Кривая течения имеет монотонный вид и описывает движение волокнистой системы с неразрушенной структурой.

При повышении скорости деформации рассматриваемой системы монотонная кривая I переходит в кривые 2–4, имеющие максимум. Снижение напряжений τ_{max} до $\tau_{\text{уст}}$ объясняется тем, что скорость разрушения межволоконных контактов превышает скорость тиксотропного восстановления. В начальный момент наблюдения (при τ_{max}) число межволоконных контактов велико. По мере наблюдения возрастает число разрушенных контактов, так как скорость их восстановления значительно меньше и структура не успевает тиксотропно восстановиться. Такие скорости сдвига, по представлениям [2], соответствуют процессу выравнивания из стержня отдельных волокон и диспергирования их в пристенном слое чистой воды. Дальнейшее увеличение градиента сдвига приводит к полному разрушению структуры. Скорость тиксотропного восстановления существенно ниже скорости разрушения контактов и не успевает проявиться. Разрушение стержня происходит мгновенно, волокна диспергированы в потоке и разобщены. Вид кривой определяется только силами вязкостного трения. Таким образом, снижение напряжений сдвига во времени при постоянной скорости деформации волокнистой суспензии можно объяснить тиксотропными процессами, протекающими в ней при ее движении под действием внешних сил.

В соответствии с общеизвестными представлениями релаксацию внутренних напряжений в образце можно наблюдать, если начальную величину деформации зафиксировать жесткими связями. В этом случае внутренние напряжения самопроизвольно снимаются за счет перемещения ионов, атомов, атомных групп, отдельных звеньев цепей молекул. В исследованиях на ротационном вискозиметре процесс осуществляют при постоянной скорости деформации. При этом снижение напряжений во времени происходит за счет непрерывной перестройки положения отдельных структурных единиц суспензии (волокон, частиц наполнителя, связующего) в направлении вектора скорости. Структура суспензии подстраивается к приложенной внешней нагрузке (крутящему моменту цилиндра), стремясь к образованию новой структуры, элементы которой расположены так, что при определенных условиях, в частности небольшой скорости вращения цилиндра $\dot{\gamma}$ и возможности проскальзывания, можно наблюдать ее образование: сдвиг между структурой и вращающимся цилиндром осуществляется по водной прослойке, т. е. волокнистая суспензия проявляет реонексию.

Другим доказательством, что бумажная масса при постоянной скорости сдвига проявляет не релаксацию, а тиксотропию, является изменение скорости снижения напряжений во времени в зависимости от температуры.

При релаксации скорость спада напряжений увеличивается с повышением температуры, так как возрастает тепловая энергия молекул воды (или волокон) и происходит более быстрая перегруппировка их. При снижении температуры скорость спада напряжений уменьшается. Скорость же тиксотропного восстановления структуры с увеличением температуры снижается, поскольку большая часть структурных элементов системы обладает более низкой энергией активации и, следовательно, способна к преодолению энергетического барьера притяжения. Для подтверждения этого были проведены исследования с волокнистыми суспензиями при различных температурах. Волокнистую суспензию доводили до высокой степени разрушения за счет высоких градиентов сдвига между коаксиальными цилиндрами, останавливали вращающийся цилиндр и измеряли величину напряжения при повторном его включении через определенные промежутки времени. При этом предполагалось, что при тиксотропном восстановлении структуры в зависимости от скорости ее восстановления напряжение должно возрастать до первоначальных значений в неразрушенной структуре. Время возрастания напряжения до первоначального в неразрушенной структуре сравнивалось с временем снижения напряжения до установившегося при постоянной скорости вращения цилиндра. Анализ рис. 2 и рис. 3 показывает, что снижение напряжения во времени имеет примерно такую же продолжительность, как и увеличение напряжения при тиксотропном восстановлении структуры.

Скорость тиксотропного восстановления структуры определяет форму функции $\tau = f(t)$. При малой скорости тиксотропного восстановления структура не успевает тиксотропно восстановиться уже при малых $\dot{\gamma}$ (см. рис. 2, нижняя кривая). Это имеет место при низких кон-

центрациях и высоких степенях помола, когда расстояния между волокнами возрастают, а их длина невелика. Снижение скорости тиксотропного восстановления структуры приводит к смещению аномалии вязкости реологической кривой к началу координат.

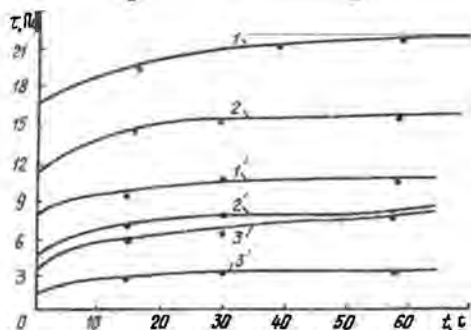


Рис.3. Тиксотропное восстановление структуры целлюлозно-минеральной композиции при $C = 2,50\%$ (1, 2, 3), $C = 0,75\%$ (1', 2', 3') и $\dot{\gamma} = 195\text{ с}^{-1}$ (1, 1'), $\dot{\gamma} = 95\text{ с}^{-1}$ (2, 2'), $\dot{\gamma} = 8\text{ с}^{-1}$ (3, 3')

При большой скорости тиксотропного восстановления, имеющей место при высоких концентрациях длиноволокнистой массы, аномалия вязкости на реологической характеристике растягивается в направлении от начала координат. Полное разрушение структуры происходит при более высоких градиентах сдвига (рис. 4).

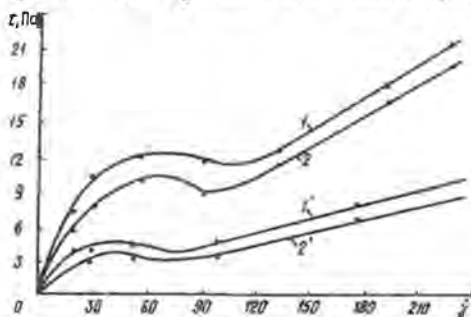


Рис. 4. Реологические характеристики целлюлозно-минеральной композиции при $C = 2,50\%$ (1, 2), $C = 0,75\%$ (1', 2') и температуре 290 (1, 1') и 315 К (2, 2')

Отношение $\tau_{\max}/\tau_{\text{уст}}$ характеризует способность структуры к снижению создаваемых в ней при деформации внутренних напряжений. Оно позволяет оценивать склонность волокнистого слоя к деформированию (уплотнению) в процессе обезвоживания и формирования бумажного полотна. Большая величина этого отношения показывает большую склонность к упругому сжатию волокнистого слоя в процессе обезвоживания. Для меньшего отношения характерна большая склонность к осаждению волокон с небольшой степенью упругого сжатия. Учет этой зависимости позволит уточнить методики расчета обезвоживания и формования бумажного полотна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Агеев А.Я. Теоретические основы и практика формования и обезвоживания бумажного листа из асбестовых волокон: Дис...докт. хим наук. - Свердловск, 1986.-532 с. [2]. Бабин А.И. Экспериментальные и теоретические исследования релаксационных свойств бумажных масс для оценки эффективности работы гидравлического оборудования целлюлозно-бумажного производства: Дис... канд. техн. наук. - Л., 1979.-116 с.

Поступила 22 мая 1995 г.

УДК 676.1.017.4

О.А. ТЕРЕНТЬЕВ, Ю.А. ТОТУХОВ, Э.А. СМИРНОВА

С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

Терентьев Отто Алексеевич родился в 1934 г., окончил в 1958 г. Ленинградский политехнический институт им. М.И. Калинина, доктор технических наук, профессор, академик, ректор С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 430 научных трудов в области гидродинамики и реологии водно-волоконистых суспензий.



РЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ БУМАЖНОЙ МАССЫ

Предложен показатель степени однородности волокнистой суспензии, полученный с помощью реологических параметров для использования при оценке влияния концентрации сернокислого алюминия на структурообразование бумажной массы.

The degree index of fibrous suspension evenness obtained by the rheological parameters to use when estimating the influence of aluminium sulphate concentration on the pulp structural formation has been offered.

Экологическая ситуация последних лет диктует необходимость повышения концентрации бумажной массы, что должно неоднозначно отразиться на различных участках производства бумаги. Например, снижение нагрузки на обезвоживающие элементы зоны формирования приводит к возникновению трудностей в обеспечении управлением структурой в напорном ящике. Конструкция напорного ящика усложняется, возрастает его энергоемкость. Некоторое снижение энергоемкости напорного ящика достигается за счет добавления в массу полимерных материалов [5], повышающих порог агрегативной устойчивости системы вода – волокно [4]. Известно [1], что технологические добавки оказывают качественное и количественное влияние на реологические параметры бумажной массы.

Цель данной работы – выяснить влияние технологических добавок (каолин, глинозем и др.) на агрегативную устойчивость системы вода – волокно с тем, чтобы использовать их для управления структурообразованием бумажной массы.

Анализ реологической характеристики бумажной массы позволяет однозначно трактовать степень однородности системы только в разупорядоченном состоянии (линейный участок характеристики). По участку аномальной вязкости нельзя без использования дополнительного метода визуализации судить о степени упорядоченности структуры.

Предложенный нами способ, основанный на принципе максимума энтропии и использовании «двойной» реологической характеристики, позволяет решить эту проблему. Было замечено, что реологические характеристики системы вода – волокно, полученные с увеличением и уменьшением градиента скорости («прямой» и «обратный» замеры), не совпадают по величине напряжений до некоторого значения градиента скорости в области аномальной вязкости (рис. 1). Этот факт нельзя однозначно истолковать, используя только понятие тиксотропии [2, 3]. Расхождения в «прямой» и «обратной» реологических характеристиках можно объяснить различиями состояний структуры. Первоначальная структура суспензии разрушается при достижении градиентом скорости критической величины.

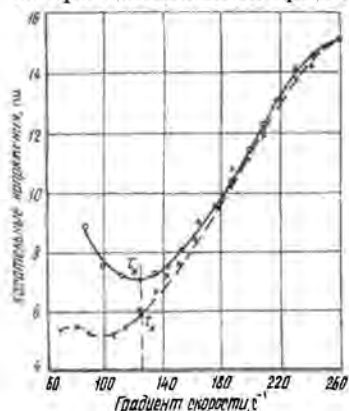


Рис. 1. «Прямая» (1) и «обратная» (2) реологические характеристики волоконистой суспензии (концентрация сернокислого алюминия в суспензии 2 %; τ_a и τ_n — соответствующие касательные напряжения)

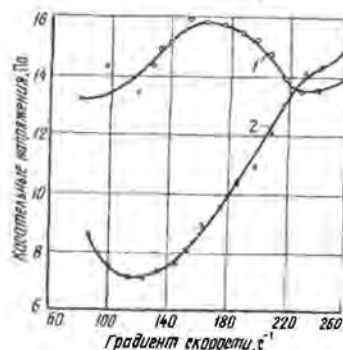
При уменьшении градиента скорости происходит процесс восстановления структуры в соответствии с принципом максимума энтропии. Система не может восстановить первоначальную структуру в силу того, что величина зазора вискозиметра играет определяющую роль ресурса как пространство. Смысл ресурса (пространство, энергия ...) состоит в том, чтобы ограничить рост энтропии до абсолютной величины. В нашем случае пространство как ресурс ограничивает рост агрегатов из волокон, не позволяя им достичь исходных величин.

Исследования проведены на АСНИ «Вискозиметр» с использованием суспензии товарной беленой целлюлозы. Замеры реологических характеристик выполнены при массовой концентрации абс. сухой целлюлозы 20 г/л.

Предварительный анализ [1] позволил выявить наличие зависимости между концентрацией сернокислого алюминия (глинозема) и агрегативной устойчивостью системы вода – волокно. Раствор сернокислого алюминия готовили по методике [1], принятой в промышленности. Диапазон концентраций, составляющий 2 ... 10 % от массы волокна, выбран с расчетом, что он включает применяемую в технологии бумаги концентрацию глинозема [1]. Для каждой из пяти кон-

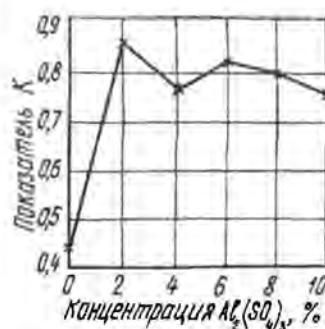
концентраций сернокислого алюминия (плюс замер без добавления $Al_2(SO_4)_3$) сняты двойные реологические характеристики (с увеличением и уменьшением градиента скорости). На рис. 2 представлены кривые, полученные при увеличении градиента скорости. Сравнение графиков показывает, что добавка сернокислого алюминия в количестве 2 % приводит к уменьшению величины касательных напряжений (кривая 2).

Рис. 2. Изменение "прямой" реологической характеристики волокнистой суспензии без добавки (1) и с добавкой (2) 2 % сернокислого алюминия



В области аномальной вязкости (см. рис. 1) прямая и обратная характеристики имеют расхождение по величине касательных напряжений. Это обстоятельство использовано для получения параметра $K = \tau_n / \tau_v$ (где τ_n и τ_v — соответственно касательные напряжения). Параметр K характеризует зависимость степени однородности суспензии от концентрации сернокислого алюминия. На рис. 3 показана экспериментальная зависимость, полученная в результате обработки шести реологических характеристик.

Рис. 3. Зависимость показателя степени однородности волокнистой суспензии от концентрации сернокислого алюминия



Как и следовало ожидать, минимальную степень однородности имеет структура, в которой отсутствует сернокислый алюминий. Необходимо отметить, что максимум однородности структуры наблюдается при добавке 2 % глинозема, в то время как в технологии изготовления бумаги рекомендуют [1] поддерживать этот показатель на уровне 4 %.

Выводы

1. Реологические характеристики, полученные в режимах повышения и снижения градиента скорости, предложено использовать для оценки однородности суспензии.

2. Добавление сернокислого алюминия в бумажную массу способствует получению однородной структуры суспензии целлюлозных волокон. Оптимальный результат наблюдается при концентрации глинозема 2 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Иванов С. Н. Технология бумаги. - М.: Лесн. пром-сть, 1970. - 696 с. [2]. Рейзиньш Р. Е. Структурообразование в суспензиях целлюлозных волокон. - Рига: Зинатне, 1987. - 208 с. [3]. Терентьев О. А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве. - М.: Лесн. пром-сть, 1980. - 248 с. [4]. Терентьев О. А., Тотухов Ю. А., Смирнова Э. А. Зависимость реологических параметров суспензий от поверхностных свойств волокон при разных способах воздействия на волокно // Машины и аппараты целлюлозно-бумажного производства: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТА. - Л., 1995. - С. 7-11. [5]. Komppa A., Jokinen O. Ein neues Formationsprunfgerat erleichtert die Entwicklung von Hilfsmitteln fur die Nabpartie // Wochenblatt fur papierfabrikation. - 1987. - 18. - P. 805-809.

Поступила 10 января 1996 г.

УДК 676.1.023.1

Г. Ф. ПРОКШИН, А. Г. СТУКОВА

Архангельский государственный технический университет



Прокшин Геннадий Федорович родился в 1931 г., окончил в 1955 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 160 научных трудов и 25 изобретений в области теоретических основ совершенствования производства целлюлозы с минимальной сорностью из щепы и опилок различного породного и фракционного состава.

ТОПОКИНЕТИКА ОТБЕЛКИ СОРИНОВ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Показано, что скорость отбели соринков коры и костры гипохлоритом и диоксидом хлора меньше скорости отбели целлюлозы и определяется торможением внутренней диффузии реагентов.

It has been shown that the rate of bark and wood fiber particles' bleaching by hypochlorite and chlorine dioxide is less than that of pulp bleaching, and is determined by slowing down of the internal diffusion of reagents.

Соотношение между снижением сорности и повышением белизны при отбелке целлюлозы представляет практический интерес для оптимизации технологии не только отбелки, но и сортирования, и варки небеленой целлюлозы.

Отбелка соринок коры и костры по различным схемам с использованием традиционных хлорсодержащих реагентов приводит к постепенному уменьшению сорности и увеличению белизны. (По мере достижения максимума белизны сорность снижается мало.) Мелкая костра из слабо проваренной щепы достаточно легко отбеливается до белизны 95 %, костра из сучковой массы – до 85 % (по SCAN) [2]. В этих исследованиях фактор времени не учитывали. Изменения сорности относили только к белизне целлюлозной отливки. Кинетику отбелки изучали и с точки зрения делигнификации [3].

Нами предложена оригинальная методика визуальной оценки сорности при отбелке соринок костры и коры диоксидом хлора и гипохлоритом натрия. Экспериментальные результаты обработаны с использованием уравнения Колмогорова – Ерофеева, применяемого для описания топохимической кинетики. Процесс отбелки контролировали по перемещению границы фронта реакции, фиксируя продолжительность отбелки и площадь неотбеленного пятна.

Отбелку гипохлоритом натрия, содержащим 28 г/л активного хлора, проводили при температуре 60 °С в пробирках, погруженных в водяную баню; рН процесса поддерживали в диапазоне 10 ... 11, добавляя 1 н. раствор NaOH. Соринки коры и костры площадью 2 ... 5 мм² извлекали из пробирок через каждые 10 мин, измеряли линейкой на предметном стекле под микроскопом (увеличение 8 и 16 раз) площадь неотбеленного пятна. Соринки снова возвращали в пробирки для продолжения отбелки.

Отбелку диоксидом хлора осуществляли в отбельном растворе, содержащем 2,0; 1,0; 0,6 г/л активного хлора (10; 5; 3 кг/т) [1].

Неотбеленное пятно легко обнаруживается под микроскопом и имеет достаточно резкие границы, что позволяет производить замеры площади. Для оценки кинетики топохимической реакции предложено использовать параметр α , представляющий из себя отношение площади неотбеленного пятна к исходной площади.

При отбелке можно наблюдать продвижение фронта химической реакции по изменению цвета соринок от темно-коричневого до бледно-желтого и белого. С кромок соринок, благодаря открытым концам волокон и крупным порам, отбелка гипохлоритом натрия начинается очень быстро, а потом замедляется из-за диффузионного торможения проникновению реагента в центр. Следовательно процесс, в основном, контролируется более медленной диффузионной

стадией. При повышении температуры наблюдается ускорение перемещения фронта реакции, но в целом картина остается прежней.

Отбелка диоксидом хлора отличается тем, что процесс идет быстрее, наблюдается более контрастная линия фронта, особенно в случае обработки соринок коры. Заключительная стадия протекает практически мгновенно, очевидно, из-за преодоления диффузионных затруднений.

Расчет параметра α по числу неотбеленных соринок в отбеливаемой целлюлозе производили после визуальной оценки сорности в образцах до и после отбелки по ГОСТ 14.363. 3 – 84. В отливках при определении сорности визуально оценивали все видимые соринки.

Расчет параметра α отбелки целлюлозы по скорости прироста белизны осуществляли путем определения отношения белизны к ее максимальному значению, принятому за 90 %. Белизну определяли лейкометром по ГОСТ 7690 – 66.

Результаты исследования обработаны с использованием уравнения Колмогорова – Ерофеева:

$$\lg [-\lg (1 - \alpha)] = \lg K + n \lg t,$$

где α – доля израсходованного в ходе реакции вещества,

$$\alpha = (N_0 - N) / N_0;$$

N, N_0 – соответственно начальное и текущее количество исходного вещества (площадь, число соринок, белизна);

K – константа скорости реакции;

n – тангенс угла наклона логарифмической прямой;

t – время с момента начала реакции, мин.

Следует отметить, что константы скорости реакции и показатель n в уравнениях, описывающих процесс отбелки гипохлоритом и двуокисью хлора соринок коры и костры различной площади, отличаются незначительно, но по сравнению с отбелкой целлюлозы они ниже. Это различие определяется в основном торможением диффузии реагента в клеточную стенку и большими значениями скоростей химических реакций.

На рис. 1 представлено изменение топокинетического параметра α в натуральных и логарифмических координатах при отбелке диоксидом хлора и гипохлоритом натрия соринок коры и костры (по измерению убывания площади неотбеленного пятна). Как видно из рис. 1, при отбелке соринок костры диоксидом хлора (кривая 1) по истечении первой фазы (продолжительность $t = 10$ мин) наблюдалось торможение процесса, которое продолжалось около 5 мин (в других условиях оно также проявлялось). Следующая (средняя) стадия в течение 25 мин происходила примерно с одинаковой скоростью (до $\alpha = 80\%$). На заключительной стадии ($\alpha = 80 \dots 100\%$) скорость процесса возрастала, что связано с эффектом сложения скоростей двух фронтов реакции (по толщине и периметру).

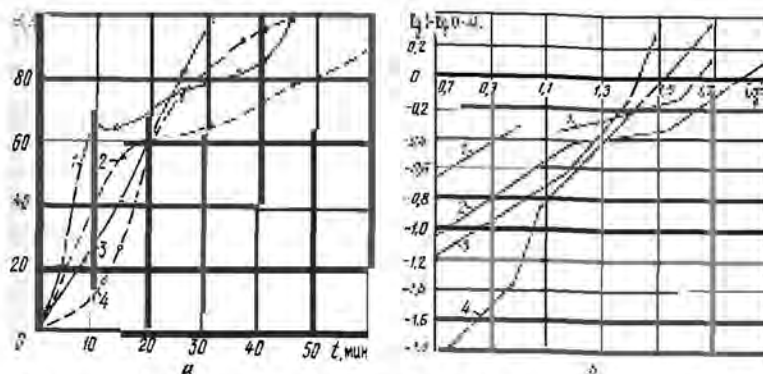


Рис. 1. Изменение параметра α (а) и кинетических параметров (б) в процессе отбелки диоксидом хлора (1, 4) и гипохлоритом натрия (2, 3) соринок костры (1, 3) и коры (2, 4) (расход отбельного реагента 60 кг/т; t – продолжительность процесса)

При отбелке соринок коры диоксидом хлора в таких же условиях кривая изменения α (кривая 4) типична для топохимических процессов из-за большой микронеоднородности (разнообразия) соринок коры.

Представление этих кривых в логарифмических координатах (рис.1, б) позволяет выделить линейные участки, характеризующиеся разными $\lg K$ и n . В соответствии с известным положением о том, что при $n < 1$ процесс переходит в диффузионную область, на кривой отбелки костры диоксидом хлора (кривая 1) снижение n обусловлено торможением диффузии реагента.

На кривой отбелки соринок коры диоксидом хлора в логарифмических координатах (рис. 1, б, кривая 4) видно, что в начале отбелки на краях коры процесс протекает в диффузионной области ($n = 0,689$), а в последующем (при $\alpha = 0,1 \dots 0,5$) имеет место некоторое усиление торможения химической реакции, происходящее, возможно, из-за высокого содержания конденсированных лигнинных веществ в коре и образования промежуточных менее реакционноспособных структур (хинонметиды, хинолиды, хиноны), тормозящих обесцвечивание.

Судя по кривой отбелки соринок костры гипохлоритом натрия (кривая 3) при $n = 1,29 \dots 3,30$, процесс в основном определяется скоростью химической реакции.

Диффузионные затруднения при отбелке соринок коры гипохлоритом натрия (кривая 2) в данных условиях проведения реакции несколько меньше или отсутствуют. При этом из-за набухания коры в щелочной среде в диапазоне 15 ... 60 мин ($\alpha = 0,2 \dots 0,4$) процесс погружается в диффузионную область. На заключительном этапе влияние скорости химической реакции возрастает (n увеличивается с 0,39 до 2,15), как и в случае отбелки диоксидом хлора, вследствие образования менее реакционноспособных промежуточных структур.

На рис. 2 в логарифмических координатах показаны кривые изменения топокнетических параметров, рассчитанных по числу неотбеленных соринок при отбелке костры гипохлоритом натрия. При

различном расходе гипохлорита натрия (10 и 5 кг/т) процесс отбелки в большей степени определяется диффузией реагента в частицу. При расходе гипохлорита натрия 5 кг/т и $\alpha > 0,7$ наблюдается снижение до 0,367, при расходе 10 кг/т и $\alpha > 0,95$ показатель $n < 0,4$. Это обусловлено дроблением соринков, что вызывает возрастание диффузионных затруднений.

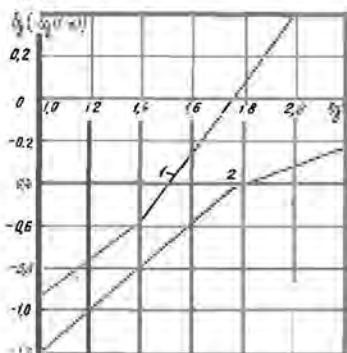


Рис. 2. Изменение кинетических параметров в процессе отбелки гипохлоритом натрия соринков костры при различном расходе реагента: 1 — 10; 2 — 5 кг/т

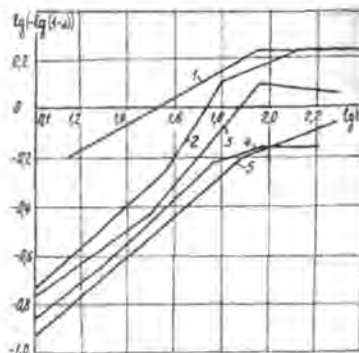


Рис. 3. Изменение кинетических параметров в процессе отбелки диоксидом хлора небеленой сульфитной целлюлозой (1), соринков костры (3, 4) и коры (2, 5) при различном расходе реагента: 1, 2 — 10; 3, 5 — 5; 4 — 3 кг/т

На рис. 3 в логарифмических координатах представлены результаты отбелки соринков костры и коры диоксидом хлора, показывающие, что на ранних и последующих стадиях процесс протекает в диффузионной области. Особенностью этого эксперимента является то, что химическая реакция отбелки целлюлозного волокна фиксируется. В этом случае также процесс протекает в диффузионной области, но значение константы скорости реакции отбелки хромофоров в целлюлозном волокне значительно превышает константу скорости отбелки соринков костры и коры ($\lg K = -0,48 \dots 0,16$ и $\lg K = -2,58 \dots -0,70$).

Применение топокинетического уравнения Колмогорова — Ерофеева для анализа эффективности снижения сорности по различным видам сора в процессе отбелки целлюлозы показывает, что основной причиной более медленной отбелки соринков по сравнению со скоростью прироста белизны целлюлозы является торможение внутренней диффузии в них.

Показано, что константа скорости реакции отбелки, определенная по приросту белизны, значительно больше, чем определенная по площади неотбеленного пятна и числу неотбеленных соринков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Влияние окислительных реагентов на снижение сорности при отбелке сульфитной целлюлозы для бумаг / Г.Ф. Прокшин, Л.А. Миловидова, Г.В. Комарова, В.С. Цвиль // Лесн. журн. - 1984. - № 5. - С. 91 - 94. - (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Annerqren G.E., Lindblad F.O. Shives / biringhtness: a problem of bleaching optimisation // Tappi. - 1976. - N 11. - P 95 - 98. [3]. Veleva S., Valtcheva E., Valtchev V. Reaction kinetics in hipochlorite bleaching. Influence of active chlorine concentration on velocity // Sven. papperstidn. - 1972. - 75, N 21.- P. 865 - 867.

Поступила 12 июля 1995 г.

УДК 676.1.023.1:547.458.82

*А.Н. ЗАКАЗОВ, Г.П. АЛЕКСАНДРОВА, Е.Н. МЕДВЕДЕВА,
С.А. МЕДВЕДЕВА, В.А. БАБКИН*

Иркутский институт органической химии СО РАН

БЕСХЛОРНЫЙ СПОСОБ ОТБЕЛКИ ИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Исследованы варианты пероксидной отбелки лиственной целлюлозы с использованием стадии окислительной делигнификации или биоделигнификации. Показана возможность снижения жесткости на этой стадии на 30 ... 40 % и получения целлюлозы с белизной 80 ... 83 % ISO. Для повышения эффективности пероксидной отбелки целлюлозы использован катализатор, позволяющий получить дополнительный прирост белизны 3 ... 5 % ISO или сократить продолжительность отбелки в 1,5 – 2 раза.

The variants of peroxide hardwood pulp bleaching with the stage of oxidizing delignification or biodelignification have been investigated. The possibility of reducing the degree of cooking at that stage by 30 ... 40 % and producing pulp of ISO 80 ... 83 % whiteness has been revealed. To increase the efficiency of peroxide pulp bleaching there has been used the catalyst making it possible to obtain an additional increment of 3 ... 5 % whiteness and to decrease bleaching duration 1,5 – 2 times.

Одной из актуальных проблем ЦБП является создание схем отбеливания, исключая хлорсодержащие реагенты из процесса. В последние годы возрос интерес к использованию пероксида водорода как добавки для снижения расхода хлорсодержащих реагентов в существующих схемах отбеливания, так и самостоятельного отбеливающего агента. Применение пероксида водорода в количестве 2 ... 4 % от массы абс. сухой целлюлозы позволяет получать продукт с белизной более 60 ... 75 % ISO (прирост белизны 25 ... 35 % ISO), что явно недостаточно. В связи с этим необходимо решить следующие задачи:

1) снижение жесткости целлюлозы перед пероксидной отбеливкой до уровня 8 ... 12 ед. Каппа либо на стадии варки, либо путем введения предварительной стадии делигнификации с использованием микробиологической обработки или кислородсодержащих окислителей (кислород, озон);

2) повышение эффективности отбеливающего действия пероксида водорода за счет связывания катионов поливалентных металлов, ускоряющих его разложение («Lignox») [9]; устранения диффузионных ограничений; повышения температуры; использования катализаторов, повышающих активность пероксида водорода.

Цель данной работы – исследование бесхлорной каталитической пероксидной отбеливки с использованием предварительной стадии делигнификации окислительными или биологическими агентами.

Повысить белизну сульфатной целлюлозы при пероксидной отбеливке на 8 ... 12 % ISO можно путем предварительной обработки хелатирующим агентом ЭДТА в слабокислой среде [9]. Проведенные нами эксперименты показали, что при отбеливке лиственной целлюлозы на стадии обработки ЭДТА оптимальным начальным значением pH является 3,6 ... 4,2, что было учтено в дальнейших исследованиях.

Для оптимизации стадии высокотемпературной (температура $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) пероксидной отбеливки исследовали влияние расхода H_2O_2 и продолжительности обработки. Результаты представлены на рис. 1. Наиболее существенный прирост белизны наблюдается в первые 120 мин отбеливки при расходе H_2O_2 2 ... 4 %. (Дальнейшее увеличение расхода пероксида водорода нецелесообразно).

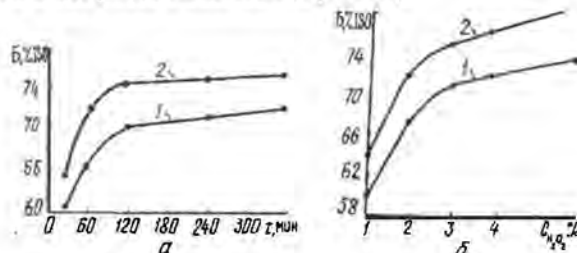
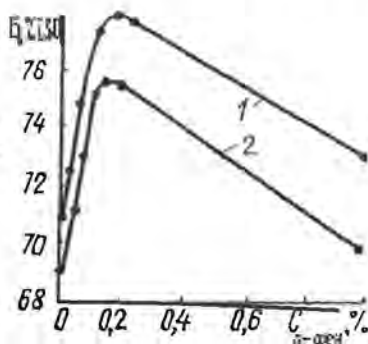


Рис. 1. Зависимость белизны целлюлозы B от продолжительности отбеливания τ (расход пероксида водорода $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3\%$, температура $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) (а) и расхода H_2O_2 ($\tau = 240$ мин, $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) (б) при использовании различных вариантов отбеливания: 1 – вариант $\text{Q}_k - \text{P}$; 2 – $\text{Q} - \text{P}$ (массовая доля катализатора $\text{C}_{\text{о-фен}} = 0,5\%$)

Один из способов интенсификации процесса пероксидной отбеливания связан с применением катализаторов. Нами показано [8], что *o*-фенантролин, ранее использовавшийся в процессах варки [1], повышает эффективность пероксидной отбеливания и позволяет получить дополнительный прирост белизны 3 ... 5 % ISO. Результаты проведения отбеливания в присутствии *o*-фенантролина представлены на рис. 1, 2. Оптимальный расход катализатора – 0,05 ... 0,50 % от массы абс. сухого волокна. Применение *o*-фенантролина позволяет сократить продолжительность отбеливания, снизить температуру и расход пероксида водорода при достижении одинаковых показателей белизны. При модификации двухступенчатого способа варки введением катализатора можно получить целлюлозу с белизной 76 ... 80 % ISO при расходе пероксида водорода 3 ... 6 %.

Рис. 2. Зависимость белизны целлюлозы от расхода пероксида водорода: 1 – 3 %; 2 – 4 %



В процессе пероксидной отбеливания степень полимеризации (СП) практически не изменяется до белизны 60 ... 65 % ISO. С увеличением белизны целлюлозы СП резко снижается и при белизне 80 % ISO составляет примерно 800. Следовательно, при отбеливании пероксидом водорода до высокой степени белизны (80...85 % ISO) необходимо предусмотреть стабилизацию углеводной составляющей от деструкции.

На основании предварительных результатов в дальнейших исследованиях отбеливание проводили при следующих условиях: температура 90 °С; продолжительность 120 мин; расход H₂O₂ 3 ... 4 %; расход катализатора 0,3 %.

С целью снижения начальной жесткости и получения целлюлозы с белизной более 30 % ISO проработаны схемы отбеливания с предварительной окислительной делигнификацией персульфатом натрия (Na₂S₂O₈) и биоделигнификацией дереворазрушающими грибами:

$$OD - Q - P_k; \quad (1)$$

$$ET - E - Q - P_k, \quad (2)$$

где *OD* – окислительная делигнификация;

Q – обработка комплексобразователем;

P_k – пероксидная отбеливание с катализатором;

ET – биоделигнификация грибами или ферментным комплексом;

E – щелочная экстракция.

Процесс окислительной делигнификации с использованием персульфата натрия эффективно протекает в сильно щелочной среде.

Наиболее значительный прирост белизны наблюдается при расходе NaOH до 12 ... 18 % от абс. сухой целлюлозы. Оптимальный расход NaOH – 10 ... 15 %. С увеличением расхода персульфата натрия белизна целлюлозы возрастает, причем наиболее существенное увеличение (на 7 ... 8 % ISO) наблюдается при расходе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ до 8 ... 10 %. Влияние продолжительности обработки и температуры показано на рис. 3. Кроме того, наблюдается значительное снижение СП.

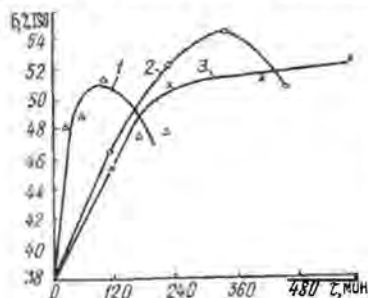


Рис. 3. Зависимость белизны целлюлозы от продолжительности окислительной делигнификации (расход $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 10 %, NaOH – 10 %) при различной температуре: 1 – 60; 2 – 40; 3 – 20 °C

На основании полученных результатов стадию окислительной делигнификации проводили при следующих условиях: температура 40 °C; продолжительность 6 ч; расход $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 10 %; расход NaOH варьировали.

При отбелке целлюлозы по схеме (1) представляется возможным получить белизну выше 80 % ISO при расходе NaOH на стадии окислительной делигнификации более 10 %. К преимуществам делигнификации с применением персульфата натрия следует отнести протекание ее при низких температурах (20 ... 40 °C), что позволяет осуществлять процесс на существующем оборудовании; дает возможность использовать отработанные щелока при варке целлюлозы или проводить их регенерацию с варочными щелоками. Основными недостатками являются высокий расход химикатов и низкая избирательность к лигнину.

Избирательно действующими на лигнин могут быть биологические агенты, например грибы белой гнили. Кроме того, они способны морфологически изменять структуру лигноцеллюлозных субстратов, увеличивая доступ химических агентов к лигнину, а также разрушать лигноуглеводную матрицу, благодаря чему происходит более легкое освобождение лигнина при последующей экстракции.

При изучении зависимости лигнинолитической способности гриба *Phanerochaete sanguinea*, отличающегося высокой селективностью деструкции лигнина [2], от условий культивирования (состав питательной среды, температура, продолжительность) было установлено, что лигнино- и целлюлозоразрушающая способность гриба изменяются сопряженно. Причем за 14 ... 28 сут культивирования скорость деструкции лигнина в 3 раза больше, чем целлюлозы [7]. Среди лигнинолитических ферментов у *Ph. sanguinea* тестированы лигниназа и Mn-зависимая пероксидаза [4], а у *Trametes villosus*, *T. hirsutus* и *T. versicolor*, способных с высокой скоростью деструктировать лигнин – лигниназа и лакказы [3]. При этом установлено индуцирующее влияние на способность грибов к проявлению лигниназной активности

экзогенно добавленного ароматического субстрата (вератрового спирта, лигнина). Используя полученные результаты, мы выделили различные препараты ферментных комплексов, продуцируемые грибами рода *Trametes*, обладающие не только лигниназной, но и ксиланазной активностью.

Изучение влияния концентрации NaOH при промывке биологически обработанной сосновой целлюлозы на белизну и выход показало, что необходимой и достаточной является концентрация 0,5 %.

Обработка небеленой целлюлозы как грибами, так и ферментными препаратами приводит к увеличению белизны. Наибольший эффект биотрансформации лигнина достигается при действии гриба *Ph. sanguinea* и препарата *T. villosus*, обогащенного лигниназой (белизна 42 % ISO, после щелочения – 46 %). Действие препаратов, содержащих ксиланазу и лакказу, также приводит к повышению белизны, но в меньшей степени (белизна 37 ... 40 % ISO, после щелочения – 45 %). Гидролитическое воздействие ксиланаз из *T. versicolor* с небольшой лигниназной активностью обнаружено после щелочной экстракции освобожденных лигноуглеводных фрагментов (43 % ISO).

Таблица 1
Изменение белизны сульфатной целлюлозы на биологической и пероксидной стадиях отбеливания (схема Б-Щ-П)

Продолжительность биобработки, сут	Белизна, %, на стадиях отбеливания			
	Биологическая	Щелочение*	Пероксидная** при температуре, °С	
			70	90
Контроль (береза)	-	33,5	51,5	55,5
9	33,5	40,0	53,5	57,0
11	36,0	39,0	54,0	58,0
14	39,0	42,0	56,5	60,0
Контроль (сосна)	-	31,0	48,5	-
8	32,5	36,5	49,5	-
11	32,5	37,5	51,0	-
14	32,0	38,5	52,0	-

* Щелочение проводили при температуре 70 °С в течение 30 мин .

** Расход H₂O₂ 2 % .

Результаты, представленные в табл. 1, демонстрируют увеличение белизны березовой и сосновой целлюлозы в зависимости от продолжительности биологической обработки грибом *Ph. sanguinea* и температуры пероксидной отбеливания. Анализ зависимости белизны березовой целлюлозы от температуры и расхода пероксида водорода свидетельствует о том, что возможно дальнейшее увеличение белизны, обусловленное возрастанием этих факторов. Причем увеличение расхода пероксида водорода с 2 до 3 % дает большую прибавку белизны, чем увеличение температуры процесса на 10 °С.

Обработка комплексообразователем (К) в кислой среде в течение 60 мин оказывает положительное влияние на прирост белизны

(до 3 %) после биообработки и щелочения (схема Б-Щ-К). При отбелке сульфатной сосновой целлюлозы по схеме Б-Щ-К-П достигается белизна 67,2 %. Контроль по схеме К-П (расход H_2O_2 3,0 %; температура 90 °С) дает 62,5 %. Следовательно, при использовании стадии биологической обработки (Б-Щ) прибавка белизны составляет 5 %. Последовательные стадии обработки комплексообразователем и пероксидной отбелки с катализатором позволяют получить лиственную целлюлозу с белизной 80 ... 82 % ISO.

Для сравнения эффективности рассмотренных вариантов отбелки (в оптимальных условиях на каждой стадии) в табл. 2 представлены такие показатели образцов целлюлозы, как белизна и средняя степень полимеризации. Предобработка хелатирующим агентом (ЭДТА с концентрацией 0,2 % при рН 4,0) дает дополнительный прирост белизны 10 ... 12 % ISO по сравнению с вариантами 1, 2. Применение катализатора *o*-фенатролина (без обработки ЭДТА) позволяет повысить белизну на 4 ... 6 % ISO, а его использование совместно с предобработкой ЭДТА – на 3 ... 4 % ISO. Такая же разница сохраняется при делигнификации персульфатом натрия (варианты 9, 10 и 11, 12) и биологическими агентами (13, 14 и 15, 16). Использование предварительной делигнификации в значительной мере снижает СП целлюлозы как в случае использования окислительной делигнификации, так и биообработки. При более глубокой делигнификации этими способами (белизна 84 ... 86 % ISO) СП снижается до 500 ... 550. В связи с этими необходимы дальнейшие исследования по повышению селективности делигнификации как на стадии пероксидной отбелки, так и на стадиях предварительной делигнификации.

Таблица 2
Показатели целлюлозы, полученной при различных вариантах отбелки

Номер варианта	Вариант отбелки	Белизна, %	Степень полимеризации
0	Исходная целлюлоза	35,0	1500
1/2	<i>P</i>	59,5/62,0	1520/1470
3/4	<i>P_к</i>	63,5/68,0	1480/1450
5/6	<i>Q - P</i>	72,0/73,0	1230/1150
7/8	<i>Q - P_к</i>	74,0/76,8	1040/950
9/10	<i>OD - Q - P</i>	77,4/79,0	970/860
11/12	<i>OD - Q - P_к</i>	81,5/83,0	730/610
13/14	<i>ET - T - Q - P</i>	76,5/78,5	870/790
15/16	<i>ET - T - Q - P_к</i>	80,0/82,0	750/680

Примечание. В числителе приведены данные, полученные при расходе пероксида водорода 3 %, в знаменателе – 4 %.

Ранее [5] нами была установлена линейная зависимость относительного поглощения (k / S)₃₆₅₀₀ от содержания лигнина в целлюлозе (коэффициент линейной корреляции 0,93) и предложена методика количественного определения содержания лигнина в лигноцеллюлозных материалах. Для определения степени делигнификации целлюлозы в рассматриваемых вариантах отбелки были сняты спектры отра-

жения полученных образцов в УФ-области и рассчитана массовая концентрация лигнина в процентах от его содержания в небеленой целлюлозе. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3
Показатели лиственной целлюлозы при различных вариантах отбеливания

Показатели	Значения показателей для целлюлозы								
	исходной небеленой	беленой						сульфатной	кордной
		по варианту							
		2	4	6	8	12	16		
Относительное поглощение при длине волны 36000 см ⁻¹	260	146	112	93	77	50	54	44	23
Массовая доля лигнина, %	100,0	51,9	37,6	29,5	22,8	11,6	13,1	8,9	0,0
Белизна, %	35,0	62,0	68,5	73,0	76,8	83,0	82,0	85,0	87,0

Примечание. Номер варианта соответствует номеру в табл. 2.

Как следует из представленных результатов, при пероксидной отбеливке (вариант 2) массовая доля лигнина в целлюлозе уменьшается на 50 %. Использование катализатора (вариант 4) позволяет снизить этот показатель на 62,4 %, обработка комплексобразователем (вариант 6) – на 70,5 %. При сочетании обработки комплексобразователем и катализатором (вариант 8) достигается степень делигнификации 77,3 %. Применение более сложных вариантов (12 и 16) отбеливания дает возможность приблизиться по содержанию остаточного лигнина к товарной беленой целлюлозе, полученной по традиционной схеме.

Методика эксперимента

Для исследований использовали лиственную целлюлозу с жесткостью 16 ед. Каппа, белизной 35 % ISO, средней степенью полимеризации 1500. Отбеливание пероксидом водорода производили с применением стадии обработки хелатирующим агентом ЭДТА. Обработку ЭДТА (концентрация 0,2 % от массы абс. сухой целлюлозы) осуществляли при начальном pH 3,6 ... 4,2 и температуре 90 °С в течение 60 мин, отбеливание пероксидом водорода – при pH 11,2 ... 12,0 и температуре 90 °С в течение 30 ... 240 мин. Расход пероксида водорода варьировали от 0,5 до 6,0 % от массы абс. сухой целлюлозы. В качестве катализатора пероксидной отбеливания использовали *o*-фенантролин (расход 0,01...1,00 %). Предобработку персульфатом натрия (расход 0 ... 10 %) производили в щелочной среде (расход NaOH – 0 ... 10 %) при температуре 40 °С. Концентрация массы во всех обработках 10 %. Среднюю степень полимеризации определяли по вязкости растворов целлюлозы в ЖВНК [6]. Стандартные отливки для определения белизны на лейкометре готовили по ГОСТ 7690–76. Спектры отражения отливок целлюлозы записывали на спектрофотометре «Specord-40M».

Биологическую делигнификацию целлюлозы осуществляли инкубированием в течение 8...14 сут с предварительно выращенным

(14 сут) мицелием гриба *Ph. sanguinea* при температуре 26 °С или с культуральными фильтратами грибов *T. villosus* (5 сут), *T. versicolor* (5 сут), *T. hirsutus* (10 сут) при температуре 33 °С в течение 5 сут. Концентрация массы 4 %, состав питательной среды описан в работах [2,3]. Щелочную экстракцию проводили 0,5...1,0 %-м NaOH в течение 30 мин.

Выводы

1. В процессе исследований установлено, что эффективность пероксидной отбелки сульфатной лиственной целлюлозы можно увеличить путем введения в отбеливающий состав катализатора. С использованием *o*-фенантролина может быть получена целлюлоза с белизной 75 ... 78 % (схема $Q - P_k$) при расходе H_2O_2 3 ... 4 %. Для предварительной делигнификации предложено использовать персульфаты.

2. Показана возможность использования дереворазрушающих грибов или их культуральных фильтратов на стадии предварительной делигнификации. Полученные результаты свидетельствуют, что при биоотбелке эффективно действуют как лигнолитические, так и гемичеселлюлазные ферменты.

3. Предлагаемые варианты бесхлорной отбелки по схемам $OD - Q - P_k$ и $ET - E - Q - P_k$ дают возможность получить целлюлозу с белизной 80 ... 83 % при сохранении достаточного уровня средней СП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гермер Э.И. Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 4. Влияние pH варочного процесса на кинетику делигнификации // Химия древесины. - 1992. - № 4 - 5. - С. 46-55. [2]. Влияние состава питательной среды на избирательную лигниндеградирующую способность *Phanerochaete sanguinea* / Г.П. Александрова, С.А. Медведева, В.А. Бабкин и др. // Химия древесины. - 1989. - № 6. - С. 77-80. [3]. Внеклеточные ферменты лигнолитических базидиомицетов рода *Trametes* / Г.П. Александрова, С.А. Медведева, В.А. Бабкин, Ю.В. Белик // Химия древесины. - 1994. - № 2. - С. 39-45. [4]. Волчатов И.В., Медведева С.А., Бабкин В.А. Изучение состава внеклеточных ферментов грибов *Phanerochaete sanguinea* и *Coriolus villosus* // Биохимия. - 1994. - № 4. - С. 797-803. [5]. Исследование изменений хромофорного состава ТММ и ХТММ при пероксидной отбелке / Т.И. Маковская, Е.Н. Медведева, А.Н. Заказов и др. // Лесн. журн. - 1993. - № 3. - С. 96-102. - (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Оболенская А.В., Ельницкая З.Р., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии целлюлозы. - М.: Экология, 1991. - 320 с. [7]. Оптимизация биоделигнификации лигноцеллюлозных материалов грибом *Phanerochaete sanguinea* / Г.П. Александрова, С.А. Медведева, Г.К. Балахчи и др. // Химия древесины. - 1989. - № 6. - С. 81-83. [8]. A process for chlorine-free bleaching of kraft hardwood cellulose / V.A. Babkin, A.N. Zakazov, E.N. Medvedeva et al. // Int. Pulp Bleaching Conf.-Vancouver, Canada, 1994. - P. 121-126. [9]. Igerud L., Basta I. Development of the Lignox process // New available techniques and current trends. - Bolgna, 1992. - Vol. 1. - P. 123-135.

УДК 676. 2. 052.

В.С. КУРОВ, О.А. ТЕРЕНТЬЕВ, В.М. БОЛОТОВ

.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров
Уральская государственная лесотехническая академия

Куров Виктор Сергеевич родился в 1953 г., окончил в 1976 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 90 научных трудов в области гидродинамики и реологии водно-волоконистых суспензий.



Терентьев Отто Алексеевич родился в 1934 г., окончил в 1958 г. Ленинградский политехнический институт им. М.И. Калинина, доктор технических наук, профессор, академик, ректор С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 430 научных трудов в области гидродинамики и реологии водно-волоконистых суспензий.



Болотов Владимир Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет около 20 научных трудов в области гидродинамики и реологии водно-волоконистых суспензий.



МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПУЛЬСАЦИОННЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ ПРИ МАССОПОДАЧЕ НА БУМАГОДЕЛАТЕЛЬНУЮ МАШИНУ

Приведена методика расчета пульсаций давления в массоподводящих системах бумагоделательных машин.

The calculation methods of pressure fluctuations in pulp feeding systems of paper machines have been presented.

Расчет пульсаций давления в массоподводящих системах бумагоделательных машин является чрезвычайно сложной задачей ввиду необходимости учета многообразия факторов, оказывающих влияние на изменения динамических параметров в потоке бумажной массы. Это связано с установкой в системах подачи бумажной массы на бума-

годелательную машину различных машин и аппаратов, выполняющих специфические технологические функции и отличающихся оригинальностью исполнения проточной части, которая оказывает резкое воздействие на трансформацию проходящего потока и приводит к изменению пульсационных характеристик или генерированию новых с отличной частотой и амплитудой, а также реологическими особенностями бумажной массы [2].

В настоящее время динамические параметры движущейся жидкости определяют на основе передаточных функций с использованием импедансного метода. Его сущность заключается в том, что в расчетном сечении трубопровода граничные условия, записываемые обычно для давления и скорости, объединяются в одно условие – их линейную комбинацию. Тогда под импедансом понимают полное комбинированное сопротивление, представляющее отношение динамического давления к динамической скорости в данном сечении. Это позволяет учесть взаимное влияние различных элементов, что важно при проектировании массоподводящих систем. Для вычисления пульсаций давления необходимо определить амплитудно-частотные характеристики агрегатов или местных сопротивлений, входящих в массоподводящую систему. При этом конечной целью является установление взаимосвязи пульсаций давления на выходе из источника и напорного ящика, что и будет, главным образом, определять колебания массы 1 м^2 бумаги.

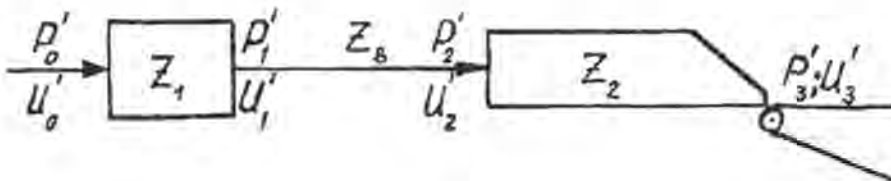
Известно, что передаточная функция любой сложной системы с последовательно соединенными агрегатами, к которым относятся и массоподводящие системы бумагоделательных машин, может быть представлена как произведение составляющих ее передаточных функций:

$$H(s) = \prod_{k=1}^n H_k(s), \quad (1)$$

где $H(s)$ – передаточная функция системы.

При этом амплитудно-фазовая частотная характеристика как частный случай передаточной функции определяется перемножением амплитудно-фазовых частотных характеристик отдельных участков.

Представим массоподводящую систему бумагоделательной машины как расположенный в начале источник пульсаций давления и совокупность последовательно присоединенных элементарных участков. На рисунке показан расчетный участок системы, состоящий из источника пульсаций и агрегата системы, которые соединены простым трубопроводом постоянного сечения. Для массоподводящей системы таким участком, например, может быть узлоловитель – напорный ящик.



Основной принцип расчета заключается в том, чтобы при известном значении амплитуды пульсаций давления на выходе из источника P_1 определить амплитуду пульсаций давления на выходе агрегата, в данном случае напорного ящика P_3 , т. е. вычислить передаточную функцию участка $H_{31}(\omega)$:

$$H_{31} = \frac{P_3(\omega, I)}{P_1(\omega, \theta)}, \quad (2)$$

где ω – круговая частота пульсаций.

Пульсации давления P_2 на входе сопротивления Z_2 определяются передаточной функцией $H_{21}(\omega)$ при известных характеристиках пульсаций P_1 , а пульсации P_3 – функцией $H_{32}(\omega)$ при известном P_2 .

Тогда, с учетом вышесказанного, можно записать передаточную функцию для рассматриваемого участка массоподводящей системы:

$$H_{31}(\omega) = H_{21}(\omega)H_{32}(\omega). \quad (3)$$

Для определения передаточных функций с учетом реологических свойств бумажной массы была разработана система, состоящая из уравнения движения и уравнения неразрывности:

$$\frac{dU}{dt} + \frac{2(\tau_n - \sum_{k=1}^{n+1} A_k e^{-\alpha_k \dot{\gamma}})}{\rho R} = -\frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx};$$

$$\frac{dU}{dx} = -\frac{1}{E_{np}} \frac{dP}{dt}, \quad (4)$$

где τ_n – нестационарное касательное напряжение;

$\sum_{k=1}^{n+1} A_k e^{-\alpha_k \dot{\gamma}}$ – реологический член, характеризующий структурные

изменения в потоке волокнистой суспензии;

ρ – плотность суспензии;

R – радиус трубопровода;

E_{np} – приведенный модуль упругости.

Проведем при нулевых начальных условиях преобразование по Лапласу этих уравнений с использованием передаточной функции, связывающей нестационарное касательное напряжение и скорость. Данная передаточная функция впервые была получена Д.Н. Поповым [1] для ньютоновских сред. С учетом реологических особенностей бумажной массы она может быть записана как

$$H_{\tau u}(s) = \frac{2 \left[\tau_n - \sum_{k=1}^{n+1} A_k e^{-\alpha_k \dot{\gamma}} \right](s)}{U(s)}. \quad (5)$$

Тогда, с учетом полученной передаточной функции, систему (4) приведем к виду

$$\left[\rho s + \frac{2H_w(s)}{R} \right] U(s) = -\frac{dP(s)}{dx}; \quad (6)$$

$$F_{np} \frac{dU}{dx} = -s p(s).$$

Уравнения (6) позволяют определить отклонения давления и скорости от установившихся значений в любом сечении массоподводящей системы бумагоделательной машины.

Для прямого трубопровода длиной l известна система уравнений, связывающая давление и скорость вязкой сжимаемой жидкости в начале и конце участка [1], однако она не учитывает фактор отражения от агрегатов и местных сопротивлений:

$$P_2'(s, l) = \operatorname{ch}[\Theta(s)l] P_1'(s, 0) - Z_b(s) \operatorname{sh}[\Theta(s)l] U_1'(s, 0);$$

$$U_2'(s, l) = \frac{1}{Z_b(s)} \operatorname{sh}[\Theta(s)l] P_1'(s, 0) + \operatorname{ch}[\Theta(s)l] U_1'(s, 0), \quad (7)$$

где $\Theta(s)$ – операторный коэффициент распространения возмущений при распространении затухающих гармонических колебаний;

$Z_b(s)$ – операторное волновое сопротивление участка трубопровода.

Необходимо отметить качественную сходимость данных уравнений как для ньютоновских, так и неньютоновских сред, к которым относится бумажная масса. Количественные отклонения связаны с реологическими особенностями, характерными для суспензий бумажной массы. В целях определения уровня пульсационных возмущений на выходе из напорного ящика перейдем к исходной передаточной функции. Для этого из системы (7) исключим $U_1'(s, 0)$ и $U_2'(s, l)$. В соответствии с определением импеданса введем граничные условия, связывающие пульсации давления в начале и конце трубопровода с импедансами источника и напорного ящика:

$$P_1'(s, 0) = Z_1(s) U_1'(s, 0); \quad P_2'(s, l) = Z_2(s) U_2'(s, l), \quad (8)$$

где $Z_1(s)$ и $Z_2(s)$ – импедансы в начале и конце расчетного участка.

Это позволит учесть фактор отражения пульсаций давления. Подставим граничные условия во второе уравнение системы (7), обозначив $\varphi_l = [\Theta(s)l]$. После преобразований получим передаточную функцию для участка трубопровода с учетом отражения:

$$H_{21}(s) = \frac{P_2'(s, l)}{P_1'(s, 0)} = \frac{Z_2(s)}{Z_1(s)} \operatorname{ch} \varphi_l - \frac{Z_2(s)}{Z_b(s)} \operatorname{sh} \varphi_l. \quad (9)$$

Аналогично найдем передаточные функции для агрегатов, расположенных в начале и конце участка:

$$H_{20}(s) = \frac{P_1'(s, 0)}{P_0'(s)} = \frac{\operatorname{ch} \varphi_l + \frac{Z_b(s)}{Z_2(s)} \operatorname{sh} \varphi_l}{\left[1 + \frac{Z_1(s)}{Z_2(s)} \right] \operatorname{ch} \varphi_l + \left[\frac{Z_b(s)}{Z_2(s)} + \frac{Z_1(s)}{Z_b(s)} \right] \operatorname{sh} \varphi_l}; \quad (10)$$

$$H_{32}(s) = 1 + \frac{Z_2(s)[Z_1(s)\operatorname{sh} \varphi_l - Z_b(s)\operatorname{ch} \varphi_l]}{Z_b(s)[Z_1(s)\operatorname{ch} \varphi_l + Z_b(s)\operatorname{sh} \varphi_l]}, \quad (11)$$

Передаточную функцию агрегата определим экспериментально на основе взаимного спектрального анализа как совокупность амплитудной и фазовой частотных характеристик.

Комплексное волновое сопротивление трубопровода, а также импедансы устройств, подключенных к его концам, запишем в виде суммы активных и реактивных составляющих:

$$Z_b(j\omega) = R_b + jx_b; Z_1(j\omega) = R_1 + jx_1; Z_2(j\omega) = R_2 + jx_2, \quad (12)$$

где R_1 – активная составляющая импеданса;

x_1 – реактивная составляющая импеданса.

Если известны волновое сопротивление участка трубопроводной линии и импедансы местных сопротивлений, то по приведенным выше зависимостям можно определить основные пульсационные характеристики агрегата массоподводящей системы. Если же его импеданс неизвестен, возникает необходимость решения обратной задачи, т. е. определения импеданса по амплитудной и фазовой частотным характеристикам устройства, полученным экспериментальным путем. Значение амплитудной характеристики показывает отношение уровня пульсаций давления на выходе агрегата к уровню пульсаций на его входе. Фазовая характеристика имеет значение угла, измеренного в радианах, и показывает сдвиг фазы между входным и выходным сигналами.

Таким образом, полученные теоретические зависимости позволяют определить передаточную функцию как расчетного участка, в состав которого могут входить любые агрегаты, так и всей массоподводящей системы в целом. Обобщенная оценка динамических характеристик в системе массоподвода дает возможность установить влияние любого агрегата на качество напуска, прогнозировать изменение условий напуска, а следовательно, колебания массы 1 м^2 бумажного полотна при конструктивных или технологических изменениях в системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Попов Д.Н. Нестационарные гидромеханические процессы. - М.: Машиностроение, 1982. - 240 с. [2]. Терентьев О.А., Куров В.С., Смирнова Э.А. Реологические основы процесса массоподдачи на бумагоделательную машину // Лесн. журн. - 1992. - № 1. - С. 85-89. - (Изв. высш. учеб. заведений).

Поступила 25 мая 1995 г.

УДК 676.273.3.017.42

А.В. ГУРЬЕВ, В.И. КОМАРОВ, В.П. ЕЛЬКИН, В.В. КАСЬЯНЕНКО
Архангельский государственный технический университет
АО "Архангельский ЦБК"



Гурьев Александр Владиславович родился в 1965 г., окончил в 1990 г. Архангельский лесотехнический институт, ассистент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет 4 печатных работы в области исследования прочностных и деформационных свойств картона.



Комаров Валерий Иванович родился в 1946 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 100 печатных работ в области исследования свойств деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.



Елькин Владимир Павлович родился в 1947 г., окончил в 1975 г. Архангельский лесотехнический институт, генеральный директор ДАО "Картон" АО "Архангельский ЦБК". Имеет 3 печатные работы в области технологии производства целлюлозы.



Касьяненко Валентина Васильевна родилась в 1948 г., окончила в 1975 г. Архангельский лесотехнический институт, начальник отдела технического контроля ДАО "Картон" АО "Архангельский ЦБК"

ЗАВИСИМОСТЬ КАЧЕСТВА ГОФРИРОВАННОГО КАРТОНА ОТ СТАБИЛЬНОСТИ СВОЙСТВ КАРТОНА-ЛАЙНЕРА И ФЛЮТИНГА ПО ШИРИНЕ РУЛОНОВ

Показано влияние вариации свойств картона и бумаги по ширине полотна рулонов, поступающих в гофротарное производство, на качество гофрированного картона.

The variation in fluence of cardboard and paper properties by the width of the rolls' panel entering into corrugated-container manufacture on the quality of corrugated cardboard has been revealed.

Одной из причин непостоянства качества гофрированного картона является изменчивость свойств исходных материалов – картона для плоских слоев гофрированного картона (картон-лайнер) и бумаги для гофрирования (флутинг). Особенно это проявляется, когда используют картон одной и той же марки, но от разных изготовителей [2]. Другая причина – вариация свойств картона и бумаги по ширине полотна, связанная с особенностями технологии их изготовления.

На изменение показателей качества картона-лайнера, флутинга и гофрированного картона по ширине полотна влияет множество различных факторов. Для исходных материалов – это, прежде всего, технологические параметры работы картоноделательной машины, для гофрокартона – свойства исходных материалов и технологические параметры работы гофроагрегата.

Экспериментальные данные для оценки влияния вариации свойств картона-лайнера и флутинга по ширине рулонов на качество гофрированного картона получены в цехе по производству гофротары АО "Архангельский ЦБК" в 1995 г.

Образцы бумаги для гофрирования, картона для плоских слоев, поступающего как на гофрировальный агрегат, так и на клеильную машину, отбирали в трех точках по ширине. Рулоны стандартной ширины 2100 мм разбивали на три равные части по 700 мм. Первая точка отбора – с лицевой стороны; вторая – в середине рулона; третья – со стороны привода. Образцы гофрированного картона, изготовленного из соответствующих рулонов исходных материалов, отбирали по тому же принципу.

У каждого из материалов определяли ряд показателей механических свойств, регламентируемых стандартами на конкретный вид продукции. Образцы перед испытаниями подвергали кондиционированию. У бумаги для гофрирования определяли массу 1 м^2 , сопротивление продавливанию, плоскостному и торцовому сжатию, удельное сопротивление разрыву; у картона-лайнера – массу 1 м^2 , сопротивление продавливанию и разрушающее усилие при сжатии кольца. Механические свойства гофрированного картона оценивали сопротивлением продавливанию и торцовому сжатию.

Результаты испытаний показали, что в отдельных случаях наблюдается значительное колебание характеристик качества картона-лайнера и флутинга по ширине.

Например, сопротивление продавливанию бумаги для гофрирования возрастало от 410 кПа на лицевой стороне до 490 кПа на приводной стороне гофроагрегата. В нескольких случаях выявлено резкое снижение сопротивления торцовому сжатию на приводной стороне рулонов. Минимальное изменение по ширине рулонов бумаги для гофрирования наблюдалось у показателя удельного сопротивления разрыву.

Картон-лайнер, поступающий на гофроагрегат, имел в исследуемом периоде стабильную массу 1 м^2 и толщину по ширине. Однако встречались случаи значительной вариации сопротивления продавливанию и разрушающего усилия при сжатии кольца.

Картон-лайнер, поступающий на клеильную машину, также имел стабильную массу 1 м^2 и толщину, за исключением одного отбо-

ра, но показатели его механической прочности обнаруживали значительный разброс значений по ширине полотна. Например, сопротивление продавливанию было максимальным в середине рулона (690 кПа), минимальным – с приводной стороны (590 кПа).

Таким образом, вариация свойств исходных материалов по ширине рулонов может привести при определенных условиях к различию в свойствах гофрированного картона.

В ходе эксперимента были выявлены случаи, когда колебания свойств исходных материалов по ширине приводят к колебаниям показателей качества гофрокартона, а следовательно, и качества гофротары. Два наиболее характерных примера приведены в таблице.

Как видно из таблицы (пример 1), показатели качества гофрокартона с лицевой стороны ниже, чем в середине рулона и со стороны привода. Можно предположить, что на такой характер изменения влияет суммарный эффект вариации основных показателей качества исходных материалов по ширине. Большинство из них имеют минимальные значения с лицевой стороны рулона. Исключение составляет сопротивление продавливанию картона, поступающего на гофромашину. Его значения с лицевой стороны больше. Однако значительные различия сопротивления продавливанию бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев, поступающего на клеильную машину, по сравнению с серединой и приводной частью, способствуют снижению сопротивления продавливанию гофрированного картона. Более низкое значение сопротивления торцовому сжатию с лицевой стороны обусловлено, по нашему мнению, низкими значениями разрушающего усилия при сжатии кольца двух плоских слоев картона, хотя сопротивление торцовому сжатию бумаги для гофрирования остается стабильным.

Во втором случае (пример 2) минимальные значения характеристик качества гофрированного картона наблюдались на приводной стороне гофроагрегата. По сопротивлению продавливанию гофрированный картон с лицевой стороны и из середины листа соответствовал, согласно стандарту [1], марке T12 класса 1, а с приводной стороны – самой низшей марке T11, однако для класса 1 данный картон имеет большой запас прочности по сопротивлению торцовому сжатию. При отнесении этого гофрокартона к классу 2 по сопротивлению торцовому сжатию в середине листа он удовлетворяет требованиям стандарта [1] для марки T25, но с лицевой и приводной части гофроагрегата – лишь для марки T24.

Наблюдаемый разброс качественных показателей гофрированного картона по ширине полотна обусловлен более низкими значениями массы 1 м^2 , сопротивления продавливанию и разрушающего усилия при сжатии кольца с приводной стороны у рулонов флотинга и картона-лайнера, поступающего на клеильную машину. Кроме того, более низкие значения разрушающего усилия при сжатии кольца на лицевой стороне, по сравнению с серединой полотна, у обоих плоских слоев приводят в той же точке к снижению значения сопротивления торцовому сжатию гофрированного картона.

Таким образом, при определенных условиях нестабильность свойств по ширине рулонов исходных материалов способствует появлению различий в свойствах гофрокартона, а в дальнейшем – и изделий из него.

Для снижения влияния вариации свойств компонентов гофрированного картона по ширине полотна на его качество необходимо усилить производственный контроль за показателями исходных материалов. Одновременно желательно изучить возможность прогнозирования свойств гофрированного картона на основе известных свойств полуфабрикатов для конкретного технологического режима.

**Изменение показателей исходных материалов
и гофрированного картона по ширине**

Показатели	Значения показателей в точках		
	1	2	3
Бумага для гофрирования			
Масса 1 м ² , г	118/128	123/122	121/113
Сопротивление продавливанию, кПа	355/360	383/313	387/265
Сопротивление плоскостному сжатию, Н	244/265	252/263	255/224
Сопротивление торцовому сжатию, кН/ м	1,66/1,78	1,66/1,67	1,68/1,43
Картон для плоских слоев с гофромашины			
Масса 1 м ² , г	148/146	150/150	148/149
Сопротивление продавливанию, кПа	563/521	533/589	494/607
Разрушающее усилие при сжатии кольца, Н	257/254	281/292	273/302
Картон для плоских слоев с клеильной машины			
Масса 1 м ² , г	144/145	150/145	148/139
Сопротивление продавливанию, кПа	489/554	583/583	603/477
Разрушающее усилие при сжатии кольца, Н	231/289	254/300	221/242
Гофрокартон			
Сопротивление продавливанию, кПа	1,21/1,31	1,47/1,31	1,40/1,25
Сопротивление торцовому сжатию, кН/ м	3,60/5,00	4,20/5,40	4,30/4,70

Примечание. В числителе приведены данные из примера 1, в знаменателе – из примера 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. ГОСТ 7376 – 89. Картон гофрированный. Общие технические условия. - Введ. 01.01.92 до 01.01.96.-М.: Изд-во стандартов, 1989. [2]. Vergunst A. Corrugated quality demands standards// Woaxboard Containers.-1989.-Vol. 96, N12. - P. 34-35.

Поступила 20 февраля 1996 г.

УДК 630*864.9:661.183.2

Е. В. ПЕТРОВА, Л. Н. ГРИГОРЬЕВ, А. Г. ЧЕРКАШИН, Т. И. БУРЕНИНА

**С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров**



Петрова Елена Владимировна родилась в 1969 г., окончила в 1992 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, аспирант кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 4 научных труда в области адсорбционной очистки газовых выбросов.



Григорьев Лев Николаевич родился в 1941 г., окончил в 1965 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, кандидат технических наук, доцент кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 126 научных трудов в области химической очистки выбросов в атмосферу и утилизации промышленных отходов.



Черкашин Алексей Геннадьевич родился в 1971 г., окончил в 1994 г. С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, аспирант кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов этого же университета. Имеет 1 научный труд в области очистки газовых выбросов.



Буренина Татьяна Ивановна родилась в 1951 г., окончила в 1973 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, старший преподаватель кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 35 научных трудов в области химической очистки газовых выбросов в атмосферу и утилизации промышленных отходов.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ

Дана оценка условий синтеза окисленных активных лигнинных углей с использованием в качестве сравнительного критерия величины удельной поверхности. Показано, что адсорбция паров органических веществ на окисленных активных лигнинных углях сопровождается хемосорбционным эффектом.

The estimation of synthesis conditions of oxidized lignin active carbon using the values of specific surface as a comparative criterion has been given. It has been shown that adsorption of organic substances vapours on active lignin carbon is accompanied by chemisorption effect.

Одним из практически важных направлений утилизации технических лигнинов является синтез на их основе активных углей. Разработаны различные варианты технологии производства активных лигнинных углей [3, 4, 8, 11, 12, 14]. Однако широкого промышленного спроса они пока не имеют. Одной из возможных причин этого является, на наш взгляд, малый ассортимент получаемых углей, сравнительно невысокие адсорбционные свойства, высокая зольность, что определяет узкую область их применения. В некоторых из опубликованных работ получение активных углей ограничивается применением их для использования в системах очистки конкретного потока сточных вод [8, 11, 12]. В литературе явно недостаточно сведений о применении лигнинных активных углей для очистки выбросов в атмосферу, а также в качестве катализаторов различных технологических процессов, в частности технологии органического синтеза.

Цель работы – расширить ассортимент углеродных адсорбентов из технических лигнинов и область использования за счет получения гранулированных окисленных активных углей селективного назначения.

В задачу входило определение условий окисления активного лигнинного угля, его состава и пористой структуры, а также возможности применения его в системах очистки газов и в качестве катализаторов органического синтеза.

Получение и применение окисленных промышленных активных углей с целью регулирования их ионообменных свойств достаточно широко освещено в литературе [13]. Значительно меньше встречается информации о получении окисленных углей, в частности на основе технических лигнинов, в целях использования их сорбционных и каталитических свойств.

Исходный активный уголь (АУ) с размером гранул $(3 \dots 6) \cdot 10^{-3}$ м получали из гидролизного лигнина Сегежского ЦБК путем формования (без связующего), сушки, пиролиза при температуре $500 \dots 550$ °С в течение 1 ч и активации водяным паром при температуре $600 \dots 700$ °С в течение 4 ч. Пиролиз и активацию проводили в кварцевой реторте

вместимостью $120 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. При окислении АУ воздухом получали уголь условной марки АУО. Для достижения более высоких значений окисленности АУ подвергали хлорированию и гидроксигированию, а в качестве окислителя использовали хлористый хромил; при этом получали уголь условной марки АУО-Сг.

Структурные параметры углей определяли по методикам, изложенным в [5]; окисленность угля (мг-экв/г) оценивали по адсорбции NaOH из 0,1 н. раствора [13]; функциональные группы анализировали на основании работ [2, 10]. Определение дифференциальных теплот адсорбции проводили газохроматографическим методом [9] с использованием в качестве адсорбата бензола (марка – х.ч. для хроматографии). Адсорбционно-каталитические свойства окисленных образцов углей (фракция $(0,25 \dots 0,50) \cdot 10^{-3} \text{ м}$) изучали импульсным методом [6] на хроматографе «Сhrom-5» с детекторами по теплопроводности (адсорбционные свойства) и ионизации пламени (каталитические свойства).

Для оценки условий окисления АУ исходили из принципа оптимальности. В качестве критериев оптимальности были приняты: величина удельной поверхности мезопор $S_{\text{уд}}$ и значение поверхностной окисленности η .

На первом этапе исследований был реализован двухуровневый метод полного факторного эксперимента. Условия опытов приведены в табл. 1. Интервалы изменения факторов в табл. 1 выбраны с учетом известной информации об аналогичных термических процессах.

Таблица 1
Условия синтеза окисленного лигнинного угля

Образец угля	Температура, °С	Продолжительность окисления, ч	Линейная скорость потока воздуха, м/с	Удельная поверхность, м ² /г	Окисленность угля, мг-экв/г
АУО-8	400	4	0,2	94,66	0,71
АУО-11	300	4	0,2	82,98	0,32
АУО-7	400	3	0,2	93,89	0,69
АУО-2	300	3	0,2	75,35	0,27
АУО-6	400	4	0,1	93,73	0,81
АУО-10	300	4	0,1	85,80	0,34
АУО-5	400	3	0,1	94,93	0,66
АУО-9	300	3	0,1	79,88	0,34
АУО-Сг-1	-	-	-	41,73	1,94
АУО-Сг-2	-	-	-	74,49	1,25
АУ	-	-	-	72,40	0,24

В качестве факторов, влияющих на процесс окисления, рассмотрены температура t , продолжительность окисления τ и линейная скорость ω потока воздуха.

В результате расчета коэффициентов регрессии и их значимости по критерию Стьюдента [1] получены линейные уравнения для определения η и $S_{\text{уд}}$:

$$\eta = 0,52 + 0,20 X_1 + 0,03 X_2; \quad (1)$$

$$S_{уд} = 87,65 + 6,60 X_1 + 1,64 X_2, \quad (2)$$

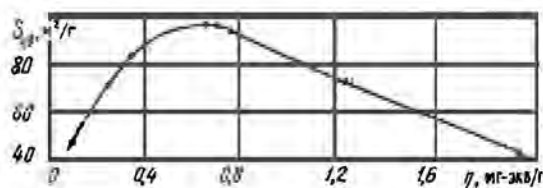
где X_1, X_2 – соответственно кодированные значения температуры и продолжительности окисления,

$$X_1 = \frac{t \pm 350}{50}; \quad X_2 = \frac{\tau \pm 3,5}{0,5}$$

Уравнения (1) и (2) являются адекватными: расчетные значения критерия Фишера F_p меньше табличного F_{τ} . Для уравнения (1) $F_p = 0,72$, $F_{\tau} = 4,46$; для уравнения (2) – $F_p = 1,82$, $F_{\tau} = 5,12$.

В связи с тем, что линейная скорость потока воздуха, незначимая для условий, приведенных в табл. 1, оказалась незначимой и при более широком интервале (0,1 ... 0,4 м/с), было решено отказаться от общепринятого по этому фактору поиска оптимума, требующего значительных экспериментальных затрат, и перейти к изучению влияния непосредственно окисленности угля на величину удельной поверхности, реализуя, с учетом уравнения (1), дополнительные опыты при больших значениях η .

Рис. 1. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ от величины окисленности η



На рис. 1 видно, что при условиях опытов, обеспечивающих $\eta \leq 0,6 \dots 0,7$ мг-экв/г, имеет место образование только поверхностных функциональных групп с одновременным увеличением удельной поверхности мезопор без существенного изменения параметров пористой структуры (табл. 2). При $\eta > 0,7$ мг-экв/г наблюдается тенденция к снижению этих параметров, что, скорее всего, обусловлено протеканием окислительных процессов непосредственно в углеродной матрице с образованием CO_2 и H_2O . Зависимость $S_{уд} = f(\eta)$ (рис. 1) адекватно аппроксимируется уравнением

$$S_{уд} = 334,94 \eta^{0,86} e^{-1,36 \eta} \quad (3)$$

где η – рассчитывается по уравнению (1).

В табл. 2 приведены структурные характеристики отдельных образцов АУО различной окисленности. При $\eta > 0,7$ мг-экв/г

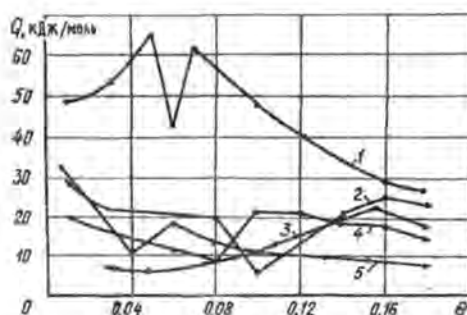
Таблица 2

**Параметры пористой структуры и химический состав
исследуемых образцов**

Показатели	Значения показателей для углей					
	АУ	АУО-10	АУО-5	АУО-8	АУО-6	АУО-Сг-1
Плотность, г/см ³ :						
насыпная	0,503	0,424	0,419	0,392	0,403	-
кажушаяся	0,375	0,738	0,717	0,684	0,709	-
истинная	1,855	1,792	1,944	1,906	1,889	-
Объем пор, см ³ /г:						
суммарный	0,811	0,797	0,881	0,938	0,882	-
макро-	0,452	0,384	0,469	0,489	0,506	-
мезо-	0,106	0,124	0,136	0,119	0,150	0,059
микро-	0,253	0,289	0,276	0,329	0,226	0,125
Структурные константы:						
предельный сорбционный объем, см ³ /г	0,359	0,413	0,412	0,448	0,376	0,184
константа $V \cdot 10^6$, град ²	0,971	0,934	0,532	0,993	0,665	0,407
характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль	19,4	20,1	26,1	19,2	23,5	29,9
постоянная уравнения Дубинина-Астахова n	1,79	1,81	2,16	1,71	1,73	2,31
Содержание функциональных групп, мг-экв/г:						
фенольные	0,10	0,17	0,28	0,24	0,37	0,91
кислотные	0,24	0,27	0,38	0,47	0,44	1,03
перекисные	0,06	0,08	0,15	0,16	0,18	0,42
альдегидные	0,11	0,19	0,21	0,29	0,30	0,87

наблюдается заметное уменьшение объема микропор, увеличение характеристической энергии адсорбции, что объясняется снижением размера микропор. Показатель n в термическом уравнении Дубинина-Астахова изменяется, но остается близким к 2, что позволяет оценивать окисленные образцы угля при $\eta \leq 0,7$ мг-экв/г как достаточно однородные микропористые сорбенты [9].

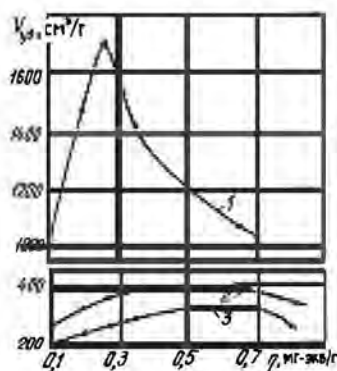
Рис. 2. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции бензола Q от степени заполнения поверхности θ : 1 – АУО-Сг-1; 2 – АУО-10; 3 – АУ; 4 – АУО-6; 5 – АУО-8



Для оценки общих свойств окисленных углей важной является информация о дифференциальных теплотах адсорбции (ДТА) и их распределении в зависимости от степени заполнения поверхности θ . Из рис. 2 видно, что характер изменения ДТА сложен и отличается от общепринятого [9]. Величина ДТА для окисленных образцов угля выше, чем у исходного АУ, что можно объяснить меньшим размером микропор и большим их объемом, а также наличием других, пока невыясненных, взаимодействий молекул адсорбата с поверхностью окисленного угля. Появление нескольких пиков при небольших степенях заполнения поверхности также, на наш взгляд, связано с появлением этих взаимодействий.

На основании приведенных данных можно отметить, что активный лигнинный уголь, в зависимости от величины окисленности, может выполнять функции адсорбента и его можно рекомендовать для исследований по очистке и рекуперации загрязняющих веществ из газов и сточных вод (при $\eta < 0,7$ мг-экв/г), а также в качестве катализатора окислительно-восстановительных процессов в системах обезвреживания газов и сточных вод и в технологии органического синтеза (при $\eta > 0,7$ мг-экв/г).

Рис. 3. Зависимость удельного удерживаемого объема $V_{уд}$ от величины окисленности η : 1 – бензол; 2 – пропанол-2; 3 – ацетон



Адсорбционную активность различных образцов окисленного угля оценивали по величине удерживаемого объема $V_{уд}$. На рис. 3 приведены зависимости удерживаемых объемов бензола, ацетона и пропанол-2 от величины окисленности при температуре 150 °С. Характер кривых, приведенных на рис. 3, показывает, что окисление активного угля до величины $\eta = 0,71$ мг-экв/г не приводит к снижению его адсорбционной активности относительно паров неполярных соединений (например бензола), способствуя повышению ее по парам

полярных соединений (ацетона, пропанола-2). При небольшой окисленности угля ($\eta = 0,10 \dots 0,25$ мг-экв/г) имеет место повышение его адсорбционной активности относительно паров бензола. Следовательно, при определенных условиях окисления можно получать активные угли с более высокой, чем у промышленных образцов углей, адсорбционной активностью по веществам различных классов.

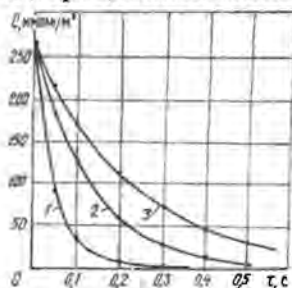


Рис. 4. Кинетические кривые дегидрогенизации пропанола-2 при различной температуре: 1 – 240; 2 – 200; 3 – 180 °C

Каталитическую активность окисленного лигнинного угля (образец АУО-Сг-1) изучали на примере дегидрогенизации пропанола-2 в газовой фазе. Эта реакция используется для синтеза ацетона при температуре 300 ... 400 °C в присутствии различных катализаторов (медные, платиновые и др.) [7]. При этом выход ацетона составляет 75 ... 80 %.

Из рис. 4 видно, что окисленный углеродный материал является более активным, чем известные промышленные катализаторы. В его присутствии высокий выход ацетона достигается при меньших значениях температуры. Скорость реакции окислительной дегидрогенизации W на образце АУО-Сг-1 подчиняется уравнению первого порядка

$$W = KC,$$

где K – константа скорости, $K = 3,43 \cdot 10^6 e^{-\frac{E}{RT}}$, с⁻¹;

E – кажущаяся энергия активации, $E = 51243,70$ Дж/моль;

R – газовая постоянная;

T – температура реакции, К;

C – текущая концентрация пропанола-2, ммоль/м³.

Следует отметить, что реакцию дегидрогенизации проводят в бескислородной среде (в токе гелия), скорость ее с течением времени снижается. Однако в присутствии кислорода воздуха активность образца АУО-Сг-1 восстанавливается, снижения скорости реакции не наблюдается.

Таким образом, на примере рассмотренной реакции можно отметить реальную возможность использования лигнинных углей, окисленных до $\eta \geq 0,6 \dots 0,7$ мг-экв/г, в качестве катализаторов для интенсификации различных технологических процессов (дегидрогенизация спиртов, окислительно-восстановительные и др.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. – Киев: Вища шк., 1976. – 184 с. [2]. Бозм Х.П. Химическая идентификация поверхностных групп // Катализ: Стереохимия и

механизмы органических реакций. - М.: Мир, 1968. - С. 186 - 288. [3]. Векшегонов Ф.Я., Козлов В.Н. Исследование активированных углей, полученных из лигнина // Химическая переработка и защита древесины. - Рига, 1964. - С. 107-113. [4]. Ворожбитова Л.Н., Бойкова Г.И., Серегина Т.А. Свойства углей из лигнина, уплотненного лигниновой смолой // Получение, структура и свойства сорбентов. - Л.: Изд-во ЛТИ, 1978. - С. 39-46. [5]. Вяхирев Д.А., Шишунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. - М.: Высш. шк., 1987. - 335 с. [6]. Гаврилина Л.Я., Вяхирев Д.А. Газовая хроматография в каталитических исследованиях // Успехи химии.-1967.-Т. XXXVI, Вып. 2.- С. 362 - 375. [7]. Давыдова И.Р., Киперман С.Л., Николаева Н.В. О кинетике дегидрогенизации изопропилового спирта в жидкой фазе // Кинетика и катализ. - 1963. - Т.IV, Вып. 4. - С. 603-615. [8]. Епифанцева Е.И. и др. Получение и исследование свойств адсорбентов на основе шлам-лигнина // Проблемы охраны труда: Тез. докл. V Всесоюз. науч. конф. / МИТХТ, Рубежан. филиал Ворошиловград. машиностроит. ин-та. - Рубежное, 1986. - С. 336-337. [9]. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. - 592 с. [10]. Критчфилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. - М.: Мир, 1963. - 215 с. [11]. Мазитов Л.А. и др. Характеристики активного угля из бардяного концентрата при очистке сточной воды Туринского ЦБЗ // Исследования структуры и свойств бумаги: Сб. тр. / ЦНИИБ. - М., 1983. - С. 70-80. [12]. Мазитов Л.А. и др. Характеристики активного угля из отработанного сульфитного щелока производства целлюлозы при адсорбции ClO_2 и Cl_2 из их водных растворов // Химические методы интенсификации технологии бумаги: Сб. тр. / ЦНИИБ. - М.: ВНИПИЭИлеспром, 1984. - С. 81-99. [13]. Тарковская И.А. Окисленный уголь. - Киев: Наук. думка, 1981. - 200 с. [14]. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. - М.: Лесн. пром-сть, 1983. - 200 с.

Поступила 11 мая 1995 г.

УДК 630*866

*С.Н. ВАСИЛЬЕВ, Е.Г. АКСЕНОВА, Г.М. ОСТРОВСКИЙ, В.И. РОЩИН,
Р.Ш. АБИЕВ, М.Ю. ТРОСКИНА*

С.-Петербургская лесотехническая академия
С.-Петербургский государственный технический университет

Васильев Сергей Николаевич родился в 1963 г., окончил в 1986 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии лесохимических производств и биологически активных веществ С.-Петербургской ЛТА. Сфера научных интересов – изучение химического состава экстрактивных веществ основных лесобразующих пород России; установление связи структура – свойство выделяемых соединений; поиск путей извлечения этих соединений методами химической технологии и создания на их базе препаратов, обладающих уникальными свойствами.





Аксенова Евдокия Георгиевна родилась в 1944 г., окончила в 1967 г. Ленинградский государственный технологический институт, кандидат технических наук, старший научный сотрудник С.-Петербургского государственного технического университета. Область научных интересов – процессы и аппараты химических и других смежных производств. Имеет ряд печатных трудов, 15 авторских свидетельств и 8 патентов РФ.



Островский Георгий Максимович родился в 1944 г., окончил в 1967 г. Ленинградский государственный технологический институт, доктор технических наук, профессор С.-Петербургского государственного технического университета. Область научных интересов – процессы и аппараты химической технологии.



Рошин Виктор Иванович родился в 1945 г., окончил в 1972 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии лесохимических производств и биологически активных веществ С.-Петербургской ЛТА. Имеет более 130 печатных трудов в области изучения состава соединений экстрактивных веществ биомассы дерева и их биологической активности; теории и технологии получения продуктов на основе экстрактивных веществ.



Абиев Руфат Шовкетович родился в 1966 г., окончил в 1987 г. Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, кандидат технических наук, ассистент кафедры оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры С.-Петербургского государственного технического университета. Область научных интересов – процессы и аппараты химической технологии, в частности пульсационная резонансная аппаратура.



Троскина Марина Юрьевна родилась в 1971 г., окончила в 1993 г. С.-Петербургскую лесотехническую академию, аспирант кафедры лесохимических производств и биологически активных веществ этой же академии. Имеет 1 печатную работу в области изучения процессов извлечения и разделения экстрактивных веществ древесной зелени хвойных пород.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ НА ПОРИСТОСТЬ РАСТИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

Приведены результаты анализа пористой структуры образцов древесной зелени до и после процесса экстракции; показано влияние способа экстрагирования на глубину проникновения экстрагента в частицу измельченной древесной зелени и, следовательно, степень извлечения биологически активных веществ.

The analysis results of greenwood samples' porous structure before and after the extraction process have been given. The effect of extraction process on the depth of extractant's penetration into a particle of ground greenwood and, therefore, the extraction degree of biologically-active substances has been revealed.

В работе [3] было показано, что периодические изменения давления (периодические воздействия – ПВ) в жидкой среде способствуют пропитке ею капиллярно-пористых тел и извлечению из них растворимых веществ. Это связано с тем, что защемленный в капиллярах пористого тела газ при ПВ периодически изменяет свой объем и приводит к колебательному движению жидкости в капиллярах, способствуя проникновению растворителя и отводу растворенных веществ.

Ранее это было подтверждено косвенно [1]. При экстрагировании измельченной древесной зелени (ДЗ) с влажностью 50 % дефлегмационно-оросительным способом (ДОС) и методом ПВ в пульсационном резонансном экстракторе было установлено, что при ПВ эффективность процесса повышается в значительной степени. Попытаемся дать количественную оценку полученным в [1] результатам по изменениям объемов компонентов, составляющих структуру ДЗ.

Для решения этой задачи были взяты образцы исходной и обработанной [1] ДЗ, которые высушивали и анализировали. В процессе исследований были определены пористость и истинная плотность образцов исходной (до обработки растворителем) ДЗ (ИДЗ), а также образцов, обработанных методом ПВ в пульсационном резонансном экстракторе 80 % - м изопропанолом в течение 90 мин при температуре 75 °С с максимальным выходом экстрактивных веществ (ЭВ) 36,2 % и методом ДОС сначала гексаном, а затем изопропанолом той же концентрации по 120 мин каждым растворителем с максимальным выходом ЭВ на каждой ступени обработки соответственно 5,6 и 26,9 % от массы абс. сухого сырья (общий выход ЭВ – 32,5 %).

Можно принять, что высушенная ДЗ состоит из растительного каркаса, содержащего целлюлозу и лигнин, и сухих ЭВ. Тогда кажущаяся плотность ρ_k ДЗ и объемные доли ее компонентов взаимосвязаны следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \rho_k &= \rho_u \epsilon_u + \rho_s \epsilon_s + \rho_n \epsilon_n; \\ \epsilon_u + \epsilon_s + \epsilon_n &= 1, \end{aligned} \quad (1)$$

где ρ_u, ρ_3, ρ_n – соответственно плотности компонентов целлюлозно-лигнинного каркаса, ЭВ и вещества, заполняющего поры, кг/м³;

$\varepsilon_u, \varepsilon_3, \varepsilon_n$ – объемные доли этих компонентов, м³/м³.

Поскольку перед анализом образцы сушили, то предполагалось, что поры сухой ДЗ заполнены газом и, следовательно, выполняется соотношение $(\rho_u \varepsilon_u + \rho_3 \varepsilon_3) \gg \rho_n \varepsilon_n$, в результате чего (1) упрощается:

$$\begin{aligned} \rho_k &= \rho_u \varepsilon_u + \rho_3 \varepsilon_3 + \rho_n \varepsilon_n; \\ \varepsilon_u + \varepsilon_3 + \varepsilon_n &= 1. \end{aligned} \quad (2)$$

Следует ожидать, что при экстрагировании за счет вымывания ЭВ из ДЗ их объемная доля понизится, а объемная доля пустот, наоборот, возрастет. В то же время объемная доля нерастворимого целлюлозно-лигнинного каркаса должна оставаться неизменной, что может служить критерием достоверности результатов при изучении пористой структуры ДЗ.

Нами экспериментально определены методом ртутной порометрии объемная доля пустот ε_m в единице массы ДЗ и методом газовой пикнометрии гелием истинные плотности ρ_k образцов ДЗ. Измерения проводили по методике [4]. Связь измеряемых величин через параметры, входящие в (2), находили из следующих соотношений:

$$\rho_k = (\rho_u \varepsilon_u + \rho_3 \varepsilon_3) / (\varepsilon_u + \varepsilon_3); \quad (3)$$

$$\varepsilon_m = \varepsilon_n / \rho_n (\varepsilon_u + \varepsilon_3). \quad (4)$$

Из (2) – (4) имеем

$$\varepsilon_n = \rho_n \varepsilon_m / (1 + \rho_n \varepsilon_m); \quad (5)$$

$$\varepsilon_u = [\rho_k - \rho_3 (1 - \varepsilon_n)] / (\rho_u - \rho_3); \quad (6)$$

$$\rho_k = \rho_n / (1 + \rho_n \varepsilon_m). \quad (7)$$

В расчетах по уравнениям (5) – (7) истинная плотность целлюлозы $\rho_u = 1500$ кг/м³ (по справочным данным), сухих экстрактивных веществ $\rho_3 = 900$ кг/м³ (по результатам экспериментального определения пикнометрическим методом [4]). Опытные значения ε_m (см. таблицу) принимали по интегральной программе, как максимальные показатели для каждого образца.

Окончательной оценкой достоверности проведенных исследований служило сопоставление опытных значений выхода (А) ЭВ с расчетными, которые определяли по изменению содержания ЭВ в обработанной и исходной ДЗ:

$$A = (\varepsilon_3^I - \varepsilon_3^{II}) \rho_3 100 / \rho_{k,и} \quad (8)$$

где $\varepsilon_3^I, \varepsilon_3^{II}$ – объемные доли ЭВ в ДЗ соответственно до и после ее обработки, м³/м³;

$\rho_{k,и}$ – кажущаяся плотность сухой ИДЗ, кг/м³.

Результаты исследований образцов ДЗ

Показатели	Значение показателей для образцов			
	1	2	3	4
Экспериментальные:				
$\rho_{и}, \text{кг/м}^3$	1260	1503	1275	1400
$\epsilon_{и} \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{м}^3$	0,357	1,058	0,660	0,820
$A, \% \text{ масс.}$	0,0	36,2	5,5	32,5
Расчетные:				
$\rho_{к}, \text{кг/м}^3$	869,1	580,2	692,3	651,7
$\epsilon_{п}, \text{м}^3/\text{м}^3$	0,31	0,61	0,45	0,54
$\epsilon_{с}, \text{м}^3/\text{м}^3$	0,41	0,39	0,34	0,40
$\epsilon_{з}, \text{м}^3/\text{м}^3$	0,28	0,00	0,21	0,06
$A, \% \text{ масс.}$	0,0	29,2	7,2	22,7

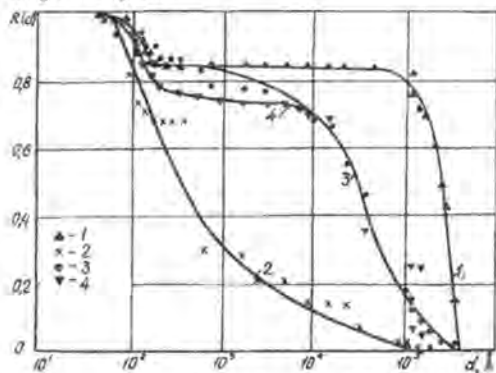
Примечание. Образцы ДЗ: 1 – исходная; 2 – периодическое воздействие изопропанолом; 3 – экстрагирование гексаном при дефлегмационно-оросительном способе; 4 – то же изопропанолом.

Как следует из таблицы, отклонение расчетных значений $\epsilon_{с}$ для всех исследованных образцов ДЗ практически не превышает $\pm 17\%$ и находится в пределах погрешности эксперимента. Расхождение опытных и расчетных значений A составляет $\pm 30\%$, что можно считать удовлетворительным с учетом погрешностей измерений, связанных с рыхлой структурой ДЗ и ее ярко выраженной неоднородностью, для которой известные методы определения пористой структуры не всегда пригодны. Например, получить достоверные опытные результаты по кажущейся плотности образцов не представилось возможным из-за несовершенства метода ртутного заполнения, что не позволило провести сопоставление ее расчетных значений с результатами измерений.

На основании проведенного выше анализа можно заключить, что метод ртутной порометрии дает достоверные результаты. Далее по опытным значениям удельных объемов пор для каждого их размера был проведен качественный анализ путем построения кривых распределения R объема пор по размерам d (см. рисунок). Как следует из представленных на рисунке графиков, в образце ИДЗ (кривая 1) пористость ткани ДЗ сформирована в основном из пор диаметром свыше $100\ 000 \text{ \AA}$. Менее значительную долю ее составляет характерный для структуры растительной ткани [2, 5] участок порового пространства из мелких пор диаметром от 60 до 200 \AA (область более мелких пор из-за ограниченных возможностей метода ртутной порометрии здесь не рассматривается). Согласно кривой 1, средний диаметр пор d_i для ИДЗ соответствует двум размерам: 115 и $200\ 000 \text{ \AA}$. Исходя из средних значений диаметров пор и их удельных объемов в единице массы ИДЗ (по результатам порометрии), удельная поверхность частиц сухой ИДЗ

$$S = 4 \sum_{i=1}^n \epsilon_{Mi} / d_i = 4(0,058 / (1,15 \cdot 10^{-8} + 0,24 / 2 \cdot 10^{-5}) / 10^3 = 20220 \text{ м}^2 / \text{к г},$$

что в сравнении с известным значением удельной поверхности для ДЗ 50 %-й влажности, установленным в [1] опытным путем и соответствующим $2100 \text{ м}^2/\text{кг}$, на порядок выше и может в определенной степени также служить подтверждением истинности результатов ртутной порометрии.



Кривые распределения функции $R(d)$ по размерам для исследованных образцов ДЗ (Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.)

После обработки ДОС (кривые 3, 4) ткань ДЗ становится более пористой за счет раскрытия пор диаметром от 500 до $100\,000 \text{ \AA}$, хотя и наблюдается тенденция к снижению содержания пор меньшего размера. При этом объем мелких пор диаметром от 60 до 500 \AA сохраняется практически таким же, как в ИДЗ.

Обработка методом ПВ в резонансном режиме (кривая 2) в сравнении с ДОС приводит к еще большему снижению содержания крупных пор диаметром от 500 до $100\,000 \text{ \AA}$ и раскрытию мелких пор диаметром от 60 до 500 \AA , причем точка перелома кривой 2 соответствует диаметру пор порядка 500 \AA . Раскрытие не только крупных, но и мелких пор свидетельствует о том, что с помощью ПВ, в отличие от ДОС, происходит более глубокое вымывание ЭВ из клеток ткани ДЗ, благодаря чему и повышается эффективность процесса экстрагирования.

Влияние растворителя на пористость ткани ДЗ (исследован методом ДОС, кривые 3, 4) незначительное. В основном оно сказывается при обработке изопропанолом на раскрытии крупных пор (диаметром более $100\,000 \text{ \AA}$) и незначительном увеличении числа мелких пор.

Представленные в [1] кинетические кривые для метода ПВ получены при обработке ДЗ в количестве 0,5 кг, соответствующем низкочастотному диапазону (резонансная частота $f = 10 \dots 13 \text{ Гц}$). Увеличение загрузки, что вполне реально для промышленных аппаратов, однозначно приведет к снижению резонансной частоты. Поэтому представляет интерес проанализировать влияние более низких частот на поведение жидкости в капиллярах.

С этой целью предварительно сопоставим полученные результаты порометрии ДЗ с расчетными по рекомендациям [3]. В соответствии с [3], для гидродинамических условий, при которых получены кинетические кривые, ПВ с поддерживаемой в экспериментах амплитудой пульсаций давления $P_a = 0,05 \text{ МПа}$ обеспечит перемещение жидкости (в пределах 10 калибров) в капилляре диаметром d :

$$d > 16\pi k \mu f L (1 - \varphi) / P_a = 16 \cdot 3,14 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot 11,5 \cdot 0,4 \cdot 10^{-3} (1 - 0,5 \times 0,31) / 50\,000 = 390 \text{ \AA}.$$

Здесь k – калибр пробега жидкости в порах при возвратно-поступательных перемещениях (отношение длины пробега газовой полости к диаметру капилляра; обычно принимают $k \geq 10$);

μ – динамическая вязкость жидкости (принята как для воды), Па · с;

L – характерный размер пор, определяющих сопротивление пропитки (принят равным среднему диаметру частиц молотой ДЗ [1]), м;

φ – исходная объемная доля газа в порах при полном погружении в жидкость пористого тела (принято для ИДЗ 50 %-й влажности из данных таблицы для сухой ИДЗ, $\gamma = 0,5 \text{ \epsilon}_n$), м³ / м³.

Как отмечалось выше, точка перелома кривой 2 распределения для ПВ примерно соответствует этому значению (даже без учета раскрытия пор этого диаметра, произошедшего при экстрагировании). При более низких частотах для обеспечения режима извлечения целевых компонентов из капилляров этого размера потребуются снижение амплитуды пульсаций давления. Если ее оставить без изменений, то возможен переход в область обработки еще более мелких капилляров. Следовательно, для достижения большей глубины извлечения ЭВ амплитуду пульсаций давления понижать нежелательно.

Выводы

Представленные рекомендации для определения характеристик пористой структуры ДЗ позволяют установить их для любой растительной ткани при наличии значений ее истинной плотности и удельного объема пор.

При обработке молотой ДЗ 50 %-й влажности методом ПВ по сравнению с ДОС степень извлечения экстрактивных веществ повышается за счет их вымывания не только с поверхности частиц, но и из клеток ткани ДЗ с капиллярами диаметром 60 ... 500 Å, что можно объяснить сохранением в них остатков воздуха. При этом пористость растительной ткани ДЗ возрастает на четверть по сравнению с ДОС.

Проведение обработки методом ПВ в резонансном режиме, являющимся низкочастотным, возможно и при более низких частотах (3 ... 5 Гц) без снижения эффективности процесса экстрагирования за счет подбора такой амплитуды пульсаций давления, при которой обеспечивалось бы извлечение экстрактивных веществ из мелких капилляров растительной ткани.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Извлечение экстрактивных веществ древесной зелени при резонансных колебательных воздействиях / Е.Г. Аксенова, Р.Ш. Абиев, Г.М. Островский и др. // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 176-179. - (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Леви А., Сикевич Ф. Структура и функции клетки. - М.: Мир, 1971. - 530 с. [3]. Островский Г.М., Аксенова Е.Г., Абиев Р.Ш. О влиянии колебательных воздействий на механизм процесса экстрагирования из растительного сырья // Процессы, аппараты и оборудование пищевой технологии: Межвуз. сб. науч. тр. / СПбТИХП. - Спб., 1993. - С. 20. [4]. Плаченев Г.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. - Л.: Химия, 1988. - 175 с. [5]. Харук Е.В. Проницаемость древесины газами и жидкостями. - Новосибирск: Наука, 1976. - 190 с.

Поступила 13 февраля 1995 г.

УДК 630*867.2.004.14:664.951.3

*З.И. ЛЕБЕДЕВА, А.Н. ЗАВЬЯЛОВ***Центральный научно-исследовательский и проектный институт
лесохимической промышленности**

Лебедева Зоя Ивановна родилась в 1945 г., окончила в 1969 г. Горьковский политехнический институт, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Центрального научно-исследовательского и проектного института лесохимической промышленности. Имеет 18 печатных работ в области термической переработки древесины.



Завьялов Аркадий Николаевич родился в 1932 г., окончил в 1954 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Центрального научно-исследовательского и проектного института лесохимической промышленности. Имеет 113 печатных работ в области химической переработки древесины.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОПТИЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ*

Предложен способ получения коптильных препаратов на основе конденсата дыма от терморазложения древесины на воздухе без горения.

A new method of obtaining smoking compounds based on smoke condensates from wood decomposition in the air without burning has been suggested.

Для создания особо привлекательных вкусовых качеств у мясной и рыбной продукции издавна применялось дымовое копчение. Обработка дымом одновременно обеспечивала продуктам повышенную устойчивость к окислительным и микробиальным воздействиям при хранении.

Однако в последние 20–30 лет в ряде промышленно развитых стран происходит замена дымового копчения обработкой коптильными препаратами. В частности, в США и Канаде еще в конце 70-х годов около 65 % копченых изделий вырабатывали с использованием коптильных препаратов [7]. Причиной столь быстрого и широкого внедрения способов бездымного копчения является стремление получить экологически чистую продукцию. При обычном копчении продукция загрязняется вредными для человека веществами, содержащимися в ощутимых количествах в дыме. Это относится к таким составляющим дыма, как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Среди них большей канцерогенной активностью обладает 3,4-бензпирен, который по этой причине является индикатором канцерогенности коптильного дыма. В результате контакта продукции с нитрогазами, содержащимися в коптильном дыме, возникает опасность загрязнения ее нитрозоаминами. При бездымных способах копчения она полностью исключается.

Кроме того, обработка коптильными препаратами позволяет ликвидировать загрязнение окружающей среды дымовыми выбросами коптильных камер, внедрить оборудование непрерывного действия, обеспечить точную дозировку коптильных компонентов, получить стандартную продукцию, улучшить условия труда [4,7].

Пищевая отрасль нашей страны тоже стала использовать коптильные препараты. Это отечественные препараты МИНХ и «Вахтоль», производимые до недавнего времени на Вахтанском канифольно-экстракционном заводе из проэкстрагированной щепы пневого осмола. Однако в связи с истощением сырьевой базы пневого осмола и отсутствием перспектив развития канифольно-экстракционного производства, отходом которого является проэкстрагированная щепка, завод в 1991–1992 гг. перешел на выпуск другой продукции.

В небольших объемах на опытной установке Перечинского лесохимического завода из буковых опилок вырабатывали коптильный препарат ВНИИМП, предназначенный для введения внутрь пищевых изделий. Освоить же промышленную установку не удалось из-за технологической недоработки.

* Способ защищен патентом РФ.

В настоящее время копильные препараты ни в России, ни в странах СНГ практически не производят, используется дымовое копчение. Как известно, концентрация 3,4-бензпирена в готовых продуктах может достигать до 58 мкг/кг. В ряде стран значение этого показателя ограничивается в законодательном порядке. Например, в Германии допустимая доза составляет 1 мкг/кг [5,9].

В России концентрация 3,4-бензпирена в копченой продукции не нормируется. Однако проводятся работы, направленные на введение этого показателя в стандарты на продукты питания.

В сложившейся ситуации становится актуальной проблема разработки технологии получения экологически чистых копильных препаратов из доступного древесного сырья. В данной статье излагаются основы такой технологии.

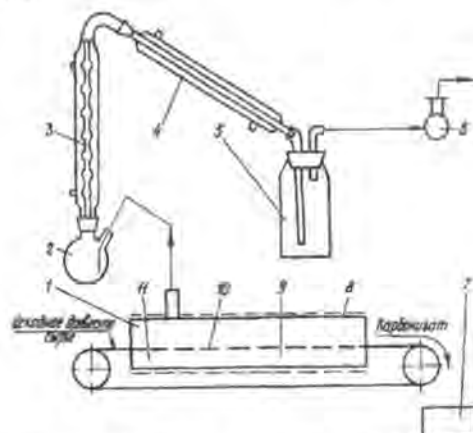
В качестве исходного сырья использовали опилки древесины лиственных пород, получаемые в больших объемах как отходы на пиролизных заводах. Состав опилок: 50 % осины и столько же березы. Опилки подсушивали в естественных условиях до относительной влажности 3 ... 7 % и отсеивали фракцию с размером частиц более 0,5 см.

Основным источником получения копильных препаратов являются органические соединения, образующиеся при терморазложении древесины. Лучшим сырьем считается конденсат дыма, потому что копильные компоненты в нем находятся практически в том же соотношении, что и в дыме от сгорания древесины [4]. Для получения качественного конденсата дыма и, следовательно, качественных копильных препаратов терморазложение древесины необходимо проводить в присутствии воздуха и при возможно низкой температуре. Это температура начала термораспада компонентов древесины (290 ... 350 °С). Сложность осуществления такого процесса заключается в том, что терморазложение древесины на воздухе неизбежно переходит в горение. Это обуславливает развитие высоких температур (600 °С и выше), протекание вторичных реакций преобразования первичных продуктов термораспада древесины, загрязняющих и ухудшающих качество конденсата, в частности увеличение количества образующегося 3,4-бензпирена, что затрудняет получение безопасных копильных препаратов [3,4]. Поэтому необходимо было прежде всего найти способ, позволяющий проводить процесс дымогенерации древесины без горения.

Изучение процесса дымогенерации древесины показало, что, в отличие от пиролиза древесины, проводимого без доступа воздуха, в этом случае, кроме реакций термораспада компонентов древесины, идет окисление карбонизата древесины кислородом воздуха. Этот процесс, как было установлено [2], протекает по цепному разветвленному механизму, для которого характерно наличие критических параметров. Критическими могут быть температура, концентрация парамагнитных центров (ПМЦ), содержание кислорода, масса древесины. Если в процессе дымогенерации значение одного из перечисленных параметров превысит критическое для данных условий, происходит воспламенение.

Для нашего случая температура дымогенерации задана в пределах 290 ... 350 °С; концентрация ПМЦ при заданной температуре – величина постоянная. Критические значения содержания кислорода и массы древесины определяли на созданной в ЦНИЛХИ непрерывно действующей установке (см. рисунок).

Схема лабораторной установки дымогенерации



Установка включает дымогенератор 1, представляющий собой горизонтально расположенный кварцевый аппарат, внутри которого движется транспортер (сетка 10). Движение транспортера обеспечивает электродвигатель. Поданные на транспортер опилки в процессе перемещения подсушиваются при температуре 150 °С (11) и поступают в зону разложения с температурой 350 °С (9). Температура регулируется электрообогревателем 8. В зоне разложения опилки подвергаются термораспаду в воздушном потоке, который создают насосом 6. Образующиеся при этом парогазы отсасывают насосом 6. Проходя через холодильники 3 и 4, они конденсируются, жидкие продукты собираются в приемниках 2 и 5 и объединяются в один общий конденсат (конденсат дыма), который является основой для получения копильных препаратов. Карбонизат сыпается в приемник 7.

Процесс дымогенерации проводили в условиях искусственного подсоса воздуха. Степень разбавления образующихся парогазов воздухом регулировали разрежением, создаваемым вакуумным насосом (остаточное давление 84 ... 88 кПа). Контроль осуществляли по содержанию кислорода в отходящих газах, которое определяли на газоанализаторе ГХП-3М с точностью до 0,2 %. Массу опилок определяли, измеряя высоту их слоя. Следовательно, критическими параметрами в изучаемом процессе являются содержание кислорода и высота слоя опилок. Варьированием этих двух параметров экспериментально найдены их значения, при которых процесс дымогенерации опилок протекает без горения. При этом температуру в реакционной зоне устойчиво поддерживали в заданных пределах (290 ... 350 °С). Разложение древесины происходило за 2 ... 3 мин.

В процессе дымогенерации опилок наряду с конденсатом дыма получают карбонизат и неконденсируемые газы. Выход продуктов, %: конденсат дыма – 40 ... 45; карбонизат – 20 ... 25; неконденсированные газы (плюс потери) – 30 ... 40. Карбонизат проанализирован по мето-

дикам, применяющимся для анализа древесного угля [1]. Его характеристики, %: влажность – 5,2; зольность – 8,2; нелетучий углерод – 42,0. Анализ неконденсированных газов проводили на газоанализаторе ВТИ-2. Полученные данные свидетельствуют о сильном разбавлении их воздухом. Объемные доли составляющих, %: CO_2 – 2,0; O_2 – 18,2; H_2 – 1,7; CH_4 – 1,4; N_2 – 76,7. Конденсат дыма после отделения отстойной смолы исследовали по методикам для анализа жижки [6]. При плотности конденсата дыма 1,073 г/см³ он содержал 8,0 % общих кислот, в том числе 6,9 % летучих. Остальные компоненты по массовой доле распределены следующим образом, %: фенолы – 2,40; эфиры – 0,60; метанол – 0,29; альдегиды – 0,22; кетоны – 0,31; нейтральные – 0,23; фурфурол – 0,17; растворимая смола – 18,00.

Дальнейшие исследования, направленные на поиск путей получения из конденсата дыма коптильных препаратов, позволили установить, что, используя несложные технологические приемы, можно из конденсата дыма получить следующие коптильные препараты: коптильная жидкость «Российская» для наружной обработки пищевых продуктов и рафинированный коптильный ароматизатор – пищевая вкусовая добавка для введения внутрь продукта.

Технологический процесс осуществляли следующим образом. Обессмоленный конденсат дыма подвергали простой перегонке при температуре 100 ... 115 °С. Процесс заканчивали при достижении плотности кубового остатка не более 1,27 г/см³ во избежание протекания конденсационных процессов, ухудшающих качество кубового остатка – полупродукта, используемого для получения коптильной жидкости. Масса кубового остатка составляла 20 ... 25 %. После промывки водой с целью удаления смолистых веществ и последующего отстаивания получена коптильная жидкость «Российская».

Дистиллят от перегонки конденсата дыма использовали для получения рафинированного коптильного ароматизатора. При органолептической оценке установлено, что он содержит соединения, ухудшающие его запах и затеняющие аромат копчения. Поэтому его облагораживали путем отгона фракции этих соединений при температуре 95 ... 100 °С. Облагороженный таким образом дистиллят затем концентрировали, рафинировали и освобождали от избытка кислот в ректификационной насадочной колонне. При эффективности колонны 20 теоретических тарелок и флегмовом числе 3...5 получали рафинированный коптильный ароматизатор.

Коптильные препараты оценивали по общепринятым показателям: массовой доле фенолов, отвечающих за вкус и аромат копчения [4]; массовым долям кислот, остатка от испарения и метанола, которые являются ограничительными факторами. Массовую долю фенолов в коптильной жидкости «Российская» определяли методом экстракции [6], кислот – методом объемного титрования, метанола – по методике [10], остаток от испарения – весовым методом. Массовую долю фенолов в ароматизаторе определяли колориметрическим методом по реакции с 4-аминоантипирином [8]. Калибровочный график строили по гваяколу – наиболее постоянному компоненту коптильной

Показатель	Значения показателя	
	Рафинированный коптильный ароматизатор	Коптильная жидкость "Российская"
Внешний вид	Прозрачная жидкость желтоватого цвета	Прозрачная жидкость красновато-коричневого цвета
Плотность, г/см ³	1,002	1,025
Массовая доля, %:		
фенолов	0,2	0,8
кислот	0,7	2,0
метанола	0,1	0,1
остатка от испарения	0,3	8,0

композиции. Результаты анализа полученных образцов коптильных препаратов приведены в таблице.

По данным Института питания АМН РФ и Института онкологии им. Н.Н. Петрова, содержание 3,4-бензпирена в полученных образцах коптильных препаратов в 100 раз ниже норматива (10 мгк/ л), рекомендованного Объединенным комитетом экспертов Всемирной организации здравоохранения при ООН по пищевым добавкам [11].

Проведенные в Институте питания АМН РФ токсиколого-гигиенические исследования коптильных препаратов показали отсутствие изменений в организме животных при внутрижелудочном введении. Получено разрешение Главного санитарного врача России на использование этих коптильных препаратов в пищевой промышленности.

Рафинированный коптильный ароматизатор испытан как вкусовая добавка при изготовлении вареных колбас во Всероссийском научно-исследовательском институте мясной промышленности, а также копченых колбасных сыров во Всероссийском научно-исследовательском институте маслоделия и сыроделия. Коптильная жидкость «Российская» испытана при наружной обработке колбасных сыров на маслосырбазе г. Йошкар-Ола. Получены положительные результаты. Указанные организации рекомендовали использовать коптильные препараты в производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. ГОСТ 7657 – 74. Уголь древесный. [2]. Завьялов А.Н., Ефимов Л.М. Самовозгорание древесного угля и совершенствование процессов его стабилизации // Новые разработки в области пиролиза древесины: Сб. тр. ЦНИЛХИ. - Горький: Волго-Вятское кн. изд-во, 1984. - С. 6-12. [3]. Киприянов А.И., Дикун П.П. Образование полициклических ароматических углеводородов при термическом распаде древесины и пути проникновения их в пищевые продукты // XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. - М.: Наука, 1981. - 207 с. [4]. Курко В.И. Основы бездымного копчения. - М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. - 23 с. [5]. Макарова Н.А. Разработка способа холодного копчения с применением мелкодиспергированных коптильных препаратов: Дис ... канд. техн. наук. - М., 1986. - 214 с. [6].

Методы анализа продуктов пирокинетической переработки древесины / В.П. Сумароков, З.М. Володуцкая, В.А. Высотская, Е.В. Клиниских. - М.: Гослесбу-миздат, 1960. - 252 с. [7]. Новое в химии, технологии и технике копчения: Обзор информ. - М.: Лесн. пром-сть, 1981. - 48 с. [8]. ОСТ 49-145-80. Коптиль-ный препарат ВНИИМП. [9]. Трухин Н.С. Достижения в области обра-ботки рыбы копчением, сушкой, вялением. - М.: Пищевая пром-сть, 1986. - 56 с. [10]. ТУ 13-05-122. Коптильный препарат МИНХ. [11]. FAO // Food and Nutrition. - Rome, 1988. - N 38. - P. 222-237.

Поступила 7 февраля 1996 г.

УДК 676.088:628.3

А.Н. НИКОЛАЕВ, В.В. ЛОГУНКОВ

С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров
АО «Светогорск»



Николаев Алексей Николаевич родился в 1952 г., окончил в 1975 г. Ленинградский политехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 60 научных трудов в области разработки эффективных схем очистки сточных вод ЦБП с использованием биологических и физико-химических методов.



Логунков Виталий Валерьевич родился в 1969 г., окончил в 1995 г. С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, мастер смены цеха каустизации и регенерации щелоков производства сульфатной целлюлозы № 2 АО «Светогорск». Научные интересы – очистка сточных вод и утилизация осадков.

УТИЛИЗАЦИЯ ИЗБЫТОЧНОГО ИЛА В СУЛЬФАТ-ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Показана возможность утилизации избыточного ила в сульфат-целлюлозном производстве путем его сжигания в со-дорегенерационном котлоагрегате вместе с черным щелоком.

The possibility of utilizing the excessive sludge in sulphate-pulp manufacture by its burning in soda-regenerating hot water heater together with black liquor has been shown.

Утилизация избыточного активного ила на станциях биологической очистки промстоков является серьезной проблемой для любого предприятия.

Затраты на обработку и утилизацию избыточного ила составляют до 50 % общих затрат на биологическую очистку сточных вод. Одним из возможных вариантов утилизации может быть сжигание. Положительный опыт сжигания ила вместе с черным сульфатным щелоком в содорегенерационном котлоагрегате (СРКА) накоплен в Финляндии.

На сульфат-целлюлозном заводе Кеми АО «Мется-Ботниа», производящем 500 тыс. т целлюлозы в год, после успешных испытаний в 1993 г. внедрена схема непрерывного сжигания избыточного ила в СРКА. После илоуплотнителей активный ил с содержанием сухих веществ 2,5 ... 3,5 % дополнительно уплотняют на декантирующих центрифугах до концентрации 10 ... 15 % (при добавке флокулянта), смешивают с промежуточным черным щелоком, выдерживают при определенной температуре и вместе со щелоком направляют на выпарку и сжигание в СРКА. Исследования показали, что отрицательное влияние добавок ила при его доле до 1,5 ... 2,0 % от сухих веществ щелока отсутствует, увеличения выбросов в атмосферу от СРКА не обнаружено, качество целлюлозы не ухудшается. Схема экономически эффективна (сжигание ила дает прибыль).

Возможность применения аналогичной технологии на отечественных сульфат-целлюлозных заводах представляет большой практический интерес. Для принятия конкретных технологических решений и определения допустимой подачи избыточного ила на сжигание в СРКА необходимы соответствующие методические основы, разработка которых и составила задачу настоящего исследования.

Анализ возможных отрицательных последствий введения ила в схему регенерации щелоков показал, что самым узким звеном является процесс выпарки. Добавка ила вызывает увеличение концентрации взвешенных веществ в щелоке и одновременно – его разбавление. Следовательно, допустимая дозировка ила может быть рассчитана исходя из максимально допустимой концентрации взвешенных веществ и минимально допустимой концентрации сухих веществ в щелоке, поступающем на выпарку.

При смешении со щелоком ил частично гидролизует, что снижает прирост взвешенных веществ в щелоке. Для выполнения соответствующих количественных расчетов необходимы данные о гидролизе ила в черном щелоке в зависимости от его концентрации и температуры.

С этой целью были выполнены исследования, в которых использовали черный щелок сульфат-целлюлозного производства № 2 и избыточный активный ил очистных сооружений АО «Светогорск». В опытах применяли черный щелок с различным содержанием сухих ве-

ществ и активной щелочи. Избыточный ил отбирали с выхода илоуплотнителя и дополнительно уплотняли до влажности 88 ... 97 %. В реактор загружали предварительно нагретый черный щелок, затем добавляли активный ил, быстро поднимали температуру до уровня 60 ... 95 °С и выдерживали при периодическом перемешивании, после чего контролировали остаточную концентрацию взвешенных веществ (негидролизованной массы ила) по специальной методике, которая устраняет погрешности, связанные с высокой концентрацией сухих веществ в черном щелоке.

Эксперименты показали, что скорость гидролиза активного ила практически не зависит от концентрации сухих веществ в черном щелоке (диапазон концентраций 14 ... 28 %) и содержания активной щелочи (10 ... 50 кг/м³) по NaOH. Влияние температуры соответствовало уравнению Аррениуса с различными значениями энергии активации для температурных интервалов 60 ... 80 °С и 80 ... 95 °С. При температуре 95 °С уже 70 ... 80 % активного ила распадалось за 1 ... 3 ч гидролиза. Однако при дальнейшем увеличении продолжительности гидролиза процесс быстро замедлялся, остаточная концентрация взвешенных веществ стремилась к предельной величине, отвечающей негидролизуемой части активного ила.

По результатам обработки экспериментальных данных найдено, что кинетика гидролиза ила в черном щелоке подчиняется уравнению реакции первого порядка относительно гидролизуемой массы:

$$\frac{dm_r}{dt} = -k m_r; \quad (1)$$

$$m_r = m - m^*; \quad (2)$$

$$m^* = \alpha m_0, \quad (3)$$

где m_r – масса ила, подвергающаяся распаду при гидролизе, кг;

t – продолжительность гидролиза, ч;

k – константа скорости реакции, ч⁻¹;

m – масса ила (общая), кг;

m^* – негидролизуемая масса ила, кг;

α – доля негидролизуемой массы в исходном иле;

m_0 – начальная масса ила, кг.

Влияние температуры на константу скорости определяли по уравнению Аррениуса

$$k = k^* \exp\left(-\frac{E_a}{R T_k}\right), \quad (4)$$

где k^* – константа, ч⁻¹;

E_a – энергия активации, ккал/моль;

R – универсальная газовая постоянная,

$$R = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ ккал}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

T_k – абсолютная температура, К.

Экспериментальные значения параметров уравнения (4) при температуре в градусах Цельсия T_c :

$T_c < 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$$k^* = 2,1 \cdot 10^2, \text{ ч}^{-1}; E_a = 3,96 \text{ ккал/ моль};$$

$T_c \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$$k^* = 3,7 \cdot 10^7, \text{ ч}^{-1}; E_a = 12,40 \text{ ккал/ моль}.$$

С достаточной точностью (ошибка не более 5 %) константа скорости реакции может быть рассчитана по следующим уравнениям:

$T_c < 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$$k = 0,0105 T_c - 0,107; \quad (5)$$

$T_c \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$$k = 0,046 T_c - 2,947. \quad (6)$$

Запишем полученное уравнение гидролиза ила в интегральной форме:

для реактора идеального вытеснения

$$\frac{m}{m_0} = (1 - \alpha) e^{-kt} + \alpha; \quad (7)$$

для реактора идеального смешения

$$\frac{m}{m_0} = \frac{1 + \alpha kt}{1 + kt}. \quad (8)$$

Доля негидролизуемой массы $\alpha = 0,078$.

Уравнения (7), (8) позволяют рассчитывать остаточную концентрацию взвешенных веществ m после гидролиза ила в различных режимах. Из расчетов следует, что за время прохождения щелока по выпарной станции (10 ... 40 ч, включая время пребывания в баках отделения сульфатного мыла) достигается практически максимальный распад ила (до остаточной негидролизуемой массы m^*). Снижение массы ила до величины, близкой к предельной ($m \cong m^*$), в потоке щелока на входе первых выпарных батарей может быть достигнуто за 5 ... 10 ч, что несложно обеспечить на практике.

Величина m^* определяется значением параметра α , который зависит от состава активного ила, в частности от содержания в нем минеральных веществ, коры и волокна. Грубая оценка величины α для конкретного объекта может быть выполнена на основании эксплуатационных данных сооружений биологической очистки сточных вод (из балансовых расчетов).

На основе полученных результатов для условий АО «Светогорск» была разработана схема предварительного гидролиза активного ила и рассчитана его допустимая подача со щелоком на выпарку и далее в СРКА для сульфат-целлюлозных производств № 1 и № 2 (САЦ-1 и САЦ-2). В соответствии с технологическим регламентом и опытом эксплуатации выпарных станций принято допустимое увеличение концентрации взвешенных веществ в щелоке до 0,2 кг/ м³ слабого щелока, поступающего из варочно-промывного цеха, и снижение концентрации сухих веществ в питательном черном щелоке на 1 %.

Расчеты выполнены для трех вариантов уплотнения ила перед подачей в сульфат-целлюлозное производство: на гравитационных илоуплотнителях, флотаторах Крофта и декантирующих центрифугах до влажности соответственно 97, 95 и 90 %.

Результаты расчетов (см. таблицу) свидетельствуют о возможности использования даже активного ила с влажностью 97 %, что позволяет избежать значительных затрат на его обезвоживание, необходимых при сжигании ила по традиционной технологии.

Расчет допустимой подачи избыточного ила на сжигание в СРКА

Показатели	Значения показателей	
	САЦ-1	САЦ - 2
Существующая схема		
Содержание абс. сухих веществ в питательном щелоке на выпарку, %	20,0	20,0
Расход щелока, т/ч:		
питательного на выпарку	46,0	52,0
крепкого в СРКА	22,1	24,6
Предлагаемая схема		
Расход активного ила, т/ч	0,458	0,439
Содержание абс. сухих веществ в питательном щелоке на выпарку, %:		
влажность 97 %	19,0	19,1
» 95 %	19,4	19,5
» 90 %	19,8	19,8
Допустимое количество утилизируемого ила, % от абс. сухих веществ щелока в СРКА	2,07	1,78

Примечание. Расходы щелока и ила определены по сухому веществу; допустимое количество ила рассчитано для технологии, которая обеспечивает глубину его гидролиза перед подачей на выпарные батареи в пределах 92 % ($m = 0,08 m_0$).

Допустимое количество утилизируемого активного ила (% от массы сухих веществ крепкого черного щелока, подаваемого на сжигание в СРКА) для САЦ-1 и САЦ-2 соответственно составило 2,1 и 1,8 %.

Сопоставление допустимой подачи ила на сжигание в СРКА с его фактическим количеством, образующимся в системе биологической очистки, привело к следующим выводам. При существующем положении дел в сульфат-целлюлозном производстве АО «Светогорск» может быть утилизировано до 31 % избыточного ила. В перспективе после осуществления планируемой реконструкции комбината (по бизнес-плану АО «Гипробум»), в частности ликвидации ацетатного производства и расширения сульфат-целлюлозного производства, весь избыточный ил может быть направлен на сжигание в СРКА.

На основе предложенного нами методического подхода и результатов исследований могут быть выполнены необходимые расчеты и разработаны технологические решения по сжиганию избыточного ила в СРКА для любых предприятий ЦБП, имеющих сульфат-целлюлозное производство.

УДК 630*892.4

В.Н. РАЧИНСКАЯ, Т.В. РЯЗАНОВА

Красноярская государственная технологическая академия

Рачинская Валентина Николаевна родилась в 1943 г., окончила в 1964 г. Красноярский государственный педагогический институт, кандидат химических наук, старший научный сотрудник проблемной лаборатории Красноярской государственной технологической академии. Имеет 30 научных работ в области термической переработки древесного сырья.



Рязанова Татьяна Васильевна родилась в 1942 г., окончила в 1968 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии древесины Красноярской государственной технологической академии. Имеет 60 научных работ в области химической переработки растительного сырья.



СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ТАННИДОВ

Показана возможность использования одубины коры лиственницы в качестве сорбентов при очистке стоков производства цветных металлов. Установлена высокая избирательная способность одубины по отношению к редкоземельным металлам.

The possibility of utilizing larch bark tan waste as sorbents when treating effluents from non-ferrous metals production has been shown. High selectivity of tan waste about rare-earth metals has been determined.

Реализация Государственной программы охраны окружающей среды, обеспечения экологической безопасности и повышение эффективности целого ряда отраслей промышленности требуют безусловно насыщения потребительского рынка необходимым ассортиментом углеродных сорбентов. В России по сравнению с зарубежными стра-

нами имеет место серьезное отставание в использовании углеродных сорбентов для очистки сточных вод и питьевой воды, что связано, во-первых, с острым дефицитом сорбентов вообще, во-вторых – с их высокой стоимостью. Основными мероприятиями по устранению имеющегося дефицита являются следующие: увеличение производственных мощностей, решение сырьевой проблемы. Зарубежный и отечественный опыт по изготовлению углеродных сорбентов убедительно свидетельствует о том, что наиболее стабильное и целесообразное сырье – это древесина, древесные отходы различного происхождения и ископаемые каменные угли.

К древесным отходам относится, в частности, одубина – твердый остаток после экстрагирования коры водно-спиртовым раствором щелочи в целях получения дубильного экстракта. Некоторые природные свойства одубины и приобретенные, в том числе и под воздействием технологических факторов, позволяют считать ее ценным сырьем для получения сорбентов [1]. Одубина практически не содержит экстрактивных веществ и по составу углеводного комплекса существенно отличается от коры. Если в коре на долю углеводного комплекса приходится около 35 %, то в одубине – около 50 %. Фракционный состав углеводного комплекса одубины представлен на 80 % трудно гидролизуемыми полисахаридами, фенольного комплекса – в виде полимера (содержание лигнина Кенига в нем достигает 40 %). Доля растворимой золы от ее общего количества составляет 3 ... 4 %. В золе обнаружены элементы щелочной и щелочноземельной групп. Функциональный анализ показывает присутствие на поверхности одубины метоксильных, карбонильных и карбоксильных групп. Следовательно, одубина пригодна для производства углеродных сорбентов и по некоторым показателям (например содержание лигнинных веществ) имеет существенное преимущество перед древесиной и корой.

На получение сорбентов с максимально доступной поверхностью пор влияет гранулометрический состав и способ обработки исходного сырья. Технология производства таннидов из коры для их более полного извлечения предусматривает измельчение исходного сырья различными способами. Влияние способа обработки сырья на поверхность пор сорбента изучали по изменению его сорбционной способности. В качестве адсорбируемых компонентов использовали йод и метиленовый голубой.

В табл. 1 показано изменение сорбционной способности одубины в зависимости от способа обработки исходного сырья.

Вследствие удаления с поверхности коры экстрагентом химических соединений, способных взаимодействовать с йодом, активность по йоду у образцов одубины меньше, чем у коры. При этом осветляющая способность по метиленовому голубому возрастает из-за вскрытия в коре дополнительного объема мезопор за счет удаления экстрактивных веществ. Помол на дезинтеграторе с последующей экстракцией существенного влияния на развитие поверхности по сравнению с молотковой дробилкой не оказывает. Адсорбционная активность как по йоду, так и по метиленовому голубому у одубины

Таблица 1

Сырье	Способ обработки сырья (тип аппарата)	Активность		Суммарная пористость, см ³ /г
		по йоду, %	по метиленовому голубому, мг/г	
Кора	Дезинтеграция (роторно-пульсационный аппарат РПА)	32,9	74	1,90
Одубина	Дезинтеграция (молотковая дробилка)	14,2	119	2,20
То же	Дезинтеграция после экстракции (РПА)	19,1	117	1,96
»	Дезинтеграция – сухой размол с последующей экстракцией (РПА)	12,9	125	3,10
»	Дезинтеграция – мокрый (совмещенный) размол (РПА)	18,9	196	3,60

практически одинаковы. Увеличение суммарного объема пор у одубины, полученной при сухом размоле на дезинтеграторе с последующей экстракцией, можно объяснить ростом объема транспортных пор вследствие эвакуации экстрактивных веществ, а также частичной деструкции углеродного материала, сопровождающейся некоторой циклизацией структуры, которая вызвана значительной энергопередачей в момент соударения частиц между собой и ударным элементом измельчителя. Наиболее высокое развитие адсорбционной поверхности у одубины наблюдается при экстракции в аппаратах роторно-пульсационного типа, работающих по типу струя – преграда, и при совмещенном способе размолла. Суммарный объем пор при этом увеличивается вдвое и составляет 3,6 см³/г. Осветляющая способность по метиленовому голубому достигает 196 мг/г одубины и соответствует требованиям ГОСТа на уголь марки ОУ-А [4]. Полученные результаты позволяют рекомендовать одубину данной обработки для непосредственного использования в качестве сорбента, а также для производства гранулированных активных углей, технология производства которых предусматривает помол исходного сырья.

Невысокая сорбционная активность одубины, полученной при измельчении коры на молотковой дробилке, не позволяет использовать ее в качестве сорбента. Поэтому данный вид отходов производства танинов с учетом его гранулометрического состава целесообразно использовать в производстве мелкодисперсных активных углей. Для установления качества и эффективности сорбента на основе этого сырья были получены активные угли по технологии раздельного и совмещенного способа пиролиза и активации (АУ-1 и АУ-2).

При раздельном способе пиролиз одубины проводили в целевидной реторте с внешним обогревом. Конечную температуру стабилизировали на уровне 550 °С. По окончании пиролиза уголь прокаливали 2 ч, охлаждали и определяли его характеристики. Активацию угля-сырца проводили во вращающейся печи при температуре 850 °С. В качестве активирующего агента был выбран водяной пар (расход пара 3 г/г угля-сырца). При указанном расходе обгар составил 48 %. Наряду с технологией раздельного получения угля-сырца и активного угля оценена возможность использования этого сырья для производства активных углей и по совмещенному способу сушки – пиролиза-активации в одном аппарате [2]. Характеристики углей из одубины коры лиственницы представлены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели	Значения показателей		
	Уголь-сырец	АУ-1	АУ-2
Выход, % от абс. сухой одубины	29,9	13,5	16,2
Обгар, %	-	48	50
Зольность, %	6,34	11,20	10,61
Массовая доля, %:			
нелетучего углерода	76,45	85,44	85,58
летучих веществ	17,21	3,36	3,81
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	1,53	3,40	2,91
Предельный сорбционный объем по бензолу, см ³ /г	0,14	0,56	0,47
Удельный объем, см ³ /г:			
микропор	0,03	0,28	0,26
мезопор	0,11	0,28	0,21
макропор	1,39	2,68	2,43
Активность по йоду, %	14,46	100,00	91,12
Осветляющая способность по метиленовому голубому, мг/г сорбента	24	390	260

Наибольшее развитие при пиролизе получает объем транспортных пор. Предельный объем сорбционного пространства в основном представлен объемом мезопор. Процесс активации приводит к значительному увеличению пористости в результате выгорания аморфного углерода и вскрытия ранее недоступных пор. При этом предельный объем сорбционного пространства по сравнению с углем-сырцом увеличивается в 4 раза. Основное развитие получает объем микропор, величина которого возрастает почти на порядок. Освет-

ляющая способность такого угля значительно выше требований ГОСТа на уголь марки ОУ-А и составляет 390 мг/г сорбента.

Установлено, что при совмещенном способе получения активного угля его выход на 3 ... 4 % выше, чем при раздельном, и составляет 16 % от исходного сырья. Активный уголь с обгаром 50 % по своей осветляющей способности также превышает норму ГОСТа на угли осветляющие древесные. Однако предельный объем сорбционного пространства у активного угля, полученного по совмещенному способу пиролиза и активации в щелевидной реторте в неподвижном слое, меньше на 15 ... 20 %, чем при раздельном способе получения. Причиной этого, вероятно, является осаждение пиролитического углерода на поверхности пор. Таким образом, раздельный способ получения активного угля по сравнению с совмещенным имеет некоторые преимущества в части развития максимального объема пор сорбента, однако выход угля в этом случае меньше (но выше, чем из древесины).

С учетом высокой осветляющей способности одубины коры лиственницы, полученной в аппаратах роторно-пульсационного типа и гидродинамического размола, была изучена возможность ее непосредственного использования в качестве сорбента при очистке сточных вод производства цветных металлов. Количество загрязнений, поступающих в водоемы с этими стоками, весьма значительно. Основные загрязнения предприятий цветной металлургии подразделяются по химическому составу на две группы: одна может быть удалена в результате нейтрализации известью, коагулирования и других операций, дающих труднорастворимые соединения; другая – разрушается при воздействии окислителей (например «активного хлора» [5]).

В цех водоочистки поступают сточные воды как с основного производства, так и бытовые. Стоки основного производства («богатые») содержат до 3 мг драгоценных металлов (золото, серебро, платина, палладий, родий, иридий) и от 100 до 150 мг недрагоценных металлов (медь, никель, цинк и др.) на 1 л сточной воды.

При существующих методах очистки не всегда удается достигнуть требуемой степени очистки сточных вод. Это объясняется их сложным химическим составом, а также широким диапазоном концентраций содержащихся в них компонентов.

В связи с вышеизложенным нами проведена работа по дополнительной очистке промстоков методом адсорбции в целях уменьшения содержания недрагоценных металлов и доизвлечения драгоценных металлов с использованием в качестве сорбента одубины коры лиственницы. Предварительные исследования [6] показали, что отходы производства таннидов можно непосредственно использовать в качестве сорбента для очистки сточных вод производства цветных металлов.

Очистке подвергали растворы бедных и богатых промстоков, а также растворы, поступающие на участок нейтрализации после цементации. Содержание элементов в растворе и на сорбенте определяли по стандартным методикам, а также методом атомной абсорбции

на спектрофотометре С-115 в пламени ацетиленовоздушной смеси. Калибровку производили по солянокислым растворам чистых металлов.

Бедные промстоки (рН 11,90) подвергали адсорбции непосредственно без подготовки, богатые (рН 1,48) предварительно нейтрализовали до рН 11...12. Количество сорбента брали из расчета 5 г на 1 г металлов [3]. Образцы сорбента отличались способом подготовки коры для экстракции. Нами использовалась одубина из коры лиственницы (после извлечения таннидов), измельченная на молотковой дробилке и в аппаратах роторно-пульсационного типа при сухом и мокром размоле. Промстоки с сорбентами периодически перемешивали на магнитной мешалке в течение 12 ч, фильтровали и определяли содержание элементов после очистки.

Характеристика промстоков и степень их очистки от не драгоценных металлов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Химический элемент	Содержание химического элемента, мг/л			
	Бедные промстоки		Богатые промстоки	
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
Fe ^{2+, 3+}	37,400	5,250/ 1,600	1,050	0,300/ 0,200
Cu ²⁺	0,160	-	0,180	-
Ni ²⁺	1,400	0,300/ 0,240	1,500	0,960/ 0,880
Zn ²⁺	0,140	0,070/ 0,050	0,090	0,010/ 0,005

Примечание. В числителе приведены данные для сорбента, прошедшего обработку в молотковой дробилке, в знаменателе – дезинтеграцию и мокрый размол.

В ходе эксперимента установлено, что ионы Cu²⁺ сорбируются полностью как из бедных, так и из богатых промстоков с помощью сорбента из коры, прошедшей размол и в молотковой дробилке, и в дезинтеграторе (мокрый размол). Сорбируемость ионов Fe^{2+, 3+}, Ni²⁺ и Zn²⁺ зависит от способа подготовки коры. Степень очистки сточных вод от этих металлов выше у одубины, полученной дезинтеграцией (мокрый размол).

Концентрация ионов Fe^{2+, 3+} после очистки бедных растворов выше ПДК на порядок для одубины, полученной при подготовке коры на молотковой дробилке, в 3 раза – для полученной дезинтеграцией при мокром размоле. Содержание Ni²⁺ в бедных растворах после очистки в 2–3 раза выше ПДК, однако степень очистки по никелю несколько ниже, чем по железу. Из богатых растворов никель сорбируется слабее обоими образцами одубины. При степени очистки 41 и 36 % содержание никеля в промстоках после очистки превышает ПДК в 8–9 раз. По предварительным результатам полной очистки по всем

перечисленным выше металлам можно достигнуть при дополнительной обработке растворов активным углем, полученным из одубины коры лиственницы в режиме осветляющих [2].

Кроме этого, нами изучена возможность доизвлечения драгоценных металлов из растворов, поступающих в цех сточных вод с основного производства. Сорбцию проводили как из исходных растворов, так и из растворов, поступающих на сброс. В качестве сорбента использовали одубину из коры лиственницы, размолотой в аппаратах роторно-пульсационного типа. Содержание драгоценных металлов определяли в растворах (до и после очистки) и на сорбенте (табл. 4). Количество сорбента брали такое же, как и для сорбции неблагородных металлов.

Таблица 4

Химический элемент	Содержание химического элемента в единице образца, мкг					
	Исходный раствор		Сорбент от исходного раствора	Раствор на сброс		Сорбент от сброса
	до очистки	после очистки		до очистки	после очистки	
Pt	3844	1353	2491	708	654	54
Pd	5385	403	4982	285	220	65
Rh	306	211	95	59	48	11
Au	495	413	82	220	200	20
Ag	203	76	127	72	67	5

Из представленных результатов следует, что одубина как сорбент обладает довольно высокой сорбционной способностью и избирательностью по отношению к благородным металлам.

Концентрация металлов в исходных растворах влияет на емкость сорбента. Так, при концентрации благородных металлов 102,3 мг/л (на входе в цех водоочистки) емкость сорбента составляет 2000 мкг/г, при концентрации 8,4 мг/л (на сбросе) – 260 мкг/г. Следовательно, при выбранных режимах сорбции из исходных растворов суммарно сорбируется более 75 % драгоценных металлов, из сброса – 11 ... 12 %. Наибольшая степень очистки достигается по палладию (92 % из исходных растворов и 22 % на сбросе), наименьшая – по серебру (6 % на сбросе) и золоту – (16 % из исходных растворов).

В дальнейшем для установления максимальной емкости предложенного сорбента следует отработать оптимальный режим сорбции как для благородных, так и неблагородных металлов, содержащихся в промстоках предприятий цветной металлургии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 717135 СССР, МКИ⁴ С 14 С 3/00. Способ получения дубильного экстракта из коры лиственницы / Э.Д. Левин, И.И. Астапкович, Т.В. Рязанова (СССР). - № 2578904/28-12; Заявлено 08.12.77; Опубл. 25.02.80, Бюл. № 7 // Открытия. Изобретения. - 1980. - № 7. - С. 139. [2]. А. с. 1188097 СССР, МКИ⁴ С 01 В 31/08. Способ получения активированного угля / Ю.Я. Симкин, В.С. Петров, А.В. Иванченко. - № 3613089; Заявлено 4.04.83; Опубл.

30.10.85, Бюл. № 40 // Открытия. Изобретения. - 1985. - № 40. - С. 71 [3]. Вахтель В.Н., Николаева Г.В. Использование технического лигнина в качестве сорбента серебра из отработанных фоторастворов // Проблемы комплексного использования древесного сырья. - Рига, 1984 [4]. ГОСТ 4453 - 74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. [5]. Милованцев А. В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1971. - 383 с. [6]. Рачинская В.Н., Рязанова Т.В. Структура, свойства и использование сорбентов на основе одубины коры лиственницы // Переработка растительного сырья и утилизации отходов: Сб. тр. КГТА. - Красноярск, 1994. - С. 213-219.

Поступила 20 июля 1995 г.

УДК. 547.992.3

К.Г. БОГОЛИЦЫН, Л.В. МАЙЕР

Архангельский государственный технический университет



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ ЛИСТВЕННОГО ЛИГНИНА В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Подтверждена возможность применения метода лазерной спектроскопии для определения гидродинамических размеров молекул лиственного сульфатного лигнина.

The possibility of using the method of laser spectroscopy for determination of hydrodynamic molecule sizes of hardwood sulfate lignin has been corroborated.

В большинстве технологических процессов, использующих технические лигнины и их модификации, применяют растворители различной химической природы, в том числе апротонные.

Согласно общепринятым представлениям, макромолекулы лигнина в растворах представляют собой полупроницаемые клубки. Так как любой препарат выделенного лигнина является совокупностью фракций с различной молекулярной массой и размерами, то процессы, происходящие при его растворении, будут суммарными, зависящими от вклада той или иной фракции.

Исследование растворов лигнинов транспортными методами позволяет выявить влияние молекулярной неоднородности препарата на процессы, протекающие при растворении. С использованием этих методов были определены значения гидродинамических размеров лиственного и хвойного сульфатного лигнинов (ЛСЛ и ХСЛ); методом лазерной спектроскопии измерены среднегидродинамические размеры (ГДР) молекул лиственного лигнина в различных растворителях и получены его термодинамические характеристики.

Методическая часть

Основной объект исследований – лиственный сульфатный лигнин, наименее изученный с точки зрения молекулярно-массовых характеристик и конформационных свойств. Растворы ЛСЛ в различных растворителях готовили путем растворения воздушно-сухих навесок. Среднемассовые молекулярные массы ЛСЛ и ХСЛ определяли на аналитической ультрацентрифуге методом неустановившегося равновесия и с помощью гель-фильтрации на сефадексе G-75, характеристическую вязкость – по методике [2]. При хроматографировании лигнинов и определении вязкости в растворитель вводили добавки низкомолекулярных электролитов для подавления полиэлектролитного эффекта [1].

Измерения ГДР молекул ЛСЛ осуществлены на установке оптического смешения в Институте ядерной физики (г. С.-Петербург). Источник излучения – гелий-неоновый лазер мощностью 50 МВт.

Тепловые эффекты растворения исходного ЛСЛ и его фракций измерены в Термохимическом центре Университета г. Лунда (Швеция) при помощи четырехканальной микрокалориметрической системы, каждый канал которой представляет двойной теплопроводящий калориметр [4]. Для регистрации теплового потока использовали 24 полупроводниковые термопары.

Экспериментальная часть

Среднегидродинамические размеры ЛСЛ определены в растворах наиболее часто применяемых на практике растворителей (диметилсульфоксид (ДМСО) , диметилформамид (ДМФА) , пиридин). Для исключения концентрационных эффектов измерения проводили в интервале концентраций 0,2...0,8 % с последующей графической экстраполяцией получаемой линейной зависимости. Для обеспыливания растворы ЛСЛ центрифугировали в течение 1 ч. Спектры рассеяния снимали в различных частотных диапазонах (5 000 и 20 000 Гц) и накапливали несколько раз. Спектр на частоте 20 000 Гц характеризует весь образец, на 5 000 Гц дает более достоверную информацию о фракции крупных частиц. Математическая обработка спектров для всех растворителей дала бимодальное распределение, адекватное молекулярно-массовому распределению при хроматографическом анализе (рис. 1).

Отмечены две фракции молекул с размерами 1...15 и 15...90 нм. Незначительную долю частиц (крупнее 90 нм) можно отнести, по нашему мнению, к грубодисперсным агрегатам.

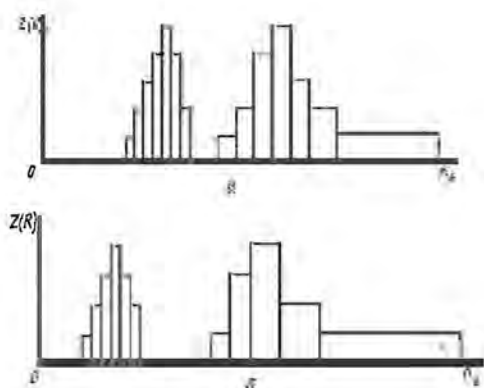


Рис. 1. Распределение ГДР для частиц ЛСЛ в ДМСО с добавками на частоте 5 000 (а) и 20 000 Гц (б)

Анализируя представленные в табл.1 результаты, необходимо отметить незначительное расхождение размеров мелкой фракции на частоте 20 000 Гц для всех растворителей, что, вероятно, объясняется плотной упаковкой мелких частиц, невозможностью проникновения растворителя внутрь, т. е. практическим отсутствием взаимодействия полимер – растворитель. Для фракции крупных частиц значение ГДР в ДМСО больше, чем в остальных растворителях, причем отмеченный эффект полиэлектролитного набухания подавляется введением в ДМСО добавок.

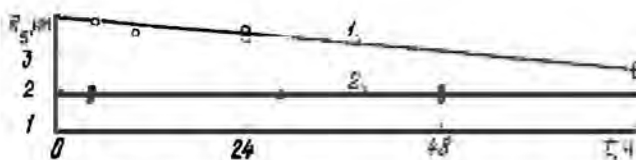


Рис. 2. Зависимость ГДР частиц ЛСЛ от времени приготовления раствора τ на частоте 5 000 (1) и 20 000 Гц (2)

Изменение ГДР лигнина в зависимости от времени приготовления раствора подтверждает более существенный вклад в процессы растворения фракции крупных частиц (рис. 2). Так, результаты, полученные на частоте 20 000 Гц (усредненный образец), показывают фактическую независимость ГДР от времени. На частоте 5 000 Гц, характеризующей фракцию крупных молекул, заметна тенденция к уменьшению размера частиц с течением времени.

Зависимости приведенной вязкости фракций ЛСЛ в ДМСО имеют характерные отклонения от линейности в области низких концентраций, что является следствием полиэлектролитного набухания макромолекул в полярных растворителях. Введение в растворитель добавок низкомолекулярных электролитов существенно уменьшает влияние этого явления.

Таблица 1
Гидродинамические радиусы ЛСЛ в различных органических растворителях

Растворитель	Гидродинамический радиус частиц, нм			
	мелких (1...15 нм)		крупных (15...90 нм)	
	20 000 Гц	5 000 Гц	20 000 Гц	5 000 Гц
ДМСО	2,90	14,0	63,0	113,0
ДМСО с добавками	2,24	12,3	30,0	72,0
ДМФА	2,00	5,8	40,0	81,0
Пиридин	-	10,9	30,3	94,5

Таблица 2
Коэффициенты уравнения Марка – Хаувинка

Образцы	α	K
Лигнин:		
ХСЛ	0,3233 / 0,0373	0,00370 / 0,07270
ЛСЛ	0,6916 / 0,6621	0,00009 / 0,00012
Гипотетическая модель:		
сфера Эйнштейна	0	-
непротекаемый клубок	0,5...0,8	-

Примечание. В числителе приведены данные образцов, растворенных в ДМСО, в знаменателе – в ДМСО с добавками.

Логарифмические зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы носят линейный характер (рис. 3). В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения Марка – Хаувинка для сульфатных лигнинов. Анализируя значения коэффициентов набухания, можно отметить, что изменение ионной силы раствора путем введения добавок солей уменьшает полиэлектrolитное набухание молекул ХСЛ в 10 раз и приводит их форму к конформации макромолекулярного клубка. Макромолекулы ЛСЛ обладают большей склонностью к "разворачиванию" цепи в полярном органическом растворителе, их эффективный гидродинамический объем превышает собственный объем молекулы, а размеры его макромолекулярного клубка значительно больше размеров жесткой сферы. Эффективные радиусы макромолекул r_{η} , рассчитанные для сферы Эйнштейна, в зависимости от среднемассовой молекулярной массы M_w для ХСЛ изменяются от 4,82 до 1,30 нм, для ЛСЛ – от 3,81 до 1,90 нм (что соответствует данным о размерах мелкой фракции, полученным методом лазерной спектроскопии) и не могут характеризовать весь образец в целом.

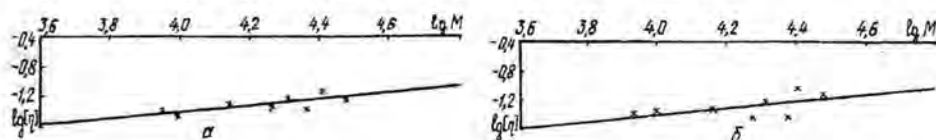


Рис. 3. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости η от молекулярной массы для частиц ЛСЛ в ДМСО (а) и ДМСО с добавками (б)

Многие гидродинамические характеристики природных полимеров могут быть рассчитаны с помощью универсальных постоянных Флори – Хаггинса, по экспериментально полученным значениям молекулярной массы, характеристической вязкости, коэффициентов седиментации или диффузии. Графическое выражение зависимостей ряда этих параметров от молекулярной массы (ММ) приведены на рис. 4, 5. Согласно [3], в идеальном растворителе зависимость среднеквадратичного расстояния между концами цепи $(\bar{h})_{ij}^{V^2}$ от ММ линейна, в неидеальном – кривая загибается вверх, по величине отклонения можно судить о коэффициенте линейного расширения клубка. Очевидно, в нашем случае ДМСО является более подходящим растворителем для ХСЛ. Для листовенного лигнина эта зависимость имеет вид кривой, загнутой вверх. Влияние фракционного состава на процессы ассоциации и сольватации у ЛСЛ, вероятно, более значительно, чем у ХСЛ.

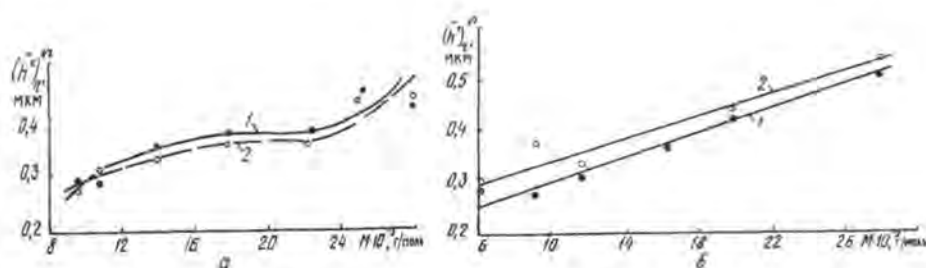


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичного расстояния между концами цепи \bar{h}^2 от молекулярной массы M для частиц ЛСЛ (а) и ХСЛ (б): 1 – ДМСО; 2 – ДМСО с добавками

При анализе графика зависимости степени свернутости цепи от ММ (рис.5, б) можно заметить, что для ХСЛ она имеет вид гиперболы. В случае неподавленного полиэлектролитного эффекта (кривая 3) гиперболическая зависимость выходит на прямую при $M = 11\ 000$, в случае ДМСО с добавками (кривая 4) – при $M > 14\ 000$. Для ЛСЛ эта же зависимость имеет вид параболы с расхождением значений для ДМСО (кривая 1) и ДМСО с добавками(кривая 2) при значениях ММ от 12 000 до 25 000, т. е. почти во всей области определяемых ММ.

Причиной аномального поведения лигнинных полимеров в растворах являются процессы ассоциации и сольватации, приводящие к появлению в системе полимер – растворитель образований различной степени устойчивости, размеров, ММ. Полидисперсность, присутствующая большинству природных и технических лигнинов, усиливает эти процессы.

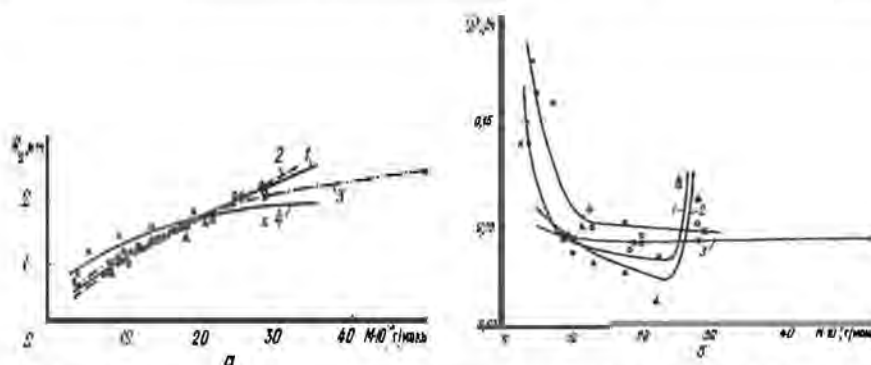


Рис. 5. Зависимость среднегидродинамического радиуса (а) и свернутости цепи (б) от молекулярной массы для частиц ЛСЛ (1, 2) и ХСЛ (3, 4) в ДМСО (1, 3) и ДМСО с добавками (2, 4)

Рассмотрим это на примере исходного ЛСЛ, его высокомолекулярной фракции 6 и низкомолекулярной фракции 8 (табл.3).

Таблица 3

Характеристика ЛСЛ и его фракций

Образец	Средне-массовая молекулярная масса	Содержание функциональных групп, мг-экв/г		
		метоксильных	карбоксильных	карбонильных
Исходный ЛСЛ	20 300	16,580	2,711	2,834
Фракция 6	27 400	16,600	2,669	2,684
Фракция 8	7 300	16,330	2,813	3,335

Изучение тепловых эффектов растворения с помощью микрокалориметрической системы, разработанной проф. Ингемаром Вадсе (Швеция), позволило нам выявить ряд особенностей в поведении исследуемых образцов лигнина в ДМСО.

При проведении эксперимента растворитель (ДМСО) в количестве 2,7 мл помещали в реакционную ячейку (рабочий объем 3,0 мл), куда через шприц Гамильтона вводили раствор лигнина при непрерывном перемешивании. Время введения пробы и ее объем регистрировали микропроцессором, который также использовали для интегрирования кривых титрования.

Для исходного образца и фракции 8 отмечен экзотермический (рис. 6, а и б) эффект, который уменьшается с увеличением концентрации лигнина C_L в реакционной ячейке и описывается зависимостью вида

$$-\Delta H_p^\infty = a - \nu C_L,$$

где $-\Delta H_p^\infty$ – энтальпия разведения.

У фракции 6 (рис. 6, в) для разбавленных растворов (первые две инъекции) обнаружен эндотермический эффект, который по мере возрастания концентрации лигнина переходит в экзотермический. Как

следует из физикохимии полимеров [2], наличие отрицательных значений теплот растворения ароматических высокомолекулярных углеводородов связано с изменением (сжатием) свободных объемов конформеров.

По-видимому, в нашем случае, в силу особенностей функциональной и надмолекулярной природы технического лигнина (исходный ЛСЛ и фракция 8) агрегация обусловлена значительными энергиями взаимодействия полимера с растворителем, частичным проникновением последнего в глобулы лигнина и образованием устойчивых ассоциатов (экзотермический эффект).

Для высокомолекулярной фракции 6 (рис. 6, в) имеет место первоначальное увеличение объема рыхлых макромолекулярных клубков лигнина за счет перехода внутрь сферы молекул растворителя (эндотермический эффект).

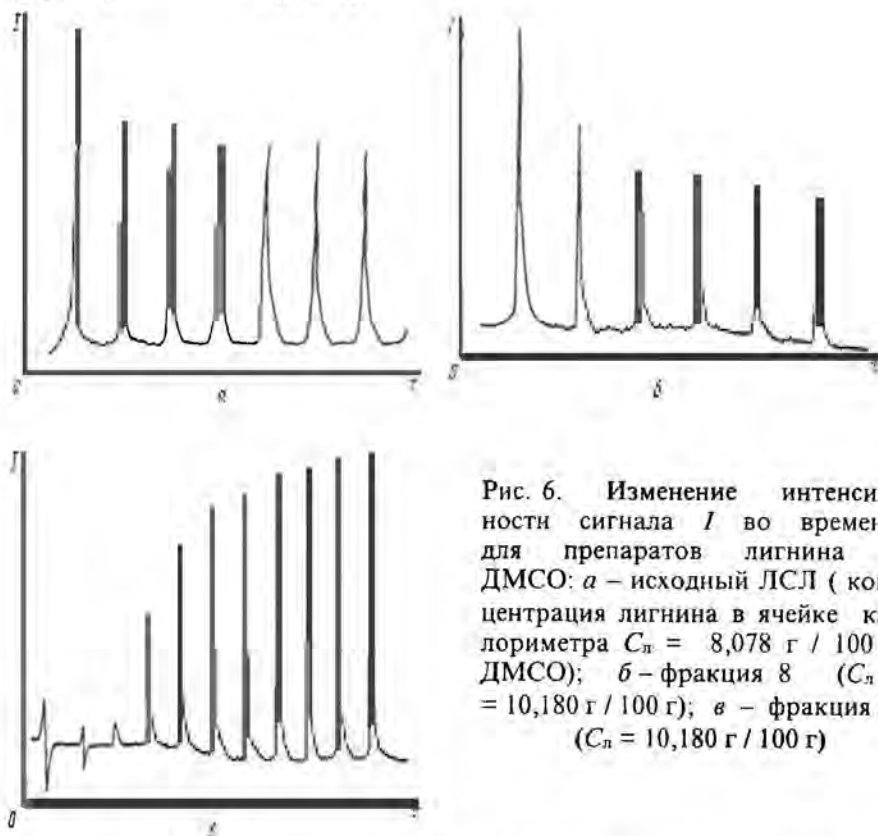
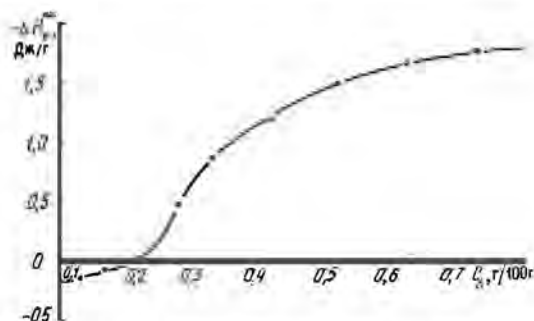


Рис. 6. Изменение интенсивности сигнала I во времени для препаратов лигнина в ДМСО: a – исходный ЛСЛ (концентрация лигнина в ячейке калориметра $C_{\text{л}} = 8,078 \text{ г} / 100 \text{ г}$ ДМСО); b – фракция 8 ($C_{\text{л}} = 10,180 \text{ г} / 100 \text{ г}$); v – фракция 6 ($C_{\text{л}} = 10,180 \text{ г} / 100 \text{ г}$)

Возрастание концентрации полимера в системе влечет за собой усиление энергии взаимодействия полимер – полимер. Следствием конкурирующего действия сил полимер – полимер и полимер – растворитель является последующая агрегация в реакционной системе с разрушением рыхлой первоначальной надмолекулярной структуры и образованием более устойчивых структур меньших размеров (экзотермический эффект). Экзотермический эффект растворения ароматических высокомолекулярных углеводородов должен возрастать с увеличением ММ полимера [2]. Анализ величин

Рис. 7. Зависимость энтальпии разведения $-\Delta H_{\text{р}}^{\circ}$ от $C_{\text{л}}$ в растворе для фракции 6



энтальпии разведения лигнина в ДМСО свидетельствует о том, что при формировании структуры растворов имеет место, по-видимому, не только дезагрегация первоначальных неустойчивых образований, но и существенное уплотнение структуры макромолекулярных клубков лигнина, соответствующих конформации ограниченно проницаемых сфер.

Выводы

1. Молекулы ЛСЛ в полярных растворителях имеют конформацию ограниченно проницаемых макромолекулярных клубков.
2. Фракции с различной ММ в растворах обладают различными конформационными свойствами. Нестабильность поведения растворов технических лигнинов обусловлена их широкой полидисперсностью; основной вклад в аномальные процессы, протекающие при растворении, вносят высокомолекулярные фракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Нефедов П.П., Лавренко П.И. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. - Л.: Химия, 1979. - 232 с. [2]. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 554 с. [3]. Цветков В.Н., Эскин В.Н., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. - М.: Наука, 1964. - 720 с. [4]. Suurkuusk I., Wadso I. Multichannel microcalorimetry system // *Chemica Scripta*. - 1982. - Vol. 20. - P. 155 - 163.

Поступила 4 января 1996 г.

УДК 541.49 : 546.72

Д.С. КОСЯКОВ, К.Г. БОГОЛИЦЫН, А.М. АЙЗЕНШТАДТ

Архангельский государственный технический университет



Косяков Дмитрий Сергеевич родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Архангельский лесотехнический институт, аспирант кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет 2 печатных труда в области теории растворов.



Айзенштадт Аркадий Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 60 печатных трудов в области теории растворов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА СИСТЕМЫ ФЕРРИЦИАНИД – ФЕРРОЦИАНИД КАЛИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Потенциометрическим методом получены значения стандартного окислительного потенциала системы феррицианид-ферроцианид калия в неводных средах с различным содержанием этанола.

By potentiometric method the values of standard oxidizing potential of potassium ferricyanide – ferrocyanide system in anhydrous fluids with different ethanol content have been derived.

В процессе делигнификации древесины в водно-органической среде важную роль играют окислительно-восстановительные взаимодействия. В целях построения теории окислительно-восстановительных превращений при органосольвентных способах делигнификации и разработки аналитических методов контроля таких процессов большое значение приобретают исследования реакционной способности и поведения редокс-систем на основе модельных соединений структурного звена лигнина в водно-органических растворителях.

Основным параметром, характеризующим реакционную способность и редокс-состояние любой окислительно-восстановительной системы (ОВС), является ее окислительный потенциал. Для обратимых ОВС его измерение не представляет большой сложности. Прямое измерение потенциалов для таких соединений, как модельные соединения структурного звена лигнина и его препараты, практически невозможно. Однако, используя принципы оксредметрии, можно измерить этот потенциал относительно обратимой ОВС, выступающей в качестве медиатора. Такие ОВС должны отвечать следующим основным требованиям: устойчивость и воспроизводимость потенциала системы; ее термодинамическая обратимость. Таким требованиям наиболее полно отвечает ОВС на основе цианокомплексов железа [1]. Однако в настоящее время свойства этой ОВС в органических и смешанных водно-органических растворителях изучены мало, величина ее стандартного окислительного потенциала неизвестна.

Цель данной экспериментальной работы – определить стандартный окислительный потенциал ОВС феррицианид – ферроцианид калия (ФФК) в водно-спиртовых растворах с различным содержанием этанола.

Для определения окислительного потенциала ОВС ФФК воспользуемся уравнением Нернста, которое при температуре 25 °С и равенстве концентраций окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм запишем в виде

$$E = E^0 + 0,059(\lg \gamma_{-}^{\text{Ox}} - \lg \gamma_{-}^{\text{Red}}), \quad (1)$$

где E^0 – стандартный окислительный потенциал;

γ^{Ox} и γ^{Red} – соответственно коэффициенты активности анионов Ox - и Red- форм.

Для анионов логарифмы коэффициентов активности $\lg \gamma_{-}$ связаны со средними значениями γ_{-} солей соотношением

$$\lg \gamma_{-} \approx \frac{z}{z_{+}} \lg \gamma_{+}, \quad (2)$$

где z_{+} и z_{-} – соответственно заряды катиона и аниона.

Средние коэффициенты активности солей при малых ионных силах определим по уравнению Дебая:

$$\lg \gamma_{\pm} \approx -A |z_{+} z_{-}| I^{0,5}, \quad (3)$$

где A – предельный коэффициент Дебая;

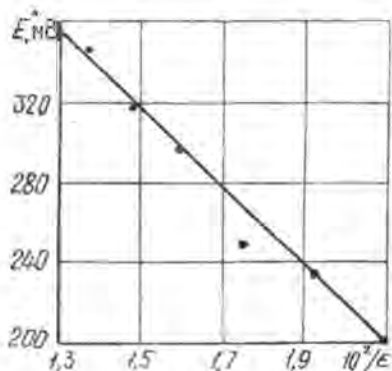
I – ионная сила раствора, моль/л.

С учетом (1) и (2) уравнение (3) представим как

$$E = E^0 + 0,413 I^{0,5} \quad (4)$$

Таким образом, для значений ионных сил, не превышающих 0,03 моль/л, зависимость E от \sqrt{I} линейна, и тангенс угла наклона прямой равен 0,413 А. При экстраполяции на нулевую ионную силу можно получить значение стандартного окислительного потенциала E^0 .

При проведении эксперимента в термостатированную при температуре $(25,0 \pm 0,5)$ °С стеклянную ячейку вводили 100 мл водно-этанольного раствора ОВС ФФК с равными концентрациями Ох- и Red-форм. Для измерений использовали гладкий платиновый электрод ЭПВ-1, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3. Через 20 мин непрерывного перемешивания фиксировали равновесное значение потенциала при помощи цифрового милливольтметра с точностью $\pm 0,5$ мВ. Путем варьирования суммарной концентрации Ох- и Red-форм от $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (следовательно и ионной силы раствора) получены зависимости E от



\sqrt{I} и найдены значения E^0 для растворов с объемной долей этанола до 60 %. Выбор такого диапазона концентраций спирта обусловлен низкой растворимостью солей ФФК в концентрированных растворах этанола. По тангенсам угла наклона прямых получены значения параметра А в уравнении (3). Все расчеты проведены с использованием метода наименьших квадратов.

Полученные экспериментальные результаты (см. таблицу) свидетельствуют о том, что зависимость E^0 (мВ) ОВС ФФК от объемной доли этанола C (%) линейна (погрешность аппроксимации σ не превышает 3 %):

$$E^0 = 362,2 - 2,76 C. \quad (5)$$

Близка к линейной и зависимость E^0 от обратной величины диэлектрической проницаемости ϵ растворителя, рассчитанной по правилу объемно-долевой аддитивности (см. рисунок).

Такое поведение системы хорошо согласуется с теорией сильных электролитов. Для всех гальванических элементов с электродами, обратимыми относительно катионов или анионов, выражение для ЭДС можно представить в общем виде [2]:

$$E^0 = \text{const} + \frac{\sum A_r}{zF} \quad (6)$$

Здесь $\sum A_r$ – сумма энергий сольватации анионов и катионов;
 F – число Фарадея.

**Стандартный окислительный потенциал ОВС ФФК
в растворах с различным содержанием этанола**

<i>C</i> , %	<i>A</i>	<i>E</i> ⁰ , мВ	<i>σ</i> , мВ
0	0,43	365	2
10	0,51	331	1
20	0,49	307	3
30	0,51	286	2
40	0,83	249	4
50	0,92	231	3
60	1,14	200	2

Как видно из уравнения (6), стандартная ЭДС цепи без переноса определяется двумя слагаемыми: первое зависит только от свойств солей, второе – от свойств растворителя и ионов, точнее, от суммы энергий сольватации катионов и анионов. При смене растворителя изменяется только второе слагаемое. Если рассматривать раствор с активностью растворенного вещества, равной единице, то химическая свободная энергия сольватации ионов молекулами растворителя приближенно может быть описана выражением

$$\Sigma A_x = \frac{z^2 e^2 N_a}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) + \frac{n_s \mu \epsilon z N_a}{r}, \quad (7)$$

где e – элементарный заряд;

N_a – число Авогадро;

r – радиус сольватированного иона;

n_s – число молекул растворителя, сольватирующих ион;

μ – дипольный момент молекул растворителя.

Первое слагаемое уравнения (7) учитывает борновские вклады в энергию сольватации, а второе суммирует энергию всех видов взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя. Поэтому зависимость ЭДС цепи без переноса от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя должна быть линейна. Этот вывод справедлив с точностью, с которой можно считать, что ионные радиусы не изменяются при переходе от одного растворителя к другому.

Имеющиеся литературные данные [3] показывают, что ЭДС и электродный потенциал тем выше, чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, но условный стандартный электродный потенциал не является линейной функцией от $1/\epsilon$. Теоретически выведенная Бродским линейная зависимость строго соблюдается лишь в узком интервале значений диэлектрической проницаемости и только для растворителей с близкой химической природой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- [1]. Богданов М.В. Свойства цианокомплексов металлов переменной валентности и их использование в косвенной оксидометрии: Дис... канд. хим. наук.- Архангельск, 1993. - 134 с. [2]. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия, 1976. - 488 с. [3]. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов.- Л.: Химия, 1973. - 376 с.

Поступила 15 апреля 1994 г.

УДК 547.992.3:532.133

Н.И. АФАНАСЬЕВ, Е.Н. КОРОБОВА, О.В. ДЯТЛОВА

Институт экологических проблем Севера УрО РАН

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ-ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Показано, что образующиеся при концентрировании-фракционировании лигносульфонатов методом ультрафильтрации через полисульфонамидную мембрану продукты (пермеат, концентрат) различаются по содержанию низкомолекулярных примесей, молекулярным массам, степени полидисперсности. Поверхностная активность и, соответственно, потребительские свойства мембранного концентрата выше, чем у исходного лигносульфоната и пермеата.

It has been shown that the products formed (permeate, concentrate) when concentrating-fractionating the lignosulfonates by ultrafiltration through polysulphonamide membrane differ in low-molecular impurities content, molecular masses, polydispersion degrees. The surface activity and, correspondingly, consumer's properties of the membrane concentrate are higher than those of the initial lignosulfonate and permeate.

Стабилизация и улучшение качественных характеристик лигносульфонатов (ЛС) при их применении как поверхностно-активных добавок могут быть обеспечены путем фракционирования по молекулярной массе. Перспективным с этой точки зрения выглядит метод ультрафильтрации.

Ультрафильтрацию отработанных сульфитных щелоков проводят для их концентрирования, отделения минеральных примесей и углеводов, а также фракционирования ЛС [1 – 4]. Положительной особенностью мембранной технологии является ситовой характер разделения растворенных компонентов, не связанный с фазовыми переходами в разделяемых системах. Следствие этого – отсутствие химического воздействия на разделяемый объект, низкие энергозатраты, простота аппаратного оформления, технологичность и высокая экономическая эффективность [6].

Вместе с тем необходимо учитывать недостаточно высокую разрешающую способность мембран, в результате чего удовлетворительное разделение компонентов достигается в том случае, если их молекулярные массы различаются в 20 – 1000 раз [6].

В литературе имеются сведения о влиянии давления, температуры, типа и размеров пор мембраны на фракционирование ЛС [4]. Кроме того, при ультрафильтрации ЛС реализуется не только “ситовой эффект”, но и эффекты уменьшения размеров пор в результате взаимодействия растворенного вещества с мембраной (динамическая мембрана) и отложения на поверхности ультрафильтра гелевого слоя (концентрационная поляризация). Влияние данных эффектов проявляется не только на производительности, но и на разделительных характеристиках мембраны, в том числе на кривой молекулярно-массового задержания (ММЗ) [5, 6]. Образование динамической мембраны связано с адсорбцией молекул на поверхности и в порах полупроницаемых мембран. Поэтому для выявления механизма ультрафильтрационного фракционирования ЛС необходимо установить корреляцию между поверхностной активностью и мембранной задержкой этих соединений. Оценка поверхностно-активных свойств продуктов мембранного разделения ЛС представляет интерес с точки зрения получения стабильных по качественным характеристикам товарных продуктов.

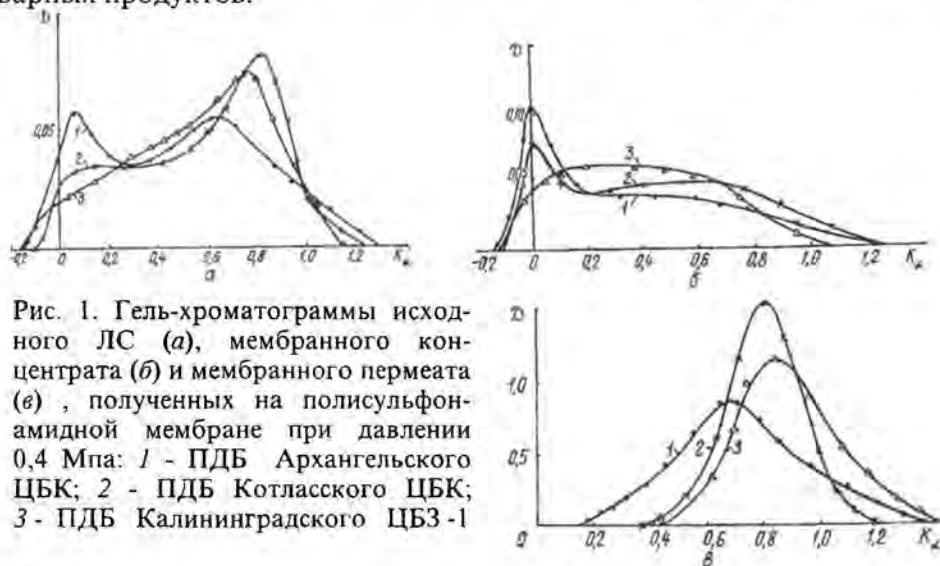


Рис. 1. Гель-хроматограммы исходного ЛС (а), мембранного концентрата (б) и мембранного пермеата (в), полученных на полисульфон-амидной мембране при давлении 0,4 Мпа: 1 - ПДБ Архангельского ЦБК; 2 - ПДБ Котласского ЦБК; 3 - ПДБ Калининградского ЦБЗ-1

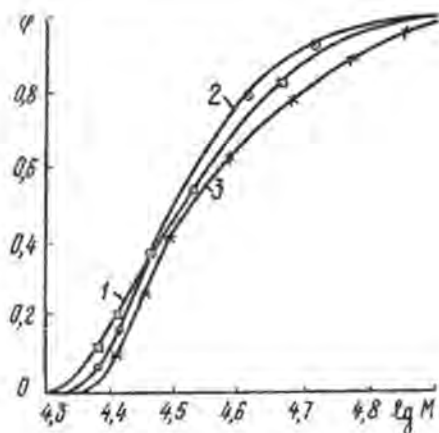


Рис. 2. Кривые ММЗ мембраны ПСУ-70 при давлении 0,4 МПа для различных ПДБ (см. обозначения на рис. 1)

Эксперименты по ультрафильтрации лигносульфонатов проводили на стандартной ультрафильтрационной ячейке ФМ 02-1000 вместимостью 1000 см³. Применяли ультрафильтрационные мембраны типа УАМ (ацетатцеллюлозная) и ПСУ (полисульфонамидная) с площадью 95 см². Скорость вращения мешалки 25 ... 27 рад / с. Рабочее давление 0,1 ... 0,5 МПа. Температура растворов (20 ± 2) °С.

Предварительный этап исследований заключался в выборе мембраны и условий проведения процесса. На основании экспериментов установлено, что по производительности, коэффициенту задержания ϕ , степени очистки от редуцирующих веществ и минеральных примесей лучшие показатели достигаются при использовании ПСУ мембраны и давлении 0,4 МПа. То, что ПСУ мембрана эффективно работает при концентрировании-фракционировании ЛС, подтверждают данные таблицы и рис. 1, 2, согласно которым кривые ММЗ, значения номинально отсекаемых молекулярных масс и молекулярных масс концентратов последрожевой бражки (ПДБ) Архангельского ЦБК, Котласского ЦБК и Калининградского ЦБЗ-1 практически совпадают. Увеличение содержания основного вещества (ЛС) в мембранных концентратах, снижение степени полидисперсности при возрастании молекулярной массы должно обеспечивать не только стабилизацию, но и улучшение потребительских свойств ЛС.

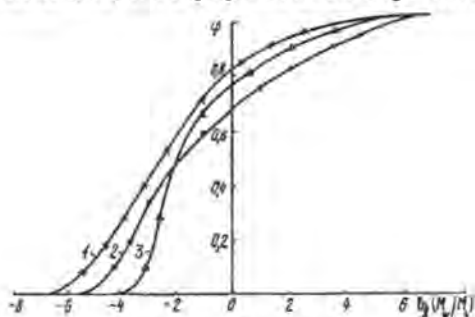
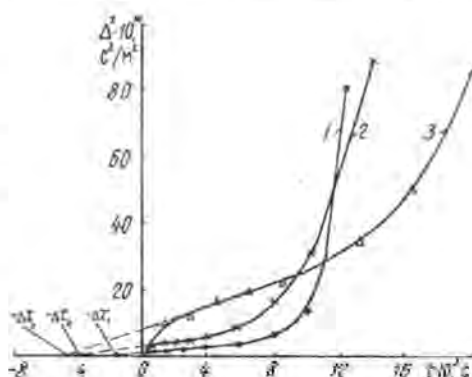


Рис. 3. Кривые ММЗ мембраны ПСУ-70, аппроксимированные нормальной логарифмической функцией, для различных ПДБ (см. обозначения на рис. 1)

Несимметричность аппроксимированных логарифмически нормальной функцией кривых ММЗ (рис. 3), а также резкий рост функции $y = f(\lg M)$ для ЛС обусловлены, по-видимому, сложным механизмом ультрафильтрации и ассоциацией молекул ЛС в растворе.

Для описания основных закономерностей реальных процессов ультрафильтрации, наряду с ситовым механизмом разделения, необходимо учитывать концентрационную поляризацию, т. е. все явления, приводящие к накоплению веществ на поверхности и в порах мембраны. Различают предгелевый и гелевый режим концентрационной поляризации. Критерием отнесения механизма задержания молекул к тому или иному типу является линейность зависимостей в универсальных координатах, т. е. в координатах обратная проницаемость мембраны – продолжительность фильтрации. Вид кривых этой зависимости для ЛС различных комбинатов (рис. 4) позволяет сделать вывод, что ультрафильтрация ЛС через ПСУ мембрану протекает в режиме предгелевой поляризации при адсорбции макромолекул на поверхности пор и закупорке пор, так как значение начального отрезка Δt_0 меньше нуля.

Рис. 4. Зависимость величины обратной проницаемости Δ^2 от времени τ при ультрафильтрации различных ПДБ (см. обозначения на рис. 1)



Изменение молекулярно-массового распределения (см. таблицу) и компонентного состава мембранных продуктов (концентрата и пермеата), по сравнению с исходным нефракционированным ЛС, позволяет предположить, что ультрафильтрация приводит к образованию качественно новых поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для подтверждения данного предположения проводили исследования основных закономерностей адсорбции исходного ЛС, мембранных концентрата и пермеата.

Характеристика разделительной способности полисульфонамидной мембраны

Исходный раствор ПДБ	Номинально отсекаемая молекулярная масса M_L ($\varphi = 0,9$)	Задерживаемая молекулярная масса M_W	Молекулярная масса M_W		Степень полидисперсности M_W / M_n	
			пермеата	концентрата	пермеата	концентрата
Архангельский ЦБК	49 000	39 000	8 000	53 000	3,0	5,6
Котласский ЦБК	48 000	37 000	5 000	49 000	1,5	5,0
Калининградский ЦБЗ-1	53 000	41 000	4 000	49 000	1,9	5,7

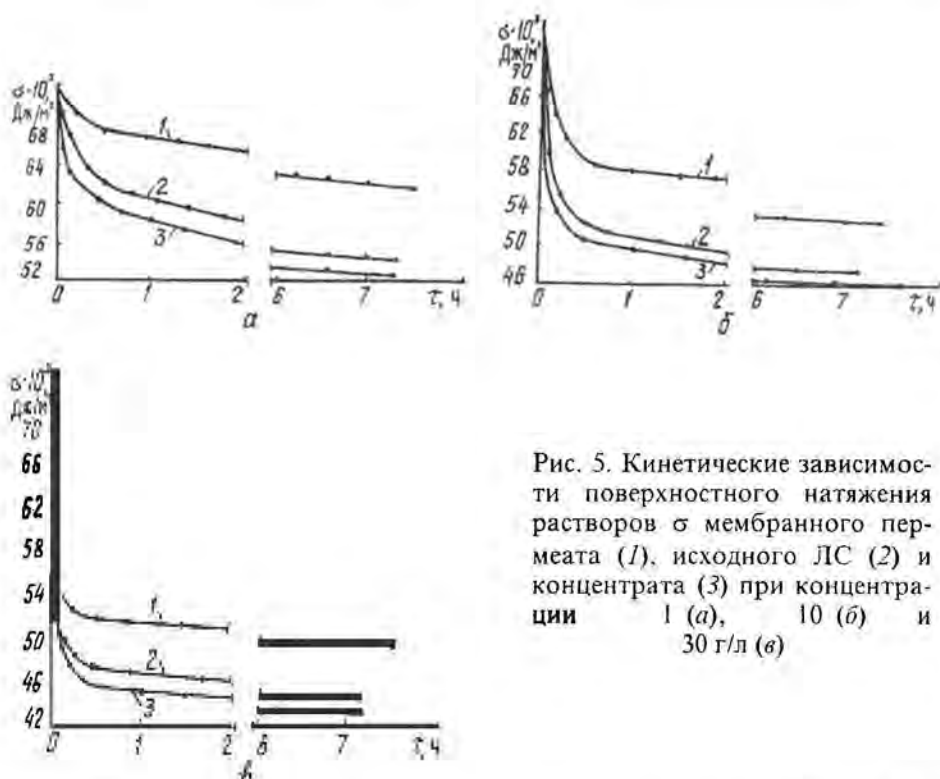


Рис. 5. Кинетические зависимости поверхностного натяжения растворов σ мембранного пермеата (1), исходного ЛС (2) и концентрата (3) при концентрации 1 (а), 10 (б) и 30 г/л (в)

Кинетические исследования адсорбции на границе раздела жидкость – газ показали, что в растворах с концентрацией 1, 10 и 50 г/л наибольшая скорость формирования адсорбционного слоя наблюдается у концентрата, наименьшая – у пермеата (рис. 5).

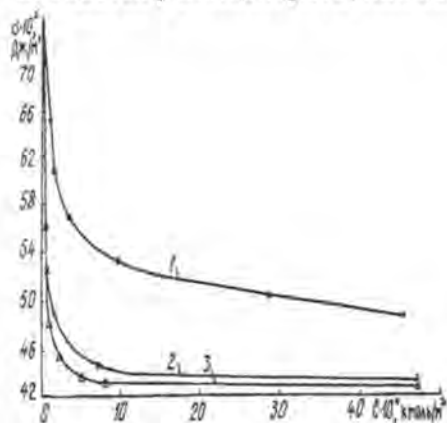
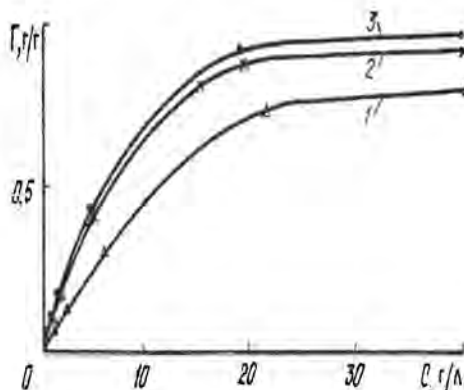


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения мембранного пермеата (1), исходного ЛС (2) и концентрата (3)

Полученные в равновесных условиях изотермы поверхностного натяжения исследуемых образцов (рис. 6) показывают, что мембранные продукты отличаются от исходного ЛС своей поверхностной активностью. Более высокомолекулярный, и соответственно гидрофобный, концентрат обладает способностью понижать поверхностное натяжение воды в большей степени, чем исходный ЛС. Мембранный

фильтрат менее активен по сравнению с исходным ЛС. Аналогичные результаты получены при исследовании адсорбции мембранных продуктов на каолине (рис. 7). Наибольшее количество молекул ЛС адсорбируется на каолине из раствора мембранного концентрата, наименьшее – из пермеата. Исходный образец ЛС занимает промежуточное положение.

Рис. 7. Изотермы адсорбции на каолине мембранного пермеата (1), исходного ЛС (2) и концентрата (3)



Таким образом, процесс ультраfiltrации ЛС на ПСУ мембране позволяет получить два новых продукта: высокомолекулярный, очищенный от сопутствующих компонентов концентрат и низкомолекулярный пермеат. Мембранный концентрат как ПАВ по сравнению с исходным ЛС более активен, пермеат – менее. Ультраfiltrация ЛС протекает по предгелевому механизму с адсорбцией молекул в порах и их закупоркой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультраfiltrация. - Киев: Наук. думка, 1989. - 288 с. [2]. Использование баромембранных методов для обезвреживания сточных вод сульфитно-целлюлозного производства / В.М. Кочкодан, Е.А. Цапюк, М.Т. Брык и др. // Химия и технология воды. - 1992. - Т.14, № 7.- С. 537 - 546. [3]. Ультраfiltrационное фракционирование-концентрирование сульфитных щелоков/ Е.А. Цапюк, В.М. Кочкодан, И.Д. Колпакова, М.Т. Брык // Химия и технология воды. - 1992. - Т.14, № 11. - С.851 - 856. [4]. Ультраfiltrационное фракционирование лигносульфонатов в условиях гелеобразования на мембранах с различным размером пор и при различных давлениях / Е.А. Цапюк, М.Т. Брык, А.А. Дмитриев и др. // Химия и технология воды.- 1990. - Т.12, № 2. - С.173 -176. [5]. Цапюк Е.А. Определение кривых молекулярно-массового задержания ультраfiltrационных мембран // Химия и технология воды.- 1993. - Т.15, № 3. - С.171-175. [6]. Черкасов А.Н., Пасечник В.А. Мембраны и сорбенты в биотехнологии.- Л.: Химия, 1991. - 240 с.

УДК 547.992.3:532.133

*Н.И. АФАНАСЬЕВ, С.Е. ТЕЛЬТЕВСКАЯ, Г.А. ПАЗУХИНА*Институт экологических проблем Севера УрО РАН
С.-Петербургская лесотехническая академия**ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ
ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ,
ВЫДЕЛЕННЫХ НА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ
СТАДИЯХ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ**

Проведена сравнительная оценка поверхностной активности и параметров адсорбционного процесса на границе раздела жидкость – газ и жидкость – твердое для лигносульфонатов, отобранных на последовательных стадиях делигнификации; показано, что их поверхностная активность и диспергирующая способность повышается с увеличением продолжительности варки.

A comparative analysis of surface activity and parameters of adsorption process on gas – water and solid – water interface for lignosulfonates isolated at consequent stages of delignification has been made; it has been shown that their surface activity and dispersability go up with an increase of pulping duration.

Молекулярная масса и функциональный состав лигносульфонатов (ЛС) изменяются в процессе делигнификации [4, 5], что влечет за собой изменение их коллоидно-химических, в частности поверхностно-активных свойств. В аспекте промышленного применения ЛС информация об этом имеет несомненный интерес.

Подобные исследования актуальны также в связи с тем, что современные тенденции развития сульфитного способа делигнификации направлены на получение волокнистых полуфабрикатов повышенного выхода (до 62 ... 64 %). Как правило, свойства ЛС от новых способов варок изучены недостаточно, что в случае ухудшения качественных характеристик может привести к сокращению и без того небольших объемов сбыта.

Поверхностную активность ЛС, содержащихся в отработанных сульфитных щелоках (СЩ), отобранных на последовательных стадиях лабораторных варок (см. таблицу), характеризовали по способности понижать поверхностное натяжение воды σ , которое измеряли методом Вильгельми в условиях, близких к статическим. Параметры адсорбционного процесса (поверхностная активность G , максимальная адсорбция Γ_m) рассчитывали по известным методикам [6], величины гидрофильно-олеофильного соотношения (ГЛС) и адсорбции на каолине – согласно [1 - 3, 6].

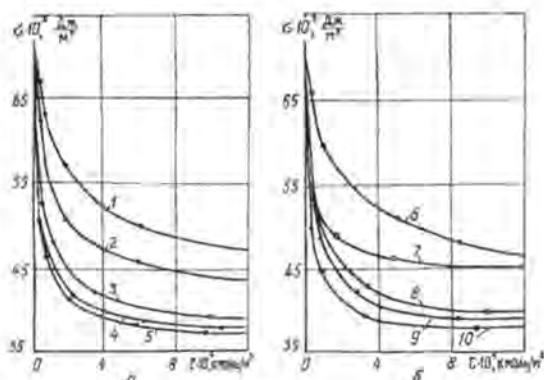
Характеристика исследуемых образцов сульфитных щелоков

Образец СЩ	Продолжительность варки*, ч	Выход древесного остатка, %	Количество удаленного лигнина, %	Среднемассовая молекулярная масса	Массовая доля, % абс. сухих веществ		
					золы	редуцирующих веществ	органически связанной серы
1	2,50	96,6	5,7	4 000	76,5	0,5	33,8
2	3,50	87,7	2,0	5 500	53,9	0,6	24,5
3	4,00	77,6	8,7	10 500	40,0	1,5	11,3
4	5,00	64,2	10,5	22 000	27,3	2,1	8,1
5	5,00	58,3	41,4	22 000	27,8	2,9	9,7
6	5,25	58,5	55,4	27 000	23,8	2,7	5,5
7	6,00	52,6	85,7	30 000	17,8	3,4	5,1
8	6,00	51,1	76,2	37 000	24,3	3,5	8,2
9	7,00	50,0	88,0	40 000	23,7	3,5	7,6
10	7,00	42,5	94,4	51 500	18,4	3,4	5,5

* Состав варочной кислоты: содержание всего SO_2 – 7 %; Na_2O – 1,1 %. Гидро модуль варки 1:5. Вместимость лабораторного автоклава 2,5 л.

Изотермы поверхностного натяжения (рис. 1) показывают, что наиболее резкое снижение σ наблюдается при малых концентрациях ЛС в растворах (до $1 \cdot 10^{-4}$ кмоль / м³, $\Delta\sigma = (12 \dots 28) \cdot 10^{-3}$ Дж / м²). Повышение концентрации до $10 \cdot 10^{-4}$ кмоль / м³ также приводит к уменьшению поверхностного натяжения. Депрессия σ на этом участке значительно меньше, чем на первом. При концентрации выше $10 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³ снижение σ практически не наблюдается.

Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения σ ЛС от их концентрации C для серий 1 (а) и 2 (б) СЩ. 1 – образец 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 8; 5 – 9; 6 – 2; 7 – 10; 8 – 4; 9 – 7; 10 – 6



Сравнение ЛС, полученных на разных стадиях делигнификации, целесообразно проводить в условиях заполненного поверхностного слоя, т. е. при концентрации выше $10 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м². Из представленных на рис. 2, а экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от выхода древесного остатка и количества удаленного лигнина видно, что на начальных стадиях варки (до 10 % удаленного лигнина от лигнина в древесине) σ растворов ЛС снижается

с $46 \cdot 10^{-3}$ до $39 \cdot 10^{-3}$ Дж / м². Наибольшую способность понижать поверхностное натяжение воды имеют образцы ЛС, отобранные при варке с выходом древесного остатка 50 ... 60 % или степенью делигнификации 30 ... 70 %. Причиной этого является увеличение молекулярной массы (ММ) и снижение содержания органически связанной серы в ЛС (см. таблицу). При дальнейшей делигнификации (выход древесного остатка 40 ... 50 %, степень делигнификации более 70 %) σ повышается. По-видимому, укрупнение молекул на заключительных стадиях делигнификации приводит к изменению структуры заполненных адсорбционных слоев, что и обуславливает увеличение свободной энергии в поверхностном слое.

Поверхностная активность ЛС определяется отношением гидрофильных и гидрофобных частей их молекул [2]. Принято считать, что гидрофильные свойства молекул ЛС связаны с присутствием сульфокислых групп, в качестве гидрофобных радикалов выступают фенилпропановые цепи [7]. Снижение выхода древесного остатка сопровождается увеличением поверхностной активности, наиболее ярко выраженным в интервале 40 ... 50 % (рис. 2, б). График изменения G в зависимости от количества K удаленного лигнина (рис. 2, б) имеет плато, соответствующее образцам с 10 ... 70 %-ми удаленного лигнина и $ММ = 20\ 000 \dots 30\ 000$. Строгая корреляция между поверхностной активностью, с одной стороны, и увеличением молекулярной массы и снижением степени сульфирования, с другой, свидетельствует о существовании взаимосвязи между G и ГЛС молекул ЛС.

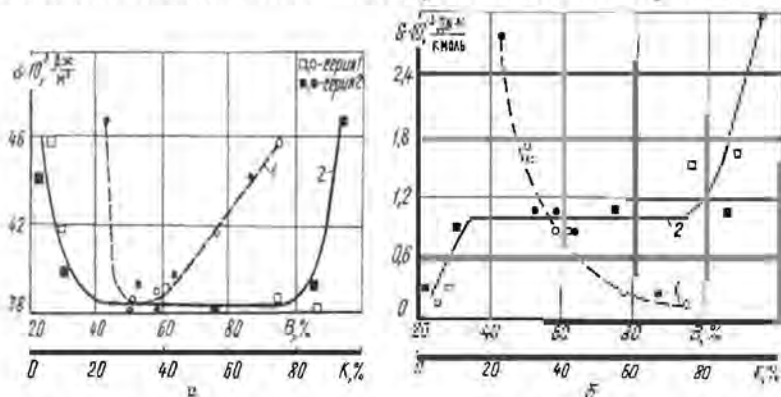


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения σ (а) и поверхностной активности G (б) ЛС от выхода V древесного остатка (1) и количества K удаленного лигнина (2)

Информация о характере заполнения адсорбционных слоев молекулами ЛС, образующихся на различных стадиях делигнификации, может быть получена путем представления экспериментальных данных в координатах изотермы мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра [6] (рис. 3). Изотермы адсорбции имеют отклонение от прямолинейности. Высокомолекулярные образцы, отобранные на заключительных стадиях варки, имеют менее выраженный перегиб по сравнению с ЛС, образующимися на начальных стадиях процесса. Несмотря на предположение о том, что структура заполнения поверхности для рассматриваемых ЛС может быть различной, изломы на

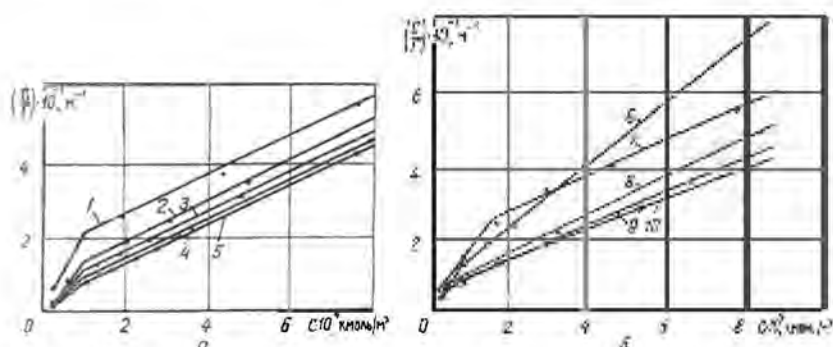


Рис. 3. Изотермы адсорбции ЛС в координатах Лэнгмюра для серий 1 (а) и 2 (б) (Номера кривых совпадают с приведенными на рис. 1; Γ – адсорбция.)

изотермах адсорбции могут служить экспериментальным подтверждением полислоного заполнения поверхности для всех исследуемых образцов. В качестве критерия оценки гидрофобных свойств ЛС использовали показатель ГЛС молекул, который определяли путем измерения количества лигносульфонатов, перешедших из водных растворов различной концентрации в углеводородную (*n*-гептан) фазу. Экспериментальные результаты (рис. 4) указывают на четкую тенденцию увеличения сродства молекул ЛС к углеводородной фазе при уменьшении выхода древесного остатка (на рассматриваемом участке). Рост гидрофобности макромолекул коррелирует с увеличением поверхностной активности образцов.

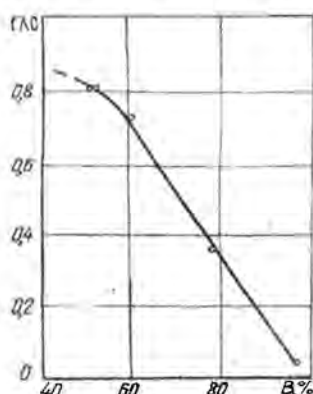


Рис. 4. Зависимость ГЛС ЛС от выхода древесного остатка

Адсорбция ЛС на поверхности раздела фаз позволяет модифицировать поверхность и регулировать свойства дисперсных систем, что находит широкое применение в промышленности. Наибольший интерес для оценки эксплуатационных свойств ЛС представляет изучение их адсорбции на твердой поверхности. Наряду с особенностями адсорбции ЛС на межфазовых границах, характерных для системы жидкость – газ, адсорбция на твердой поверхности осложняется рядом дополнительных факторов, к которым в первую очередь относится неоднородность поверхности по заряду, пористости, дисперсному составу [6].

Матрицей для изучения адсорбции исследуемых образцов на твердой поверхности был выбран предварительно высушенный до постоянной массы и расфракционированный каолин марки КН-80 (ГОСТ 19385 – 74), широко применяемый в качестве наполнителя в целлюлозно-бумажном производстве.

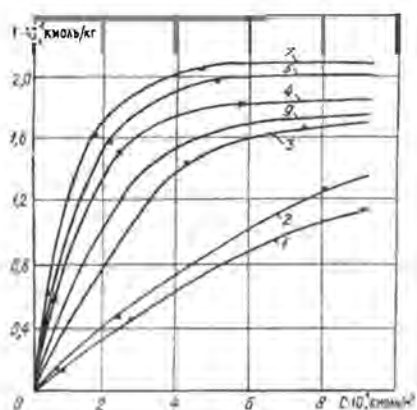


Рис. 5. Изотермы адсорбции ЛС на каолине (Номера кривых совпадают с приведенными на рис. 1.)

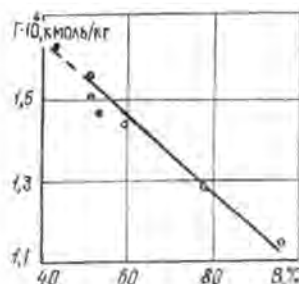


Рис. 6. Зависимость сорбционной способности ЛС на каолине от выхода древесного остатка

Изотермы адсорбции ЛС на поверхности каолина, приведенные на рис. 5, указывают на изменение величины адсорбции для образцов, отобранных на последовательных стадиях сульфитной варки. Сорбционная способность ЛС практически линейно убывает при росте выхода древесного остатка (рис. 6).

Различная способность ЛС сорбироваться на поверхности каолина сказывается и на их диспергирующей способности, которую рассматривают как критерий, связывающий механизм действия анализируемых образцов, используемых в качестве поверхностно-активных веществ, с их потребительскими свойствами. С этой целью определена динамическая вязкость 40 %-й каолиновой суспензии до и после добавления образцов 1, 3, 5, 8 и 9 (соответственно η_k и $\eta_{k+сщ}$) в количестве от 0,1 до 2,0 % по отношению к абсолютно сухому каолину. Зависимость $\eta_k / \eta_{k+сщ} = f(C)$ (рис. 7) показывает, что при добавке СЩ вязкость суспензии снижается во всех случаях, за исключением образца 1, когда она резко возрастает. По-видимому, низкая величина адсорбции и структура молекул ЛС образца 1 в поверхностном слое являются причинами преимущественного взаимодействия адсорбционных слоев соседних частиц между собой. Это приводит к агрегации частиц твердой фазы в суспензии и, следовательно, повышению вязкости системы. Наибольший диспергирующий эффект в системе каолин – вода проявляет образец 9 (кривая 5), что подтверждается и зависимостью $\eta_k / \eta_{k+сщ} = f(B)$ (рис. 8), имеющей экстремум при выходе 55...60 %. Максимальные значения диспергирования исследуемой системы наблюдаются у анализируемых сульфитных щелоков с $MM = 20\ 000...30\ 000$, что хорошо согласуется с литературными данными [1,7].

Рис. 7. Зависимость диспергирующей способности ЛС в системе каолин – вода от добавки СЩ (Номера кривых совпадают с приведенными на рис. 1; P – процент СЩ от абс. сухого каолина.)

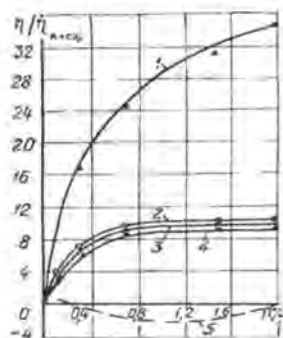
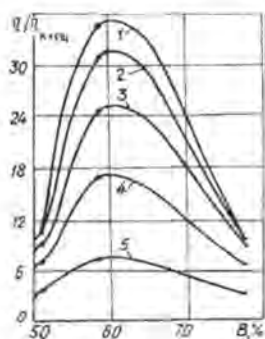


Рис. 8. Зависимость диспергирующей способности ЛС в системе каолин – вода от выхода древесного остатка при различных концентрациях СЩ: 1 – 2,0 %; 2 – 1,5; 3 – 0,7; 4 – 0,3; 5 – 0,1 % (Номера кривых совпадают с приведенными на рис. 1.)



Таким образом изменение структуры молекул ЛС в процессе делигнификации сопровождается увеличением гидрофильно-олеофильного соотношения молекул, поверхностной активности, способности сорбироваться на твердой фазе (каолине) и диспергировать высококонцентрированную каолиновую суспензию. Наибольшей эффективностью в качестве поверхностно-активных добавок обладают ЛС от кислых сульфитных варок с выходом древесного остатка 50 ... 60 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Афанасьев Н.И. Поверхностно-активные свойства фракционированных и модифицированных лигносульфонатов: Дисс ... канд. хим. наук. - Рига, 1988. - 157 с. [2]. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. - 227 с. [3]. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. - М.: Высш. шк., 1989. - 238 с. [4]. Непенин Н.Н. Производство сульфитной целлюлозы. Т.1. - М.: Лесн. пром-сть, 1976. - 624 с. [5]. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. - М.: Лесн. пром-сть, 1983. - 200 с. [6]. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - Л.: Химия, 1984. - 368 с. [7]. Goring D.A.I. The physical chemistry of lignin //Pure and Appl.Chem. - 1962. - Vol.5, N2. - P. 233 - 254.

Поступила 14 марта 1995 г.

УДК 547.992.3 :532.133

*Н.И. АФАНАСЬЕВ, Е.Н. КОРОБОВА, С.Д. ФОРОФОНТОВА,
О.В. ДЯТЛОВА*

Институт экологических проблем Севера УрО РАН

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Рассмотрены особенности поведения в растворах высокомолекулярной фракции (ВМФ) лигносульфонатов (ЛС). Показано, что ВМФ может быть охарактеризована как фракция ассоциатов; установлено, что водородные связи и гидрофобные взаимодействия ответственны за ассоциацию молекул лигносульфонатов в растворах. Фактор "кооперативности" ассоциатов ЛС составляет 14...18.

Features of behaviour of high-molecular weight lignosulfonates (LS) in solutions have been considered. It has been stated that hydrogen bonds and hydrofobic interactions are responsible for lignosulfonates molecules association in solutions. The "cooperativeness" factor of LS associates amounts to 14...18.

Одним из ключевых моментов при исследовании гидродинамических свойств лигносульфонатов (ЛС) является установление природы "высокомолекулярной" фракции (ВМФ), которая проявляется в виде нечетко разделенного пика на бимодальных [11,14,17,21] или мультимодальных [23] хроматограммах. В существующих гипотезах ВМФ характеризуется как смесь, состоящая из молекул ЛС с большой молекулярной массой [2-4, 8, 12, 15, 20, 23-27]; не полностью растворимых в воде коллоидных частиц [22]; крупных фрагментов сетки лигнина, диффундирующих в раствор на конечной стадии делигнификации [19]; ассоциатов молекул коллоидной природы [7, 9]. Однако эти утверждения не достаточно обоснованы экспериментально, что вызывает осложнения при оценке гидродинамических характеристик, молекулярно-массового распределения (ММР), формы молекул ЛС в растворах.

Данная работа посвящена исследованию поведения ВМФ ЛС в растворах.

Исследованию были подвергнуты ЛС натрия от кислой сульфитной варки еловой древесины и пять фракций ЛС, которые были проанализированы методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ), лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС), ультрацентрифугирования. Хроматографирование ЛС проводили в стеклянных колонках (размер 42,0 см × 1,0 см) с гелями сефадекс G-75, G-200, LH-60 и смесями гелей G-75 : G-100 : G-200, G-100 : G-75. Гидродинамические радиусы R_h ЛС измеряли методом ЛКС [1]. Молекулярную массу ЛС определяли на ультрацентрифуге MOM-3180 методом

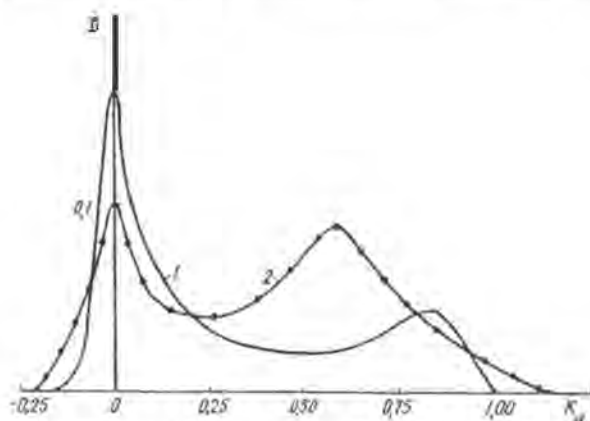


Рис. 1. Гель-хроматограммы ЛС в воде (1) и водно-солевом буферном растворе с концентрацией 1 моль NaCl/л (2) на геле сефадекс G-75

неустановившегося равновесия. В качестве растворителей применяли дистиллированную воду, водно-солевой буферный раствор с pH 6,2 (концентрация 1 моль NaCl/л) и диметилсульфоксид ДМСО.

Представленные на рис.1, 2 гель-хроматограммы показывают, что исследуемые ЛС являются полидисперсными и пределов фракционирования гелей для всех исследованных систем не хватает для качественного разделения, так как раствор выходит из колонки при коэффициентах распределения $K_d < 0$ и $K_d > 1$. Кривые ММР имеют бимодальный вид, причем массовая доля высокомолекулярного пика достаточно велика и составляет 20...60 % от всего образца.

Как и следовало ожидать, замена водного элюента на буферный раствор приводит к подавлению полиэлектролитного набухания ЛС, в результате чего площадь на хроматограмме, соответствующая выходу ВМФ, значительно уменьшается (кривые 1 и 2, рис. 1). Повышение селективности колонки по отношению к крупным молекулам путем замены геля G-75 на G-200 или на смесь гелей G-75:G-100:G-200 смещает хроматограмму в низкомолекулярную область, однако часть образца по-прежнему выходит за пределами эксклюзии (рис. 2). Таким образом, хроматографические эксперименты подтверждают присутствие ВМФ в образце ЛС. Однако ни сефадекс G-200, ни сефадекс CL-65 [16] не дают удовлетворительного разрешения высокомолекулярной части.

Для изучения природы ВМФ ЛС целесообразно обратиться к методу динамического светорассеяния, который позволяет получать информацию о распределении частиц по коэффициентам диффузии и гидродинамическим радиусам в диапазоне 1...5 000 нм [5]. Известно, что данный метод не требует предварительной калибровки, позволяет измерять трансляционную диффузию частиц размером более 1 нм с точностью 1...3 %, высокочувствителен. Это дает возможность анализировать растворы полимеров с концентрацией примерно от 0,05 г/л. Необходимо учитывать, что в ЛКС измеряют Z -средние размеры частиц, однако при необходимости возможен переход в средне-массовое (M -) и среднечисловое (N -) распределения.

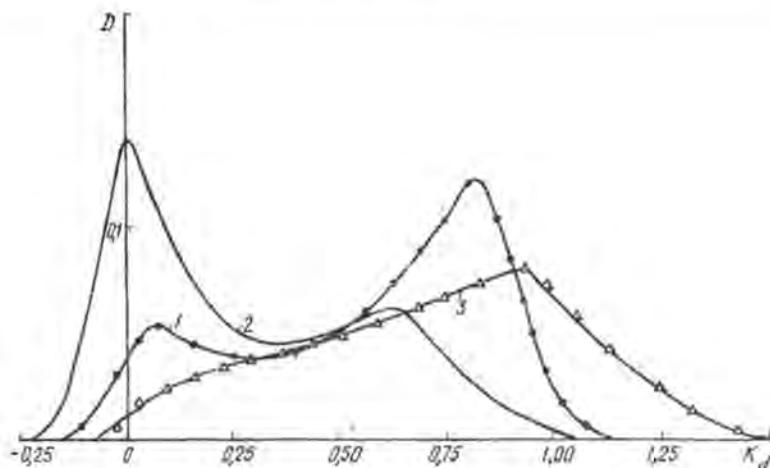


Рис. 2. Гель - хроматограммы ЛС в водно-солевом буферном растворе (1, 2) и ДМСО (3) на различных гелях: 1 - смесь гелей G - 75 : G - 100 : G - 200 = 0,50 : 0,25 : 0,25; 2 - сефадекс G - 200; 3 - сефадекс LH - 60

Распределение по гидродинамическим радиусам для ЛС укладывается в диапазон 1...200 нм, имеет бимодальный вид, причем высоко- и низкомолекулярные фракции являются полидисперсными (рис. 3, а). Размеры молекул низкомолекулярной фракции (НМФ) изменяются в пределах 1...10 нм, ВМФ - 30...100 нм. В отличие от вклада в рассеивающую способность системы, массовая доля ВМФ в образце значительно меньше, что наглядно проявляется при сравнении гистограмм в Z- и M-усреднениях (рис. 3, а, б). Согласно полученным данным, на долю НМФ приходится 94 %, доля ВМФ не превышает 6 %. То, что количество крупных частиц в водном растворе очень мало, косвенно указывает на их ассоциативную природу [16].

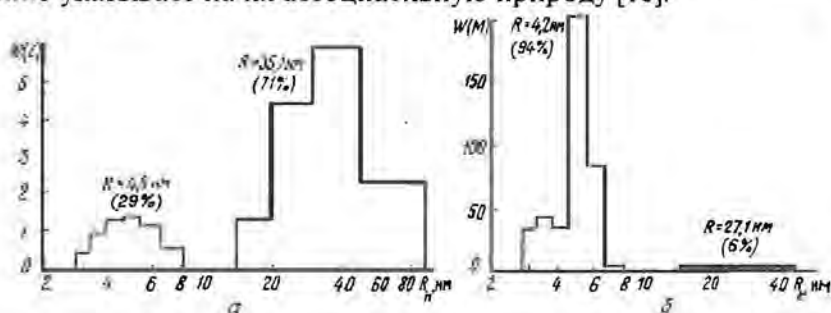


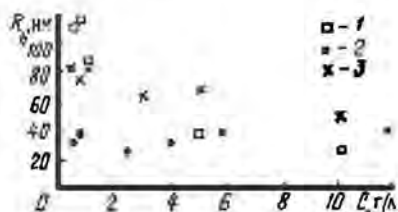
Рис. 3. Гистограммы распределения по гидродинамическим радиусам в Z- (а) и M-усреднениях (б) ЛС в воде (концентрация 5 г/л)

Известно, что степень ассоциации полимерных молекул зависит от концентрации, температуры и качества растворителя. Поэтому доказательством присутствия ассоциатов в растворах ЛС может служить увеличение гидродинамических радиусов ВМФ с ростом концентрации, понижением температуры и изменением растворяющей способности среды [6, 10].

Концентрационная зависимость гидродинамических радиусов для ВМФ в воде имеет вид, аналогичный зависимостям приведенной вязкости ЛС в воде [13, 27]. Резкое увеличение размера молекул при разбавлении вызвано полиэлектролитным набуханием.

Зависимость R_h от концентрации ЛС в буферном растворе практически отсутствует (рис. 4). В органическом растворителе (ДМСО) наблюдается незначительное увеличение размеров молекул с ростом концентрации ЛС. Полученные зависимости не позволяют однозначно подтвердить существование ассоциативных взаимодействий в растворах ЛС. Однако сравнение между собой экстраполированных на нулевую концентрацию радиусов (для воды экстраполяцию проводили по участку 5...10 г/л) показывает, что значения R_{h0} значительно различаются и составляют в воде, буфере и ДМСО соответственно 55, 83 и 32 нм. Измеренные радиусы значительно превосходят размеры "сухих" глобул лигносульфонатов (6,4 нм), определенные Горингом [18] по электронным микрофотографиям. Так как увеличение радиусов молекул в растворах за счет сольватации в 10–20 раз маловероятно, причиной подобного эффекта является межмолекулярное взаимодействие с образованием ассоциатов молекул.

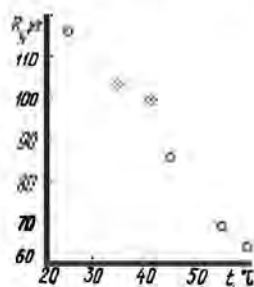
Рис. 4. Концентрационная зависимость гидродинамических радиусов ВМФ ЛС в воде (1), ДМСО (2) и водно-солевом буферном растворе (3)



На основании полученных результатов можно предположить, что водородные связи играют заметную роль в образовании ассоциатов ЛС, так как их размеры в воде и водно-солевом буфере превышают аналогичные размеры в ДМСО. С другой стороны, вклад гидрофобных взаимодействий также значителен и обуславливает увеличение размеров ассоциатов в буферном растворе по сравнению с водой.

Влияние температуры раствора на радиусы ВМФ ЛС иллюстрирует рис. 5, согласно которому размеры частиц с ростом температуры воды уменьшаются. В температурном интервале 20...60 °С зависимость имеет практически прямолинейный вид и значения R_h снижаются в 2 раза. Установленный характер температурной зависимости подтверждает ассоциативную природу ВМФ.

Рис. 5. Температурная зависимость гидродинамических радиусов ВМФ ЛС в воде (концентрация 5 г/л)



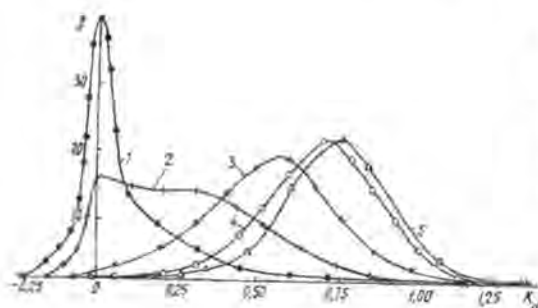


Рис. 6. Гель-хроматограммы фракций 1 – 5 ЛС в водно-солевом буферном растворе на смеси гелей G-100 : G-75 = 1 : 1 (номера кривых совпадают с номерами фракций)

Дополнительная информация об ассоциативных комплексах может быть получена при исследовании фракций ЛС. В случае, если межмолекулярные взаимодействия имеют место, следует ожидать появления крупных частиц в растворах НМФ. Для проверки данного предположения исследованы распределения по размерам молекул фракций ЛС методами ГПХ и ЛКС.

Представленные на рис. 6 хроматограммы не обнаруживают высокомолекулярной части во фракциях 3, 4, 5.

В то же время гистограммы распределения по гидродинамическим радиусам для этих же фракций ЛС (рис. 7) свидетельствуют о присутствии частиц с $R_h = 30...150$ нм, соответствующими размерам ассоциатов. Появление крупных частиц в растворах НМФ подтверждает тезис об ассоциативных взаимодействиях молекул ЛС в растворах.

Следует подчеркнуть, что средние гидродинамические радиусы ассоциативных комплексов отличаются. Так, для фракции 1 $R_{h\text{ac}} = 151$ нм и его вклад s в рассеивающую способность частиц $Z(R)$ равен 5%; для фракции 2 – $R_{h\text{ac}} = 60$ нм и $s = 18$ %; для фракции 3 – $R_{h\text{ac}} = 55$ нм и $s = 41$ %; для фракции 4 – $R_{h\text{ac}} = 44$ нм и $s = 69$ %; для фракции 5 – $R_{h\text{ac}} = 29$ нм и $s = 76$ %. Увеличение вклада крупных частиц в рассеивающую способность коррелирует с данными об уменьшении размера индивидуальных молекул при переходе от высоко- к низкомолекулярным фракциям.

Сравнение отношений радиусов высоко- и низкомолекулярных частиц показало, что для всех проанализированных фракций $R_{h\text{ac}} / R_h$ приблизительно одинаково и равняется 14...18. По-видимому, такое совпадение не является случайным и может служить фактором “кооперативности” ассоциатов ЛС.

Таким образом, межмолекулярные взаимодействия в растворах ЛС приводят к образованию ассоциатов молекул, гидродинамический радиус которых составляет 30...200 нм, а массовая доля не превышает 4...6 %.

Повышение температуры раствора вызывает разрушение ассоциатов, наиболее заметное при температуре 40...60 °С, вследствие чего их размеры уменьшаются приблизительно в 2 раза. Размер ассоциатов ЛС зависит от вида растворителя.

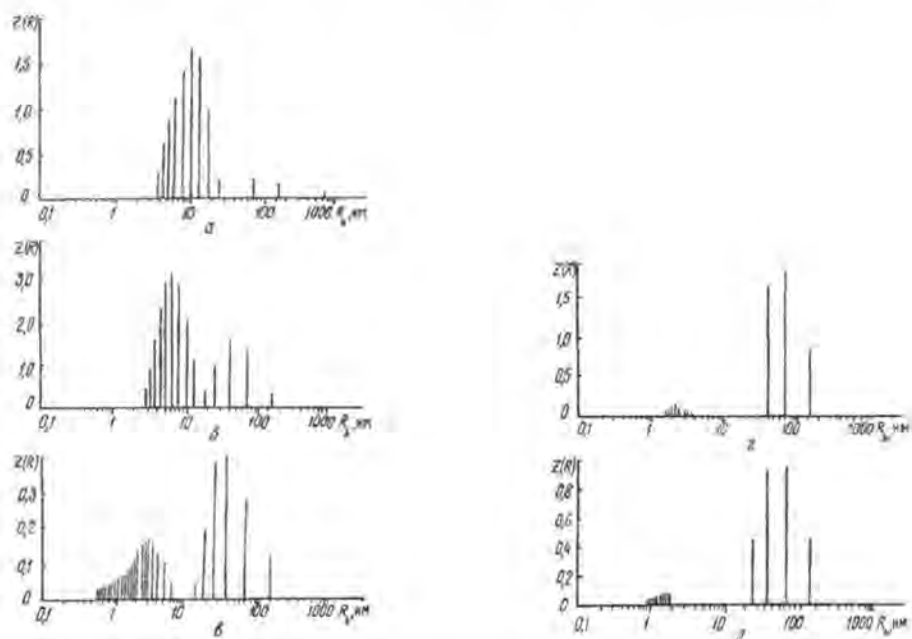


Рис. 7. Гистограммы распределения по гидродинамическим радиусам фракций 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д) ЛС в водно-солевом буферном растворе (концентрация 5 г/л)

Склонность к образованию ассоциатов у ЛС в буферном растворе выше, чем в воде и ДМСО. Водородные связи и гидрофобные взаимодействия в значительной степени ответственны за межмолекулярные взаимодействия в растворах ЛС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Афанасьев Н.И., Иванова М.И., Форофонтон С.Д. Гидродинамические свойства лигносульфонатов // *Химия древесины*. - 1993. - №4. - С.60-63. [2]. Иин У., Резанович А., Горинг Д.А.И. Молекулярный вес и конфигурация натриевых лигносульфонатов из еловой древесины // *Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз* / Пер. с англ., франц., нем. - М.: Лесн. пром-сть, 1969. - 224 с. [3]. Исследование полимолекулярного состава лигносульфонатов различных комбинатов / О.М. Соколов, Н.Д. Бабилова, А.В. Фесенко, В.Л. Попова // *Лесн. журн.* - 1989. - №1. - С.87-90. - (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Крутько Н.П., Воробьева Е.В., Можейко Ф.Ф. Применение методов гель-фильтрации и вискозиметрии для определения молекулярных масс лигносульфонатов // *Вести АН БССР. Сер. хим. науки*. - 1988. - №5. - С.14-17. [5]. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии / А.Д. Лебедев, Ю.Н. Левчук, А.В. Ломакин, В.А. Носкин. - Киев: Наук. думка, 1987. - 256 с. [6]. Моравец Г. Макромолекулы в растворе / Пер. с англ. - М.: Мир, 1967. - 398 с. [7]. Никляева Н. И., Лукьянова О.И., Синева А.В. Адсорбция в бинарных смесях лигносульфонатов // *Коллоид журн.* - 1983. - №3. - С.461-466. [8]. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. - М.: Лесн. пром-сть, 1981. - 224 с.

- [9]. Синева А.В. Адсорбция и ионный обмен в водных растворах лигносульфонатов // Коллоид. журн. - 1991. - №5. - С. 886-889. [10]. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Госхимиздат, 1963. - 528 с. [11]. Bottger G., Krause T., Murz I. Untersuchungen Zur gelchromatographischen Fraktionierung von Ligninsulfonaten // *Holzforschung*. - 1976. - Bd. 30, N 2. - S. 41-44. [12]. Bottger J., Krause T., Shurz J. Isolierung reiner Ligninsulfonate aus Sulfitablagen // *Das Papier*. - 1975. - N 7. - S. 305-308. [13]. Bui V.T. Hacher J.M., Tremblay J. Polyelectrolyte behaviour of lignosulphonates // *Can. J. Chem. Eng.* - 1986. - Vol.64. - P. 517-520. [14]. Forss K., Stenlund B. Molecular weight of lignosulfonates fractionated by gel chromatography // *Paperi ja Pun.* - 1969. - Vol.51. - P. 93-105. [15]. Gardon J.L., Mason S.G. Physicochemical studies of lignosulphonate. 1. Preparation and properties of fractionated samples // *Can. J. Chem.* - 1955. - Vol.33. - P.1477-1489. [16]. Garver T.M., Callaghan P.T. Hydrodynamic of krafr lignins // *Macromolecules*. - 1990. - Vol. 24. - P. 420-430. [17]. Gupta P.R., McCarty J.L. Lignin. XIV. Gelchromatography and the distribution in molecular size of lignin sulfonates at several electrolyte concentrations // *Macromolecules*. - 1968. - Vol.1, N 3. - P. 236-244. [18]. Gupta P.R., Robertson R.F., Goring D.A.I. Physicochemical studies of alkali lignins II. Ultracentrifugal sedimentation analyses // *Can. J. Chem.* - 1960. - Vol.38. - P.259-269. [19]. Goring D.A.I. The size, and origin of lignin macromolecules // *Solution properties of natural polymers: Int. symp.* - Edinburg, 1967; London, 1968. - P.115-134. [20]. Hutterman A. Gel Chromatography of Sodium lignosulphonates on Sepharoze CL-65 // *Holzforschung*. - 1977. - Bd. 31, N 2. - S.45-50. [21]. James A.N., Pickard E., Shotton P.G. Molecular size distribution of lignosulphonates by thin layer chromatography // *J. Chromatography*. - 1968. - Vol.32. - P. 64-74. [22]. Lauson R.V. Water-soluble polymers for drilling fluids. // *Oil and Gas J.* - 1982. - Vol.80, N 16. - P.93-98. [23]. Lewis N.G., Jean W.Q. High-performance size-exclusion chromatography of lignosulphonates // *J. Chromatography*. - 1985. - Vol.331. - P. 419 - 424. [24]. Lignin. VI. Molecular weight of lignin sulfonates by light scattering / J. Moacanin, V.F. Felicetta, W. Haller, J.L. McCarty // *Am. Chem. Soc.* - 1955. - Vol.7, N 5. - P.3470 - 3475. [25]. Quimby G.R., Goldschmid O. Fractionation and relative molecular weight measurements of the quaternary ammonium salts of lignin sulfonates // *Tappi*. - 1966. - Vol.49, N 12. - P.562-564. [26]. Rezanowich A., Goring D.A.I. Polyelectrolyte expansion of a lignin sulfonate microgel // *J. Colloid Sci.* - 1960. - Vol.15. - P.452 - 471. [27]. Shotton P.G., Hewlett P.C., James A.N. The polydisperse nature of lignosulfonates // *Tappi* - 1972. - Vol.55, N 3. - P.407-415.

Поступила 9 июня 1995 г.

УДК 543.257.1

*А.М. АЙЗЕНШТАДТ, К.Г. БОГОЛИЦЫН,
В.Г. КРУНЧАК, Р. ГРИБОШ, А. САМОТУС*

Архангельский государственный технический университет
С.-Петербургская лесотехническая академия
Ягеллонский университет (г. Краков, Польша)

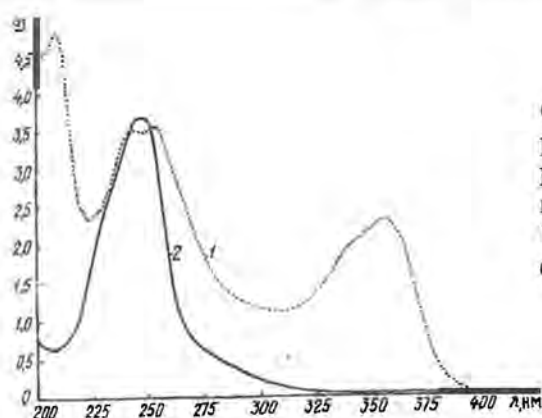
**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$
1. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ
В КАЧЕСТВЕ МЕДИАТОРА**

Определены оптимальные условия для приготовления окислительно-восстановительной системы на основе цианокомплексов фольфрама, при которых она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к медиатору в методе косвенной оксидметрии.

The optimal conditions for preparing the reduction-oxidation system on the basis of cyanocomplexing tungsten under which it meets the requirements for the mediator in the method of indirect redoxmetry have been determined.

Метод косвенной оксидметрии, благодаря его простоте и надежности, широко применяют для решения как научных, так и чисто практических задач [1, 3, 4, 7]. Однако из-за небольшого набора окислительно-восстановительных систем (ОВС), используемых в качестве медиатора и удовлетворяющих строгим требованиям термодинамической обратимости [6], область его применения ограничена. Одной из достаточно хорошо изученных ОВС на основе цианокомплексов металлов переменной валентности является система $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$. Обладая невысоким начальным потенциалом ($E_0 = 364$ мВ) [5], она служит мягким окислителем, способным взаимодействовать только с легкоокисляемыми химическими соединениями. В отличие от нее ОВС на основе цианокомплексов вольфрама $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$ имеет потенциал 457 мВ [5], что может служить основанием для использования ее в окислительно-восстановительных взаимодействиях с трудноокисляемыми веществами. Имеющиеся исследования посвящены изучению отдельных свойств комплексных соединений $[W(CN)_8]^{3-}$ и $[W(CN)_8]^{4-}$ в водных растворах [2, 10], а свойства этой ОВС как медиатора пока еще не известны.

Цель данной работы – изучить потенциометрические свойства оксид-системы $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$.



Спектры поглощения водных растворов $\text{Na}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ концентрацией $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1) и $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ концентрацией $1,60 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2) (толщина фотометрируемого слоя 1 см)

Основным критерием применимости медиатора в оксидометрии является подчиненность растворов ОВС уравнению Нернста. Область устойчивости водных растворов $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ и $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ находится в нейтральной и щелочной средах [2], поэтому исследования проводили в водных растворах при $\text{pH} > 7$.

Методически эксперимент был поставлен следующим образом. В термостатированную при температуре $t = (25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ стеклянную изолированную от доступа света реакционную ячейку помещали 100 мл растворителя с соответствующим значением pH . Измерение электродного потенциала осуществляли при помощи цифрового иономера pH-METR Тур N 5170 и подключенной к нему электродной пары, состоящей из платинового и хлорсеребряного электродов. Затем в ячейку при постоянном перемешивании вносили навеску $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, микродозатором – определенный объем раствора $\text{Na}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$. После этого фиксировали потенциал ОВС через 10 мин (время установления постоянного значения).

Синтез $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ осуществляли по методу Леопольда [11] с последующей перекристаллизацией в ацетоне, $\text{Na}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ – из $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ по методике [8]. Выход и качество конечного продукта контролировали по электронным спектрам в диапазоне длин волн $\lambda = 200 \dots 500$ нм на спектрофотометре Shimadzu UV-VIS 2101PC. Спектры растворов $\text{Na}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ и $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$, приведенные на рис. 1, хорошо согласуются со спектральными данными авторов работ [2, 10, 11].

Рассчитанные нами (числитель) и определенные по литературным источникам (знаменатель) коэффициенты молярного погашения для характеристических длин волн представлены в табл. 1.

Таблица 1

Комплекс	Длина волны, нм	Коэффициент молярного погашения, л/(моль·см)
$[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$	247,4 / 246,0 [10]	2314 ± 6 / 2340 [10]
$[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$	356,6 / 352,0 [2]	1844 ± 2 / 1880 [2]

Исследования проведены в буферных растворах с pH 7,0; 8,0; 8,5; 9,0 [9] и растворах с концентрацией NaOH 0,001; 0,010 и 0,100 М. Диапазон изменения соотношения концентраций C окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм $C_{Ox} : C_{Red}$ составлял от 1 : 1 до 100 : 1. Концентрация C_{Ox} в реакционной ячейке – 0,001 моль/л, (концентрация $Na_3[W(CN)_8]$ в исходном растворе после его синтеза – 0,020 моль/л). Во всех экспериментах ионную силу растворов поддерживали постоянной ($I = 0,4$) за счет добавления определенной навески NaCl.

Полученные экспериментальные данные для различных растворителей (в табл. 2) были аппроксимированы уравнением вида

$$E = B + a \ln (C_{Ox} / C_{Red}).$$

В табл. 3 приведены значения коэффициента B , определенного с погрешностью ± 2 , для различных растворителей. Коэффициент $a = 25,6 \pm 0,2$. Относительная погрешность аппроксимации составила 0,6 %.

Таблица 2

Соотношение C_{Ox} / C_{Red}	Потенциал ОВС, мВ, в растворителе						
	при pH				с концентрацией NaOH		
	7,0	8,0	8,5	9,0	0,001 М	0,010 М	0,100 М
1/1	282	294	299	303	324	335	340
5/1	324	333	338	342	359	368	373
10/1	338	348	352	358	377	387	392
25/1	356	369	374	381	406	422	428
50/1	375	388	394	400	426	439	445
75/1	385	396	402	407	431	442	446
100/1	390	402	408	410	435	446	448

Примечание. Потенциал ОВС измерен с погрешностью ± 1 мВ.

Таблица 3

Растворитель	pH 7,0	pH 8,0	pH 8,5	pH 9,0	0,001М	0,010М	0,100М
Коэффициент B	284	294	299	304	322	333	337

Сравнение значений коэффициента a с величиной RT / F (R – универсальная газовая постоянная; T – температура; F – число Фарадея) в уравнении Нернста показало, что a достаточно хорошо совпадает с теоретическим значением (25,5) при $t = 25$ °С и $n = 1$ (n – число электронов, участвующих в реакциях).

Таким образом, в исследуемых условиях реализуется одноэлектронный переход, а ОВС $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$ в изученных диапазонах pH и соотношений концентраций окисленной и восстановленной форм является термодинамически обратимой и может быть использована как медиатор в методе косвенной оксидометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 1742705 СССР, МКИ⁵ G 01 N 27/416. Способ определения концентрации общих и сахарных редуцирующих веществ в технологических растворах производств химической переработки растительного сырья / К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, М.В. Богданов, О.С. Бровко (СССР). - № 47977106 / 25; Заявлено 09.01.90; Опубл. 23.06.92, Бюл. № 23 // Открытия. Изобретения. - 1992. - № 23. - С. 165. [2]. Богданов М.В. Свойства цианокомплексов металлов переменной валентности и их спользование в косвенной оксредметрии: Автореф. дис... канд. хим. наук. - Архангельск. 1993. - 18 с. [3]. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Юлина Т.А. Применение оксредметрии для характеристики сточных вод сульфит-целлюлозного производства // Лесн. журн. - 1991. - № 6. - С. 91-94. - (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Кинетический метод анализа углеводов / В.Г. Крунчак, К.Г. Боголицын, И.В. Иоффе, А.М. Айзенштадт // Химия древесины. - 1984. - № 6. - С. 97-103. [5]. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1989. - 448 с. [6]. Оксредметрия / Под ред. Б.П. Никольского, В.В. Пальчевского. - Л.: Химия, 1975. - 304 с. [7]. Оперативный аналитический контроль технологических процессов ЦБП / К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, С.А. Романенко, Ю.А. Коробовский // Бум. пром-сть. - 1989. - № 10. - С. 33-35. [8]. Basson S.S., Bok L.D., Grobler S.R. Titrimetric and potentiometric determination of aqueous sulphide by octacyanomolybdate (V) and tungstate (V) ions // Z. Anal. Chem. - 1974. - Vol. 268. - P. 287-288. [9]. Bates R.G. Determination of pH. Theory and Practice. - Printed in the United States of America, 1965. - 325 p. [10]. Elektrontransfer kinetics and mechanism of the reduction of octacyanometallates (V) (M-Mo, W) hydroxide in aqueous solution / M. Bogdanov, R. Grybos, A. Samotus, K. Bogolitsyn // Transition an Met. Chem. - 1993. - Vol. 18. - P. 2940 - 2944. [11]. Leipoldt J.G., Bok L.D., Cilliers P.J. The preparation of potassium octacyanotungstate (IV) dihydrate // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1974. - Vol. 407. - P. 350 - 352.

Поступила 5 июля 1995 г.

УДК 543.257.1

*А.М. АЙЗЕНШТАДТ, К.Г. БОГОЛИЦЫН,
В.Г. КРУНЧАК, Р. ГРИБОШ, А. САМОТУС*

Архангельский государственный технический университет
С.-Петербургская лесотехническая академия
Ягеллонский университет (г. Краков, Польша)

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$ 2. ОКИСЛЕНИЕ ВАНИЛИНА

Изучен механизм окисления ванилина октациановольфрамом (V) в нейтральной и щелочной средах; показано, что процесс имеет псевдоравновесный характер. Выделен и идентифицирован конечный продукт окисления.

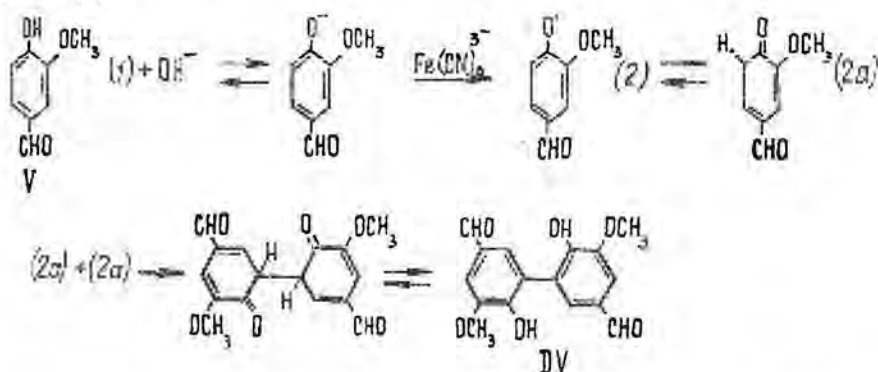
The mechanism of vanillin octacyanotungstate (V) neutral and alkaline oxidation has been studied. The final oxidation product has been separated out and identified; it has been shown that the process has a pseudo-equilibrium character.

Применение метода косвенной оксрeдметрии с использованием в качестве медиатора окислительно-восстановительной системы (ОВС) $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ позволило выделить критерий применимости его для оценки реакционной способности различных соединений, в частности лигнинных веществ [4]. Этим критерием является эффективный оксрeд-потенциал соединения E_0^* , который определяют в процессе окислительно-восстановительного взаимодействия анализируемых соединений с медиатором.

Использование такого подхода к оценке реакционной способности для любых органических компонентов возможно только на основе наличия в определенный момент реакции равновесного состояния в системе, с одной стороны, между исследуемым соединением и продуктами его окисления, а с другой стороны – между окисленной и восстановленной формами применяемого медиатора. Существование такого равновесия устанавливается на основе изучения механизмов реакций, протекающих при этом. Так, благодаря изучению возможных механизмов оксрeд-превращений модельных соединений структурного звена лигнина [1] с $[Fe(CN)_6]^{3-}$, рассчитаны значения E_0^* для ванилина, ванилинового спирта, гваякола и феруловой кислоты [2]. Представляет интерес сравнить рассчитанные значения E_0^* с такими же значениями, которые были бы получены с другим медиатором, например на основе октациановольфрамов $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$.

Задача данного исследования – изучить механизм оксид-взаимодействия $[W(CN)_8]^{3-}$ с ванилином, что послужит первым этапом оценки реакционной способности лигнинных веществ с помощью оксид-системы $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$.

Исходя из многочисленных литературных данных о возможных окислительных превращениях ванилина в нейтральной и щелочной средах при взаимодействии с цианокомплексами металлов переменной валентности [1, 3], наиболее предпочтительна схема, приведенная авторами [6]:



Согласно данной схеме, конечным продуктом превращений ванилина (V) является диванилин (DV). Для подтверждения правоты данной схемы при использовании в качестве окислителя $[W(CN)_8]^{3-}$ были поставлены следующие задачи: выделить органические продукты взаимодействия и провести их идентификацию.

Как видно из вышеприведенной схемы, скорость реакции окисления ванилина, а следовательно, и степень его превращения в конечный продукт определяется первой стадией – ионизацией исходной формы, которая, в свою очередь, зависит от pH среды. Количественной характеристикой степени ионизации ванилина служит величина pK_a . В работе [8] приведено ее значение для водных растворов ванилина ($pK_a = 7,5$). Однако весьма малая растворимость ванилина в воде делает затруднительным получение достаточного количества продукта окисления, поэтому для увеличения растворимости органического субстрата нами использован 35 %-й раствор метанола (в работе [6] – 50 %-й раствор этанола).

Показатель pK_a ванилина в этом растворителе определяли спектральным методом [8]. Для этого использовали буферные растворы [5] с диапазоном pH 2,9 ... 11,1. Исходная концентрация ванилина в растворе $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Ионную силу поддерживали постоянной ($I = 0,4$) за счет растворения определенной навески NaCl. Температура эксперимента $t = (20,0 \pm 0,1)^\circ C$. Спектры записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-VIS 2101PC в диапазоне длин волн $\lambda = 215 \dots 390$ нм. На рис. 1 приведены спектры поглощения ванилина при различных значениях pH. Спектральные характеристики данных растворов показывают, что наличие неионизированной формы

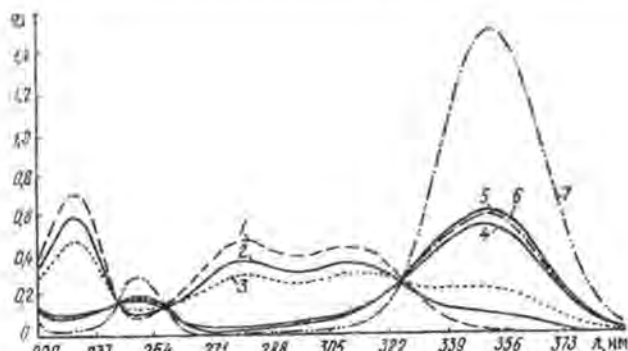


Рис. 1. Спектры поглощения водно-метанольных растворов ванилина (толщина фотометрируемого слоя 1 см) при различных значениях pH: 1 – 2,90; 2 – 7,76; 3 – 7,94; 4 – 8,45; 5 – 8,49; 6 – 8,54; 7 – 11,10

РОН в системе характеризуется поглощением при 280 нм, ионизированной RO^- – 348 нм. Причем при pH 2,9 (кривая 1) концентрация ионизированной формы C_{RO^-} практически равна нулю, а при pH 11,1 (кривая 7) концентрация $C_{РОН} = 0$. В таблице приведена оптическая плотность D при $\lambda = 348$ нм ванилина в 35 % -м метаноле, а также рассчитанные значения C_{RO^-} , $C_{РОН}$ и $pK_{и}$ ($pK_{и} = pH - \lg(C_{RO^-} / C_{РОН})$).

pH	D_{348}	$C_{РОН}, \%$	$C_{RO^-}, \%$	$\lg(C_{RO^-} / C_{РОН})$	$pK_{и}$
2,90	0,000	100,0	0,0	-	-
7,76	0,103	89,7	10,3	-0,940	8,70
7,94	0,222	85,2	14,8	-0,760	8,70
8,45	0,539	64,2	35,8	-0,254	8,71
8,49	0,572	62,0	38,0	-0,213	8,70
8,54	0,610	59,4	40,6	-0,165	8,71
8,63	0,691	54,1	45,9	-0,071	8,70
8,74	0,779	48,2	51,8	-0,031	8,70
11,10	1,504	0,0	100,0	-	-

Примечание. Для ванилина среднее значение показателя $pK_{и} = 8,70 \pm 0,01$; константа ионизации $K_{и} = 10^{-8,70}$.

Синтез октациановольфрамата (V) осуществляли по методике, приведенной в предыдущей статье.

Дополнительными экспериментами было установлено, что $[W(CN)_8]^{3-}$ и $[W(CN)_8]^{4-}$ не взаимодействует с метанолом. Спектры этих соединений как в воде, так и в метаноле совершенно идентичны и не изменяются во времени.

Согласно рабочей гипотезе, конечным продуктом окисления ванилина октациановольфрамом (V) является диванилин.

Синтезированный нами по методике [7] диванилин оказался нерастворимым в ДМСО, хлороформе, четыреххлористом углероде, циклогексане, гептане, диэтиловом эфире и др. растворителях. Температура плавления полученного соединения $t = 305$ °С. Нами записаны ИК-спектры запрессовок в КВг диванилина на спектрофотометре

IR-Brucker и электронный спектр раствора натриевой соли диванилина на спектрофотометре Shimadzu UV-VIS 2101PC.

Для получения и выделения конечного продукта окисления ванилина к 10 мл раствора $[W(CN)_8]^{3-}$ (концентрация $4,75 \cdot 10^{-2}$ моль/л) добавляли 10 мл раствора ванилина ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

В качестве растворителя использовали буферную смесь с pH 8,0, приготовленную на 35 %-м метаноле. В течение 10 мин смесь непрерывно перемешивали, затем подкисляли раствором соляной кислоты. Выпадающие при этом бесцветные кристаллы отделяли центрифугированием, осадок промывали метанолом и высушивали в токе аргона. У полученного соединения определена температура плавления ($t = 305^\circ C$). Оно, как и синтезированный нами диванилин, не растворялось в используемых выше растворителях, но хорошо растворялось в 0,1 М NaOH.

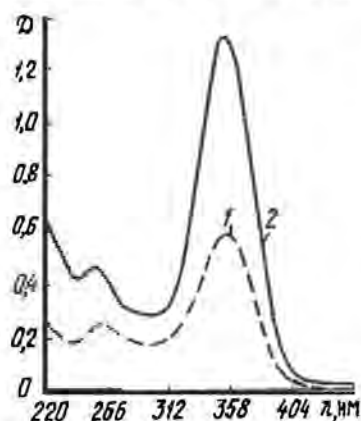


Рис. 2. Спектры поглощения натриевой соли диванилина (1) и выделенного продукта окисления ванилина (2)

УФ-спектр его (рис. 2) полностью совпал с подобными характеристиками диванилина.

На основании проведенного эксперимента можно сделать вывод о правомочности предлагаемой

авторами [6] схемы превращений ванилина при окислении октациановольфраматом (V) в нейтральной и щелочной средах. Процесс данного взаимодействия может быть описан грунто-уравнением



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданов М.В., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. Исследование механизма и кинетики окисления модельных соединений лигнина ферри-ферроцианидом калия в щелочной среде // Тез. докл. Межд. конф. «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины». - Архангельск, 1992. - С. 45-46. [2]. Богданов М.В., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. Оценка реакционной способности модельных соединений структурного звена лигнина методом оксрeдметрии // Тез. докл. Межд. конф. «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины». - Архангельск, 1992. - С. 46-47. [3]. Исследование процесса окисления модельных соединений структурного звена лигнина в ОВС феррицианид-ферроцианид калия / М.В. Богданов, К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, О.В. Пономарева // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины». - Архангельск, 1990. - С. 62. [4]. Левандовская Т.В., Окулова Л.С., Айзенштадт А.М. Оценка редокс-свойств модельных соединений лигнина // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Исследования в области химии древесины». - Рига, 1985. - С. 23-24. [5]. Bates R.G. Determination in

pH. Theory and Practice. - Printed in the United States of America, 1965. - 325 p. [6]. Bhattacharjee M., Mahanti M.K. Kinetics of oxidative coupling of phenols. Oxidation of vanillin by alkaline hexacyanoferrate (III) // Anales de Quimica. - 1987. - P. 625-627. [7]. Elbs K., Lerch H. Ueber Dehydrodivanillin // Z. Prakt. Chemie. - Band 93, Leipzig. - 1916. - S. 1-7. [8]. Englis D.T., Willermann L.A. Significance of pH in determination of vanillin by ultraviolet absorption // Anal. Chem. - 1957. - Vol. 29. - P. 1151-1153.

Поступила 5 июля 1995 г.

УДК 668.473

С.Б. СЕЛЯНИНА, П.О. ШВАРЕВ

НИИ химии и химической технологии древесины
Архангельского государственного технического университета

Селянина Светлана Борисовна родилась в 1962 г., окончила в 1986 г., Архангельский лесотехнический институт, аспирант НИИ химии и химической технологии древесины Архангельского государственного технического университета. Имеет 8 печатных трудов в области лесохимии.



Шварев Павел Олегович родился в 1973 г., студент 5-го курса химико-технологического факультета Архангельского государственного технического университета. Область научной деятельности – лесохимия.



ВЛИЯНИЕ ПРОМЫВКИ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Обоснована необходимость организации промывки сульфатного мыла (СМ) в условиях лесохимических цехов ЦБК. Для более полного отделения промывной жидкости (ПЖ) от СМ и повышения выхода таллового масла предложено вводить в ПЖ дезмульгирующую добавку.

The need of organizing the washing of sulfate soap (SS) under conditions of PP wood chemical shops has been substantiated. It has been suggested that emulsion breaking additive should be introduced into washing liquid (WL) for more complete separation of WL from SS and tall oil yield increase.

Современный период научно-технического прогресса во всем мире характеризуется пристальным вниманием к экологической обстановке. В полной мере это относится и к отраслям, использующим в качестве сырья древесину, в том числе к целлюлозно-бумажной промышленности [4, 7, 17], которая, например, в Архангельской области потребляет более 35 % заготавливаемой здесь древесины [15].

В настоящее время при производстве волокнистых полуфабрикатов доминирует сульфатный способ, с помощью которого получают до 80 % целлюлозы в мире, в России – около 65 % [13]. Проводимая при этом утилизация смолистых веществ позволяет только за счет получения талловых жирных кислот и талловой канифоли повысить прибыль отрасли на 13 %. По последним данным, выбросы именно смолистых веществ наносят наиболее ощутимый вред окружающей среде [9].

Талловые продукты находят широкое применение, причем тем более квалифицированное, чем выше степень их чистоты. Технологические разработки позволяют организовать производство чрезвычайно ценных товарных продуктов на основе смолистых веществ черного щелока сульфатной варки целлюлозы [8, 13]. Однако получение высококачественных продуктов с высоким выходом затруднено присутствием в сульфатном мыле черного щелока с растворенным в нем лигнином, удалить который позволила бы промывка [6, 13], эффективная также и в экологическом плане, поскольку она значительно снижает количество выделяющегося при разложении сульфатного мыла сероводорода [18] и увлекаемых в стоки смолистых веществ. Несмотря на то, что положительное влияние промывки сульфатного мыла на выход и качество талловых продуктов не подлежит сомнению, внедрение ее задерживается, поскольку ход данного процесса во многом зависит от качества перерабатываемого древесного сырья – показателя в современной обстановке весьма нестабильного и с явной тенденцией к ухудшению.

Согласно данным, представленным финской фирмой «Линотек» [14], внедрение технологии промывки сульфатного мыла, получившей название CSW, на целлюлозном заводе АО «Каукас» позволило сократить расход серной кислоты на 20 %, повысить качество таллового масла и его выход на 5 ... 10 %, а также снизить выбросы сероводорода и отрицательные явления, вызванные присутствием лигнина, при разложении мыла и хранении таллового масла. Отмечен рост надежности работы установки разложения, снижение потребности в чистке аппаратуры.

Испытания в условиях целлюлозного завода «Питкяранта» показали возможность снижения расхода серной кислоты на 12 % за счет вымывания черного щелока [2]. Промывка сульфатного мыла 10 %-м раствором сульфата натрия (4 м³ раствора Na₂SO₄ на 1 т тал-

лового масла) привела к увеличению выхода таллового масла до 89,9 % (без промывки – 84,1 %). При этом содержание лигнина снизилось с 5,3 (исходное мыло) до 0,7 % (промытое). Необходимо отметить, что условия завода «Питкяранта» не типичны для целлюлозно-бумажной отрасли в целом, поскольку это единственный в стране завод, где в качестве сырья используют исключительно сосновую балансовую древесину.

Целый ряд аналогичных разработок апробирован в лабораторных условиях [10 – 12, 16].

В последнее время пристальное внимание уделялось методу промывки сульфатного мыла в пенном слое [1, 5]. Пенная промывка представляется высокоэффективным процессом, сопряженным, однако, с целым рядом проблем (большой объем аппаратов, необходимость интенсивного пеногашения и др.).

Лабораторные исследования в условиях Байкальского ЦБК показали, что в результате четырехкратной промывки мыла растворами сульфатов массовая доля лигнина в нем снижается на 72 ... 76 %, уменьшается общая щелочность, возрастает плотность мыла, при этом выход таллового масла увеличивается с 83 до 88 ... 93 % [3].

Несмотря на обширные исследования и явные преимущества для производства, технология промывки не получила широкого практического применения, так как при нестабильности сырьевой базы не удастся организовать процесс достаточно эффективно.

В целях разрешения данного противоречия нами проведен ряд исследований по усовершенствованию существующей схемы промывки сульфатного мыла.*

Эксперимент показал возможность снижения массовой доли лигнина в сульфатном мыле на 20 ... 50 % в зависимости от качества исходного мыла, что хорошо согласуется с данными других исследований. Условия промывки были подобраны исходя из рекомендаций, представленных в литературе: соотношение сульфатное мыло : промывной раствор = 1 : 1; температура – около 70 °С. В процессе отстаивания температуру снижали до 45 ... 50 °С, скорость перемешивания поддерживали в пределах 10 об / мин.

Как видно из таблицы, где представлен сравнительный анализ исходного и промытого по традиционной методике сульфатного мыла, в опытах, проведенных с однотипным сырьем при одинаковых условиях, расхождение результатов достигало 50 %.

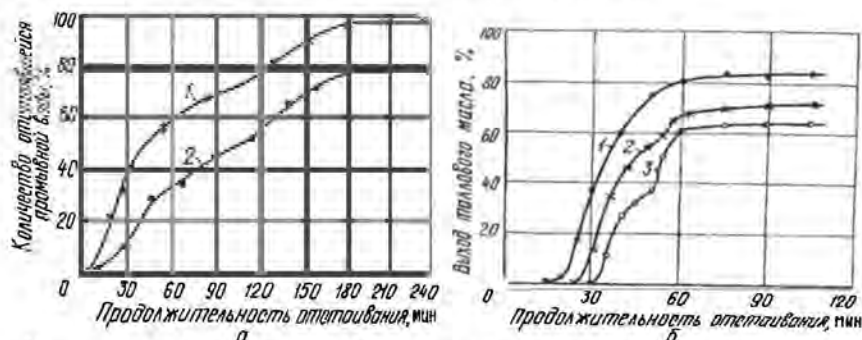
Представленные в таблице данные наглядно демонстрируют, что промывка сульфатного мыла в традиционных условиях, во-первых, не позволяет достаточно полно отделять промывную жидкость (что отражено в повышении влажности промытого мыла по сравнению с исходной в 1,1–1,6 раза); во-вторых, она дает значительное расхождение между параллельными опытами.

* Авторы выражают благодарность проф., докт. техн. наук Б. Д. Богомолу за оказанную помощь в проведении научных исследований.

Номер образ-ца	Исходное мыло				Промытое мыло			
	Плот-ность, кг/м ³	Массовая доля, %			Плот-ность, кг/м ³	Массовая доля, %		
		воды	общей щелочи	лигни-на*		воды	общей щелочи	лигни-на*
1	905	34,5	8,0	2,44	918	35,2	7,9	0,86
					932	37,7	7,9	1,17
2	913	32,6	8,6	5,36	949	39,3	6,7	4,67
					945	44,5	7,7	3,37
3	961	42,9	7,9	4,63	985	56,3	7,9	2,58
					998	62,8	7,8	4,23

* Массовая доля лигнина определена в процентах от содержания сухих веществ.

Для интенсификации процесса промывки нами предложено использовать деэмульгирующую добавку ДДЗ-3. На рисунке *а* представлены графики, характеризующие полноту расслоения мыла и промывной жидкости при использовании добавки и без таковой в зависимости от продолжительности отстаивания. Очевидно, введение добавки приводит к ускорению процесса. При этом остаточное содержание лигнина в промытом мыле примерно на 10 % ниже, чем без добавки. Кроме того, при разложении мыла, полученного с введением добавки, талловое масло выделяется быстрее и более полно. Данные рисунка *б* подтверждают положительное влияние предлагаемой добавки на процесс получения таллового масла. Очевидно, что при введении добавки (кривая 1) процесс значительно быстрее достигает равновесного состояния, что характеризуется большей полнотой извлечения таллового масла из реакционной смеси. Подобный эффект в первую очередь связан с пониженным содержанием лигнина, о чем упоминалось раньше. С другой стороны, нельзя не учитывать тот факт, что остаточное количество введенной добавки оказывает деэмульгирующий эффект в ходе получения таллового масла.



Кинетические зависимости отделения промывного раствора от сульфатного мыла (*а*) и выделения таллового масла из реакционной смеси при разложении сульфатного мыла (*б*): 1 – мыло промыто с использованием деэмульгирующей добавки; 2 – по традиционной методике; 3 – исходное

На основании изложенной в статье информации можно сделать вывод о положительном влиянии промывки сульфатного мыла на процесс получения таллового масла. Стабилизировать процесс про-

мывки с тем, чтобы он соответствовал технологическим требованиям, позволяет использование деэмульгирующей добавки, введение которой позитивно отражается и на получении таллового масла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 1451158 СССР, МКИ⁴ С 11D 13/02. Способ очистки сырого сульфатного мыла от лигнина / С.Н. Кузнецов, А.И. Киприанов, Б.Н. Лебедев (СССР). - Заявлено 23.10.87; Опубл. 15.01.89, Бюл. № 2 // Открытия. Изобретения. - 1989. - № 2. - С. 134. [2]. Богомолов Б.Д., Соколова А.А. Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства (химия и технология). - М.: Гослесбумиздат, 1962. - 280 с. [3]. Выход таллового масла из сульфатного мыла / Т.П. Луговищиц, О.П. Нетак, Н.А. Красильникова и др. // Бум. пром-сть. - 1984. - № 6. - С. 12-13. [4]. Келс К. Проблемы в лесной и лесоперерабатывающей промышленности // Бумага. - 1993. - № 6 (218). - С. 34-36. [5]. Кузнецов С.Н., Киприанов А.И., Лебедев Б.Н. Изучение гидродинамики процесса промывки сульфатного мыла в пене // Химия и технология пр-ва целлюлозы. - Л., 1987. - С. 51-55. [6]. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства / А.И. Головин, А.Н. Трофимов, Г.А. Узлов и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1988. - 288 с. [7]. Мосягин В.И. Вторичные ресурсы целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности. - М.: Лесн. пром-сть, 1987. - 200 с. [8]. Нейтральные вещества сульфатного мыла. Сер. Лесохимия и подсочка: Обзор. информ. - 1982. - Вып. 1. - 44 с. [9]. Обоснование оценочных показателей для санитарного контроля сброса сточных вод / Г.Н. Красовская, Л.В. Воробьева, Г.В. Селюжицкий, Н.А. Егорова // Бум. пром-сть. - 1990. - № 6. - С. 23-24. [10]. Пат. 374770 Швеция. Получение таллового масла. [11]. Пат. 2519903 США. Удаление натриевой соли лигноцеривой кислоты и других материалов из сульфатного мыла / Т. Хасельстром. - Заявлено 22.08.50. [12]. Пат. 4248769 США. Способ промывки мыла таллового масла, получаемого в процессе варки сульфатной целлюлозы. - Заявлено 25.02.80. [13]. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: Учебник для вузов / Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1989. - 360 с. [14]. Производство талловых продуктов в Финляндии // Лесохимия и подсочка. - 1983. - Вып. 3. - С. 7-11. [15]. Прокшин Г.Ф. Развитие целлюлозно-бумажной промышленности Архангельской области // Бум. пром-сть. - 1989. - № 10. - С. 7-8. [16]. Регенерация таллового масла // Лесохимия и подсочка. - 1972. - № 2. - С. 13-15. [17]. Экологические проблемы региона и основные направления рационального природопользования, расширенного воспроизводства природных ресурсов: Тез. докл. науч.-практ. конф. - Архангельск, 1991. - 232 с. [18]. Johansson A. Purification of sulphate soap // Internat. tall oil symposium. - Imatra, Finland, 1983. - P. 99-109.

Поступила 31 июня 1995 г.

УДК 668.473

*С.Б. СЕЛЯНИНА, П.О. ШВАРЕВ*НИИ химии и химической технологии древесины
Архангельского государственного технического университета**ВЛИЯНИЕ ЛИГНИНА
НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ
И ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА
ТАЛЛОВЫХ ПРОДУКТОВ**

Показано отрицательное влияние лигнина на процесс получения и потребительские свойства талловых продуктов. Установлено, что как для хвойного, так и для лиственного сульфатного мыла (СМ) зависимость выхода таллового масла имеет близкий к прямолинейному характер, причем для образцов лиственного СМ влияние лигнина проявляется сильнее, чем для хвойного.

The negative effect of lignin on the process of production and consumer properties of tall products has been revealed. It has been stated that the relationship of tall oil yield is of close-to-straight-line character both for softwood and hardwood sulfate soap (SS), hardwood SS samples being more affected by lignin than softwood ones.

Лигнин, находящийся в составе черного щелока, который всегда содержится в сульфатном мыле, оказывает значительное влияние как на потребительские свойства сульфатного мыла и получаемых на его основе талловых продуктов, так и на ход процессов их переработки [2, 4, 7].

Перспективность извлечения нейтральных компонентов из сульфатного мыла общепризнана. Однако отрасли, использующие эти компоненты, предъявляют высокие требования к наличию в них примесей. У товарных продуктов, содержащих лигнин, ухудшается цветность, что приводит к ограничению возможности их дальнейшей переработки. Требуемая дополнительная очистка из-за сложности и многостадийности процесса делает нерентабельным получение высокоценных и остродефицитных продуктов [3, 4, 6].

На поверхности лигнина, выделяющегося при обработке сульфатного мыла кислотой, сорбируется значительное количество таллового масла. За счет образования стойкой эмульсии лигнина с талловым маслом потери последнего могут достигать 40 % при периодическом способе. На установках непрерывного действия при использовании для разделения реакционной смеси центробежных сепараторов потери масла с лигнином не столь значительны, однако твердофазный

лигнин, отлагаясь вместе с неорганическими солями, вызывает забивание сепараторов, дестабилизирующее технологический процесс, поскольку возрастает потребность в чистке и ремонте, сокращается срок службы аппаратов. Частый останов сепараторов приводит к увеличению потерь таллового масла с отходами производства, так как в периоды пуска и останова режим разделения продуктов не соответствует оптимальному. Замена центробежных сепараторов непрерывно действующими аппаратами гидродинамического типа целесообразна только при переработке сульфатного мыла, практически свободного от лигнина [5].

Повышенное содержание лигнина в талловом масле значительно ухудшает его качество. При ректификации таллового масла лигнин концентрируется в кубовом остатке (пекле), увлекая с собой часть смоляных и жирных кислот за счет образования с ними тяжело кипящих соединений. В итоге выход наиболее ценных талловых продуктов (канифоль, жирные кислоты и др.) снижается.

Нами предпринята попытка оценить воздействие лигнина на процесс получения и качественные характеристики таллового масла. Объект исследований – сульфатное мыло Соломбальского и Архангельского ЦБК, а также модельные смеси, приготовленные на основе групповых компонентов таллового масла.

В ходе эксперимента по определению влияния лигнина на полноту выделения таллового масла из сульфатного мыла были получены результаты, представленные на рис. 1 в виде графиков. Следует отметить, что у образцов лиственного сульфатного мыла влияние содержания лигнина проявляется сильнее, чем у хвойного. При увеличении массовой доли лигнина до 5,4 % в хвойном мыле теряется 15 % смолистых веществ, в лиственном – 36 %. Вместе с этим ухудшается качество получаемого сырого таллового масла. При разложении сульфатного мыла, содержащего около 10 % лигнина, талловое масло не выделяется из лигниновой эмульсии в самостоятельный слой.

Скорость разделения реакционной смеси также зависит от массовой доли лигнина в сульфатном мыле и заметно падает с ее увеличением. На рис. 2 изображены кривые, характеризующие выход таллового масла в ходе отстаивания реакционной смеси после разложения мыла. Как видно из рис. 2, чем меньше в сульфатном мыле лигнина, тем быстрее и более полно выделяется талловое масло из общего объема смеси.

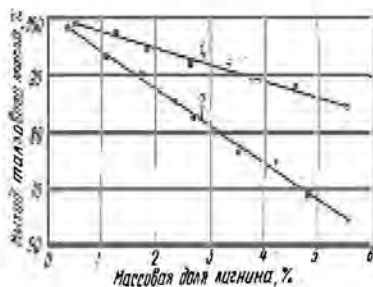


Рис. 1. Зависимость выхода таллового масла от массовой доли лигнина в хвойном (1) и лиственным (2) сульфатном мыле (Выход определен в пересчете на смолистые вещества.)

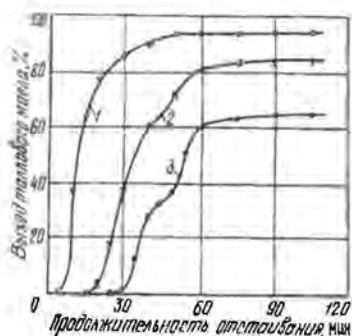


Рис. 2. Кинетические зависимости выделения таллового масла из реакционной смеси при разложении сульфатного мыла с различной массовой долей лигнина : 1 – 0,86; 2 – 4,37; 3 – 5,36 %

В таблице представлены качественные характеристики образцов листовенного сульфатного мыла и полученного из него таллового масла с различным содержанием лигнина.

При этом следует отметить, что групповой состав смолистых веществ у всех образцов сульфатного мыла был идентичен: нейтральные – 18,2...19,7 %; окисленные – 4,2 ... 4,5 %; жирные кислоты – 44,8 ... 46,2 %; смоляные кислоты – 22,0 ... 24,6 %. Из данных таблицы видно, что увеличение массовой доли лигнина в талловом масле прямо пропорционально его содержанию в мыле. Кроме того, с ростом содержания лигнина в сульфатном мыле повышается влажность получаемого из него таллового масла и ухудшаются его основные качественные характеристики (сумма смолистых веществ и кислотное число).

Плотность, кг/м ³	Сульфатное мыло				Кислотное число	Талловое масло		
	Массовая доля, %					Массовая доля, %		
	воды	общей щелочи	суммы СЖН*	лигнина**		воды	суммы СЖН	лигнина
918	32,5	7,9	53,6	0,86	142	0,51	98,8	0,17
905	30,2	7,6	54,5	1,12	140	0,53	98,2	0,20
945	42,4	7,7	43,1	3,37	132	1,05	96,4	0,29
949	39,3	6,7	45,0	4,67	130	1,23	96,4	0,40
913	32,6	8,6	52,8	5,36	115	2,15	88,2	1,18

* Сумма смоляных и жирных кислот и неомыляемых веществ.

** Величина дана в процентах от абс. сухого вещества сульфатного мыла.

Полученные результаты аналогичны представленным в работе [1]. Так, лабораторные исследования в условиях Байкальского ЦБК показали, что увеличение массовой доли лигнина в сульфатном мыле с 0,49 до 4,24 % вызывает снижение выхода таллового масла с 93 до 63 % от его содержания в мыле [1].

Все вышеизложенное убедительно свидетельствует о негативном влиянии лигнина на процессы переработки сульфатного мыла и таллового масла. Получение высококачественных продуктов с высоким выходом значительно затруднено присутствием в сульфатном мыле черного щелока с растворенным в нем лигнином, удалить который позволяет промывка. При этом сокращается непроизводительный расход серной кислоты и снижается количество выделяющегося при раз-

ложении сульфатного мыла токсичного сероводорода, что позитивно в экологическом плане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Исследование возможности очистки лиственного сульфатного мыла от лигнина методом промывки // Лесохимия и подсочка. - 1981. - № 6. - С.8.
[2]. Лесохимические продукты сульфат-целлюлозного производства / А.И. Головин, А.Н. Трофимов, Г.А. Узлов и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1988. - 288 с.
[3]. Нейтральные вещества сульфатного мыла. Сер. Лесохимия и подсочка: Обзор.информ. - М.,1982. - Вып.1. - 44 с. [4]. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: Учебник для вузов / Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1989. - 360 с. [5]. Разработка и внедрение технологии непрерывного выделения сульфатного мыла из черных щелоков и получения таллового масла, исключающих применение центробежных сепараторов: (Отчет) / ЦНИЛХИ. - № Г Р 01830014143. - Горький, 1987.
[6]. Селянина Л.И., Селянина С.Б. Способ улучшения качества таллового масла, полученного при сульфатной варке древесины лиственных пород // Бум. пром-сть.- 1989. - № 10. - С.18-19. [7]. Johansson A. Purification of sulphate soap // Internat. tall oil symposium. - Imatra, Finland, 1983. - P. 99-109.

Поступила 18 июля 1995 г.

УДК 666.972

*О.В. ГИНТЕР, С.Б. СЕЛЯНИНА, Н.Д. БАБИКОВА,
А.Е. КОПТЕЛОВ, П.О. ШВАРЕВ*

Архангельский государственный технический университет

НИИ химии и химической технологии древесины
Архангельского государственного технического университета

Гинтер Ольга Владимировна родилась в 1959 г., окончила в 1981 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры общей и аналитической химии Архангельского государственного технического университета. Имеет 15 печатных трудов в области химии лигнина.



Бабикова Наталья Дмитриевна родилась в 1934 г., окончила в 1956 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и аналитической химии Архангельского государственного технического университета. Имеет 36 печатных трудов в области химии лигнина.





Коптелов Алексей Евгеньевич родился в 1973 г., студент 4-го курса химико-технологического факультета Архангельского государственного технического университета. Область научных интересов – лесохимия.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Показано, что добавки сульфатного мыла (СМ) с низким содержанием лигнина позволяют получать бетон с высокой прочностью и могут быть рекомендованы для использования в строительстве при производстве монолитных и высокопрочных железобетонных конструкций. Сложные добавки (смесь СМ и лигносульфонатов) дают возможность получать бетон с высоким пластифицирующим эффектом и низким коэффициентом водоотделения.

It has been shown that low-content lignin sulphate soap (SS) additives make it possible to obtain high strength concrete, and can be recommended to be employed in construction when producing monolith and high-strength reinforced concrete structures. The compound additives (the SS and lignosulphonates mixture) allow to produce concrete with high plasticizing effect and low factor of water separation.

Устоявшаяся тенденция к ухудшению сырьевой базы целлюлозно-бумажных предприятий за счет вовлечения в производство низкосортной древесины и технологической щепы значительно ограничивает возможности переработки сульфатного мыла до высококачественных продуктов. Негативное влияние на процесс получения и качество талловых продуктов оказывает лигнин.

Однако ряд лигносодержащих продуктов может быть использован в качестве добавок к бетонным смесям. Подобный способ утилизации отходов ЦБП позволяет не только квалифицированно применять низкосортное сульфатное мыло, но и не требует существенных затрат на его модификацию.

В качестве объекта исследований использовали сульфатное мыло АО "Соломбальский ЦБК" от варки технологической щепы смешанного породного состава. Физико-химические характеристики изученных образцов сульфатного мыла представлены в табл. 1.

Таблица 1

Образец сульфатного мыла	Плотность, кг/м ³	Массовая доля, %				Кислотное число полученного из мыла таллового масла
		воды	общей щелочи	суммы СЖН*	лигнина**	
1	913	32,6	8,6	52,8	5,36	115
2	949	39,3	6,7	45,0	4,57	131
3	905	30,2	7,6	54,5	1,12	138
4	945	42,4	7,7	43,1	3,37	131

* Сумма смоляных и жирных кислот и неомыляемых веществ.

** Величина дана в процентах к абс. сухому веществу.

Образец 1 представляет собой сульфатное мыло, отобранное из технологического потока. Образцы 2–4 получены путем дробной промывки образца 1. Следует отметить, что основным отличительным показателем является содержание лигнина. Кроме того, из-за специфичной обработки образец 4 имел в своем составе около 0,25 % (по отношению к абс. сухому веществу) лигносульфонатного препарата.

Данные образцы сульфатного мыла добавляли в бетонную смесь следующего состава, %: цемент - 26,1; песок - 62,0; вода - 11,0.

В эксперименте водно-цементное отношение было равно 0,46, поскольку для исследования влияния добавок на физико-механические показатели пластифицированного бетона лучше использовать жесткие бетонные смеси. Осадка конуса (ОК) предложенной смеси составляла 0,5 см, предел прочности σ – 14 МПа.

Известно, что мыла отработанных щелоков, введенные в различной пропорции в бетонную смесь, по-разному влияют на свойства бетона. До определенного предела добавки способствуют росту прочности и подвижности бетонной смеси, дальнейшее увеличение содержания мыла удлиняет продолжительность твердения бетона, повышает воздухоовлечение и снижает прочность. Поэтому массовая доля пластифицирующих добавок в бетонную смесь была принята 0,3 ... 0,5 %. Их вводили в смесь вместе с водой затворения в виде 1 %-х растворов.

После введения добавки у полученных бетонных смесей определяли ОК по стандартной методике. Смесь укладывали в чугунные формы размером 10×10×10 см. Изготовленные образцы твердели в нормальных условиях, испытания на прочность проводили через 7 и 28 сут. Одновременно исследовали способность вовлекать воздух как самих добавок (концентрация растворов 20 %) , так и цементных смесей с добавками, а также коэффициент водоотделения [1]. Результаты испытаний образцов бетонных смесей представлены в табл. 2.

Анализ полученных результатов показал, что с повышением содержания лигнина в 3,8 раза предел прочности на сжатие снижается в 1,7 раза. При этом наблюдается незначительный рост пластичности бетонных смесей и снижение коэффициента водоотделения в 1,3 раза, что положительно влияет на процесс гидратации и твердения бетонных смесей. Полученный эффект позволяет сделать предположение, что добавки 1 и 2 обладают хорошим диспергирующим действием.

Механизм диспергирования заключается в том, что молекулы лигнина адсорбируются частицами цементной суспензии. Ионизированные функциональные группы адсорбированных лигнинов сообщают частицам цемента отрицательный заряд, что приводит к их взаимному отталкиванию. Вязкость цементных суспензий при этом уменьшается. Добавка, адсорбируясь на зернах цемента, препятствует агломерации частиц и облегчает их смачивание, способствуя снижению количества воды затворения. Образующиеся адсорбционные слои создают гидродинамическую смазку между зернами, обеспечивая снижение коэффициента трения, в результате чего подвижность бетонных смесей повышается. Высказанное предположение подтверждено полученными результатами, поскольку пластичность бетонной смеси возросла на 57 %.

Таблица 2

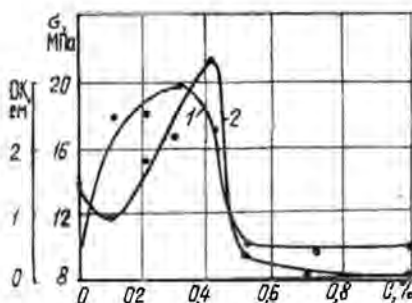
Образец бетонной смеси	Массовая доля лигнина, %	Осадка конуса, см	Предел прочности на сжатие, МПа	Воздухововлекающая способность, %		Коэффициент водоотделения, %
				добавки	цементной смеси	
Без добавки	-	0,50	14,03	-	-	-
С добавкой мыла:						
1	5,36	1,75	7,44	74,5	1,12	9,2
2	4,57	-	8,41	32,4	1,08	9,2
3	1,12	1,00	12,95	37,3	1,06	11,7
4	3,37	2,25	7,16	89,7	1,24	6,7

Известно, что мыла являются коллоидными поверхностно-активными веществами (ПАВ), поэтому они также могут участвовать в процессе диспергирования, снижая поверхностное натяжение воды и образуя адсорбционные пленки. Однако они способны к пенообразованию, т. е. к диспергированию газа в жидкости. Пенообразование отрицательно влияет на прочностные характеристики бетона, увеличивая его пористость и, как следствие, снижая предел прочности на сжатие, что доказано результатами исследований.

Бетонная смесь со сложной добавкой, состоящей из сульфатного мыла и лигносульфоната (образец 4), имеет большую пластичность (почти в 2 раза) и более низкий коэффициент водоотделения (в 1,7 раза). Очевидно, смешение двух ПАВ с последующей их конформацией оказывает положительное влияние на физико-механические характеристики бетона. Однако эти образцы имеют большее воздухововлечение, что приводит к падению предела прочности на сжатие.

На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что добавки сульфатного мыла с низким содержанием лигнина позволяют получать бетон с высоким пределом прочности, т. е. делают возможным регулирование структуры бетона. Они могут быть рекомендованы к применению в строительстве в качестве

Зависимость осадки конуса ОК (1) и предела прочности на сжатие σ (2) от массовой доли C добавки П-5 в бетонной смеси



добавок со средним пластифицирующим эффектом для получения монолитных и высокопрочных железобетонных конструкций. Бетон с высоким пластифицирующим эффектом и низким коэффициентом водоотделения может быть получен при использовании сложной добавки (смесь сульфатного мыла и лигносульфонатов).

На основании представленных выше данных был разработан состав, получивший название добавка П-5. Для оценки влияния доли вводимой добавки на качественные показатели бетонной смеси были изучены зависимости, представленные на рисунке. Очевидно, что ОК (кривая 1), свидетельствующая о пластичности бетона, максимальна в интервале 0,1 ... 0,4 % (абс. сухих веществ добавки по отношению к массе цемента). Кривая предела прочности на сжатие (кривая 2) проходит через максимум при концентрации добавки 0,4 %.

Таким образом, добавка П-5 увеличивает прочность и пластичность бетонной смеси.

Выводы

1. Предложенные добавки сульфатного мыла с низким содержанием лигнина позволяют получать бетон с высоким показателем прочности и могут быть рекомендованы к применению в строительстве как добавки со средним пластифицирующим эффектом для монолитных и высокопрочных железобетонных конструкций.

2. Бетон с высоким пластифицирующим эффектом и низким коэффициентом водоотделения может быть получен при использовании сложных добавок из смеси сульфатного мыла и лигносульфонатов.

3. Предложена добавка П-5, пригодная для высокопрочных бетонных смесей с высоким пластифицирующим эффектом.

4. Оптимальное по прочностному и пластифицирующему воздействию количество добавки П-5 составляет 0,4 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гинтер О.В. Рациональное использование лигниновых продуктов сульфит-целлюлозного производства в качестве пластификаторов бетонных смесей: Дис... канд. техн. наук. - Архангельск, 1994. - 156 с. [2]. Келс К. Проблемы в лесной и лесоперерабатывающей промышленности // Бумага. - 1993. - № 6(218). - С.34-36. [3]. Мосягин В.И. Вторичные ресурсы целлю-

лозно-бумажной и гидролизной промышленности. - М.: Лесн. пром-сть, 1987. - 200 с. [4]. Обоснование оценочных показателей для санитарного контроля сброса сточных вод / Г.Н. Красовская, Л.В. Воробьева, Г.В. Селюжицкий, Н.А. Егорова // Бум. пром-сть. - 1990. - № 6. - С.23 - 24. [5]. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: Учебник для вузов/ Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1989. - 360 с. [6]. Прокшин Г.Ф. Развитие целлюлозно-бумажной промышленности Архангельской области // Бум. пром-сть, 1989. - № 10. - С. 7 - 8. [7]. Экологические проблемы региона и основные направления рационального природопользования, расширенного воспроизводства природных ресурсов: Тез. докл. науч.-практ. конф. - Архангельск, 1991. - 232 с.

Поступила 14 июля 1995 г.

УДК 676.16.017

А.Я. АГЕЕВ

Уральская государственная лесотехническая академия

О ВТОРОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ РЕОЛОГИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ О.А. ТЕРЕНТЬЕВА ДЛЯ ВОЛОКНИСТОЙ СУСПЕНЗИИ

На основе физических представлений в качестве модели развития напряжений в сетчатой структуре принимается модель, описываемая нелинейным дифференциальным уравнением. С учетом физических процессов, протекающих при сдвиге, решено нелинейное дифференциальное уравнение; получена зависимость, включающая в себя внутренние параметры структуры, скорость (время) тиксотропного восстановления структуры, энергию активации вязкого течения.

Based on physical assumptions the model described by a nonlinear differential equation is taken as a model for developing stresses in reticular structure. With regard to the physical processes taking place in shear, a nonlinear differential equation is solved; a function involving the internal parameters, of the structure, the time of thixotropic reduction of the structure, the activation energy of viscous flow is obtained.

Полученное О.А. Терентьевым реологическое уравнение волокнистой суспензии включает три составляющих, имеющих различную природу [2]:

$$\tau = A_1 e^{-\alpha_1 \dot{\gamma}} + A_2 e^{-\alpha_2 \dot{\gamma}} + \mu \dot{\gamma}, \quad (1)$$

где A_1 и A_2 – соответственно напряжения первоначального трения и характеризующие внутреннюю прочность сетчатой структуры из волокон (в момент трогания);

α_1 и α_2 – небольшие отрезки времени;

$\dot{\gamma}$ – градиент скорости;

μ – коэффициент вязкости.

Первая составляющая характеризует динамику изменения напряжения трения внешней поверхности стержня об окружающую среду; вторая – изменение напряжений, связанных с прочностью сетчатой структуры волокнистой суспензии; третья – развитие напряжений в волокнистой суспензии в зависимости от вязкостных свойств.

В отличие от напряжения трения внешней поверхности стержня об окружающую среду, для которого постулируется пропорциональность темпа изменения напряжения его значению, изменение напряжения сетчатой структуры стержня из волокон следует описывать более сложными зависимостями, поскольку на динамику изменения напряжений в стержне влияют большое число факторов, являющихся сложными функциями.

Примем в качестве модели, описывающей развитие напряжений в сетчатой структуре волокон, нелинейное дифференциальное уравнение

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = f(\tau). \quad (2)$$

Нелинейную функцию $f(\tau)$ по общепринятой методике можно аппроксимировать в виде степенного многочлена

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = a_1 \tau + a_2 \tau^2 + a_3 \tau^3 + \dots + a_n \tau^n. \quad (3)$$

В общем случае коэффициенты a_1, a_2, \dots, a_n – функции градиента сдвига.

Сохраним в правой части уравнения (3) два первых члена, задавшись целью получить удовлетворительное приближение. Тогда реологическую модель состояния волокнистой суспензии можно представить как

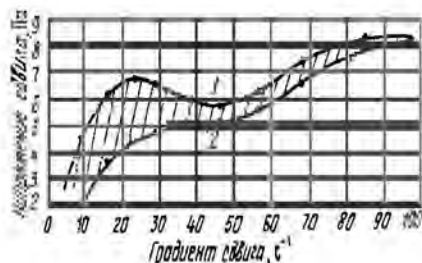
$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = a_1(\dot{\gamma})\tau + a_2(\dot{\gamma})\tau^2. \quad (4)$$

Проанализируем возможность получения этого уравнения исходя из физических представлений рассматриваемого процесса.

Переход от структурированного потока в начале отсчета до диспергированного осуществляется непрерывно и плавно. Ход процесса от неразрушенной к полностью разрушенной структуре отражает результаты одновременного и совместного воздействия ряда факто-

ров, которые либо ускоряют, либо замедляют процесс разрушения. Ряд факторов препятствует структурным изменениям. К ним относятся скорость тиксотропного восстановления структуры, энергия активации вязкого течения неразрушенной структуры, время релаксации, зависящее от размера волокон и концентрации массы и др. Интенсивность воздействия этих факторов на процесс, препятствующий разрушению структуры, различна при различных скоростях сдвига. Так, при очень низких скоростях сдвига скорость тиксотропного восстановления структуры превышает скорость разрушения коагуляционных контактов, поэтому движение волокнистой суспензии происходит в условиях неразрушенной структуры.

Известно, что для систем, отличающихся зависимостью реологических свойств от времени, характерны явления тиксотропии. Тиксотропия – специфическое свойство коагуляционных структур. Разрушение структуры выражается в разрыве контактов между волокнами, а ее тиксотропное восстановление – в возобновлении этих контактов, благодаря подвижности среды и броуновскому движению волокон и частиц наполнителя и связующего.



Реологическая характеристика суспензии сульфатной белевой целлюлозы (концентрация массы 1,5 % ; степень помола 21 °ШР), полученная при увеличении (1) и уменьшении (2) градиента сдвига

На рисунке представлены кривые течения целлюлозной суспензии. Кривая 1, отражающая равновесную зависимость, получена при увеличении градиента сдвига, кривая 2 – при его снижении, когда еще не успело установиться равновесие между прочностью структуры и напряжением сдвига. Расстояние между двумя кривыми по оси градиента сдвига или площадь петли характеризуют степень тиксотропности.

Как видно из рисунка, с увеличением градиента сдвига скорость коагуляционного разрушения структуры начинает преобладать над скоростью тиксотропного восстановления. При достаточно больших значениях градиента сдвига возникает новое динамическое равновесие, при котором структура сети волокон полностью разрушена. Она не успевает тиксотропно восстанавливаться. Разность энергии активации неразрушенной и предельно разрушенной структур достигает максимальной величины. Член реологического уравнения, характеризующий влияние напряжений внутренней прочности стержня, стремится к нулю. При достижении определенных значений градиента сдвига волокнистая суспензия будет двигаться аналогично ньютоновской жидкости, ее внутренние напряжения будут характеризоваться только вязкостным трением.

Выражение (4), которое является уравнением Бернулли, проинтегрируем, введя новую зависимую переменную $z = \frac{1}{\tau}$:

$$\frac{dz}{d\dot{\gamma}} = -a_1(\dot{\gamma})z - a_2(\dot{\gamma}). \quad (5)$$

Найдем решение уравнения (5) в виде произведения двух функций

$$z(\dot{\gamma}) = z_1(\dot{\gamma})z_2(\dot{\gamma}). \quad (6)$$

Продифференцировав обе части (6), получим

$$\frac{dz}{d\dot{\gamma}} = \frac{dz_1}{d\dot{\gamma}}z_2 + \frac{z_1 dz_2}{d\dot{\gamma}}. \quad (7)$$

Подставим (6) и (7) в (5):

$$\frac{dz_1}{d\dot{\gamma}}z_2 + \frac{z_1 dz_2}{d\dot{\gamma}} = a_1(\dot{\gamma})z_1z_2 - a_2(\dot{\gamma})$$

или

$$z_1 \left[\frac{dz_2}{d\dot{\gamma}} + a_1(\dot{\gamma})z_2 \right] + \frac{z_2 dz_1}{dz} = -a_2(\dot{\gamma}).$$

Выберем функцию $z_2(\dot{\gamma})$ такой, чтобы

$$\frac{dz_2}{d\dot{\gamma}} + a_1(\dot{\gamma})z_2 = 0,$$

тогда

$$\frac{dz_2}{z_2} = -a_1(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}.$$

Проинтегрировав, будем иметь

$$z_2(\dot{\gamma}) = c_1 e^{-\int a_1(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}}. \quad (8)$$

Не пренебрегая общностью, можно принять произвольную постоянную интегрирования $c_1 = 1$, тогда

$$z_2(\dot{\gamma}) \frac{dz}{d\dot{\gamma}} = -a_2(\dot{\gamma})$$

или

$$\frac{dz}{d\dot{\gamma}} = -\frac{a_2(\dot{\gamma})}{z_2(\dot{\gamma})}.$$

Отсюда

$$z_1(\dot{\gamma}) = -\int \frac{a_2(\dot{\gamma})}{z_2(\dot{\gamma})} d\dot{\gamma} + c_2. \quad (9)$$

Подставим (8) и (9) в (6):

$$z(\dot{\gamma}) = c e^{-\int a_1(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}} - e^{-\int a_1(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}} \int a_2(\dot{\gamma}) e^{-\int a_1(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}} d\dot{\gamma}. \quad (10)$$

Таким образом, получена функциональная характеристика, описываемая дифференциальным уравнением (4), или уравнением

$$\tau(\dot{\gamma}) = \left[c e^{-\int a_1(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}} - e^{-\int a_1(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}} \int a_2(\dot{\gamma}) e^{-\int a_1(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}} d\dot{\gamma} \right]^{-1}. \quad (11)$$

Это уравнение представляет собой аналитическую зависимость развития напряжений, характеризующих внутреннюю прочность сетчатой структуры стержня из волокон.

Полагая в (11), что $a_2(\dot{\gamma}) = 0$, $a_1(\dot{\gamma}) = a e^{-k/\dot{\gamma}}$, приходим к равенству

$$\tau = c e^{-ac e^{-k/\dot{\gamma}}}. \quad (12)$$

Проанализируем полученное уравнение.

В соответствии с экспериментальными данными напряжение сдвига, возникающее в волокнистой суспензии, так же как и вязкость, является сложной функцией скорости сдвига. Известно, что волокнистые суспензии обладают тиксотропными свойствами. Скорость тиксотропного восстановления структуры – свойство конкретной волокнистой суспензии.

При увеличении скорости тиксотропного восстановления скорость разрушения структуры замедляется и при одном и том же градиенте сдвига напряжения, характеризующие прочность структуры стержня, возрастают. При снижении скорости тиксотропного восстановления ускоряется процесс разрушения коагуляционных контактов и структурированное течение волокнистой суспензии переходит в диспергированное при меньших градиентах сдвига.

Таким образом, уравнение (12) можно интерпретировать следующим образом:

$$\tau_{np} = A_2 e^{-ac - b/\dot{\gamma}}, \quad (13)$$

где A_2 – прочность сети волокон суспензии в момент трогания;

a – постоянная, пропорциональная разности энергий активации течения с неразрушенной U_{max} и предельно разрушенной U_{min} структурой (для волокнистой суспензии, в которой при течении происходят структурные преобразования, постоянная a отлична от 0; если течение происходит без разрушения структуры стержня, энергия активации не изменяется и $a = 0$),

$$a = \frac{1}{KT} (U_{max} - U_{min});$$

b – скорость тиксотропного восстановления структуры стержня.

Если время тиксотропного восстановления велико, то в условиях кратковременных наблюдений (небольшие отрезки времени) относительное падение внутреннего напряжения в стержне будет пропорционально градиенту скорости сдвига:

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = -\alpha_2 \Delta\dot{\gamma} \quad \text{или} \quad \frac{d\tau}{\tau} = -\alpha_2 d\dot{\gamma}. \quad (14)$$

Проинтегрируем обе части уравнения

$$\ln t = -\alpha_2 \dot{\gamma} + c_1. \quad (15)$$

Постоянную интегрирования c_1 найдем из условия

$$\tau_0 = A_1 + A_2.$$

Если $\dot{\gamma} = 0$, то $\tau = A_2$. Тогда из уравнения (15) получим $c_1 = \ln A_2$.

Подставив значение c_1 в уравнение (15) и проведя преобразования, будем иметь аналитическое выражение для напряжения сетчатой структуры волокон в стержне:

$$\tau_{\text{пр}} = A_2 e^{-\alpha_2 \dot{\gamma}}. \quad (16)$$

Уравнение (16) показывает экспоненциальную зависимость напряжения в стержне от скорости сдвига, что согласуется с описанным выше физическим процессом. Это уравнение было получено впервые О.А. Терентьевым для волокнистых суспензий с низкими концентрациями, для которых в условиях кратковременных наблюдений время тиксотропного восстановления велико ($t \rightarrow \infty$). Оно является частным случаем более общей зависимости (13).

Рассмотрим показатель степени при $\dot{\gamma}$ в уравнении (16), характеризующий состояние волокнистой суспензии. При $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ время существования стержня стремится к бесконечности, т. е. в отсутствие градиента сдвига волокнистая суспензия характеризуется практически неразрушенной структурой. При увеличении $\dot{\gamma}$ время существования стержня уменьшается, и при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ стержень разрушается практически мгновенно. Исходя из кинетических представлений разрушение стержня можно объяснить снижением энергии активации вязкого течения. Для того, чтобы частица начала перемещаться относительно других, она должна обладать избытком энергии, которая называется энергией активации и превосходит потенциальный барьер, препятствующий перемещению этой частицы. Для неразрушенной структуры энергия активации максимальна, для предельно разрушенной – минимальна. Число волокон (частиц), способных к вязкому течению, пропорционально активационному множителю $e^{-E/KT}$.

Этот множитель является основным фактором скорости разрушения стержня. Отношение числа волокон, обладающих избыточной энергией, к числу волокон, не обладающих этой энергией, равно отношению активационных множителей $e^{-U_{\text{max}}/KT}$;

$$e^{-U_{\text{min}}/KT} = e^{-(U_{\text{max}} - U_{\text{min}})/KT}.$$

Обозначим разность энергий активации течения системы с неразрушенной U_{max} и предельно разрушенной U_{min} структурой:

$$a = \frac{1}{KT} (U_{\text{max}} - U_{\text{min}}). \quad (17)$$

Для систем, у которых структура изменяется, постоянная a отлична от 0. Если течение происходит без разрушения структуры, то энергия активации не изменяется и $a = 0$.

Таким образом, трудно определяемое время существования стержня α_2 при возрастающем градиенте сдвига $\alpha_2 \dot{\gamma}$ можно интерпретировать как изменение энергии активации вязкого течения. Она лег-

ко определяется и позволяет объяснить с кинетической точки зрения происходящие в волокнистой суспензии процессы структурообразования и разрушения.

Энергия активации вязкого течения зависит от сил взаимодействия и размеров кинетических единиц (волокон). В тиксотропных системах, какими являются волокнистые суспензии, связи между волокнами сравнительно легко разрушаются под действием внешних сил, но легко и восстанавливаются, если внешние силы исчезают. Восстановление связей происходит постепенно и полностью завершается при времени тиксотропного восстановления $t \rightarrow \infty$. Следовательно, и энергия активации зависит от t , стремясь при $t \rightarrow \infty$ к U_{\max} . Закон изменения энергии активации с увеличением t может быть найден, если в уравнение тиксотропного восстановления

$$\frac{dU}{dt} = \lambda(t) \quad (18)$$

ввести конкретный вид функции $\lambda(t)$, которая является положительной и убывающей. Этому условию удовлетворяет широкий класс функций, однако, в соответствии с работами Г.М. Бартенева [1], сделаем простое предположение, что

$\frac{d\lambda}{dt} = -k\lambda$. Откуда следует, что

$$\lambda(t) = \lambda_0 e^{-kt}$$

где k – постоянная, характеризующая скорость тиксотропного восстановления структуры.

Интегрируя уравнение (18) в пределах U_{\max} до U_{\min} при изменении времени от 0 до t , получаем

$$U = U_{\min} + (U_{\max} - U_{\min})(1 - e^{-kt}). \quad (19)$$

Предположим теперь, что к волокнистой суспензии приложено сдвигаемое напряжение и происходит перемещение слоев друг относительно друга. Все частицы слоя перемещаются в направлении потока при установившемся процессе течения примерно с одной и той же скоростью, зависящей от скорости деформации сдвига. При встрече одного волокна с другим (из соседнего слоя) может произойти их сцепление. Время, в течение которого они могут находиться в сцеплении, равно времени, за которое одно волокно перемещается относительно другого на расстояние Δs , что соответствует примерно двум размерам

волокна. Это время, равное $t = \left(\frac{\Delta s}{\Delta h}\right)(\dot{\gamma})^{-1}$, можно принять за продол-

жительность тиксотропного восстановления при данной скорости деформации сдвига $\dot{\gamma}$. Приняв толщину элементарного слоя Δh , как и Δs , примерно равным двум-трем размерам волокна ($x = 2 + 3$), с некоторым допущением можно в уравнении (19) произвести замену $t = 1/\dot{\gamma}$ или $\dot{\gamma} = 1/t$.

Для волокнистых суспензий с низкой концентрацией вероятность встречи двух волокон значительно ниже, чем для суспензий с высокой концентрацией. Поэтому время тиксотропного восстановления даже при одинаковой скорости восстановления увеличивается на

величину, необходимую для сближения волокон друг с другом до их соприкосновения. Поэтому для суспензий с низкой концентрацией время тиксотропного восстановления увеличивается.

Как было сказано выше, время тиксотропного восстановления определяется размерами волокон, т. е. чем больше времени, которое может использовать волокно для тиксотропного восстановления, тем выше скорость восстановления структуры. Для длиноволокнистой суспензии с коагуляционной структурой характерно увеличение «кажущейся концентрации». При вращении волокон эффективный объем, занимаемый каждым волокном в движущейся суспензии, превосходит истинный объем на величину r^2 (r – отношение осей волокна в продольной и поперечной плоскостях). Поэтому вероятность встречи для длинных волокон в суспензии с низкой концентрацией выше, чем для коротких. Время тиксотропного восстановления структуры уменьшается.

Подставив выражение (16) в уравнение (1), получим

$$\tau = A_1 e^{-\alpha_1 \dot{\gamma}} + A_2 e^{-ae^{-b/\dot{\gamma}}} + \tau_{np} \quad (20)$$

Для жидкостей, подобных ньютоновским, соблюдается закон зависимости напряжения сдвига от градиента скорости:

$$\tau = \mu \dot{\gamma}.$$

Заменим третий член в уравнении (20) на это выражение:

$$\tau = A_1 e^{-\alpha_1 \dot{\gamma}} + A_2 e^{-ae^{-b/\dot{\gamma}}} + \mu_{\tau} \dot{\gamma}, \quad (21)$$

где μ_{τ} – коэффициент динамической вязкости диспергирования суспензии.

Для коротковолокнистых суспензий с низкой концентрацией уравнение (21) принимает вид реологического уравнения О.А. Терентьева

$$\tau = A_1 e^{-\alpha_1 \dot{\gamma}} + A_2 e^{-\alpha_2 \dot{\gamma}} + \mu_{\tau} \dot{\gamma}. \quad (22)$$

Полученное уравнение (22) определяет напряжение сдвига внутри волокнистой суспензии в зависимости от градиента скорости.

Таким образом, реологическое уравнение (1) О.А. Терентьева может быть представлено в виде (22), если тиксотропными свойствами пренебречь нельзя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бартенев Г.М., Ермилова Н.В. К теории реологических свойств дисперсных систем // Физико-химическая механика дисперсных структур. - 1966. - Вып. 11. - С. 371-378. [2]. Терентьев О.А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве. - М.: Лесн. пром-сть, 1980. - 247 с.

Поступила 22 мая 1995 г.

УДК 630*86 : 547. 992. 3

О. Ф. ГОРБУНОВА, С. А. ВЕРБИЦКАЯ, К. Г. БОГОЛИЦЫН

Архангельский государственный технический университет

**ИЗМЕНЕНИЕ
ДИОКСАНЛИГНИНА В УСЛОВИЯХ
АЗОТНОКИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ
В ВОДНОЙ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДАХ**

Показано, что обработка азотной кислотой приводит к нитрованию, деметилированию и окислению лигнина в большей степени в водной, чем в водно-этанольной среде при концентрации спирта 50 %. Установлено, что для водно-этанольной среды характерны конденсационные процессы, приводящие к образованию щелоче- и диоксаннерастворимых лигнинов.

It has been shown that nitric acid treatment results in nitration, demethylation and oxidation of lignin to a greater extent in aqueous medium than in that of aqueous-ethanol at the alcohol concentration of 50 %. It has been found out that the condensation processes resulting in alkaline- and dioxannonsoluble lignins' formation are characteristic to aqueous-ethanol mediums.

Обработка древесины растворами азотной кислоты как в водной, так и в спиртовой среде приводит к почти полному растворению содержащегося в ней лигнина. На многократной обработке растворами азотной кислоты в этиловом спирте основан способ определения целлюлозы по Кюршнеру [11]. Делигнификацию древесины с азотной кислотой и щелочью использовали во Франции и Германии для промышленного получения целлюлозы [9], однако широкого распространения этот способ не нашел.

В настоящее время появились различные модификации этого способа, характеризующиеся как глубокой делигнификацией, так и повышенной белизной целлюлозной массы [3, 8, 10, 12-14].

Нами были проведены исследования в области делигнификации древесины с азотной кислотой в водной [1, 2, 5, 6] и водно-этанольной средах, а также установлено влияние этанола на выход целлюлозной массы (см. с. 41-51).

Цель данного исследования изучить изменение диоксанлигнина (как препарата, наиболее близкого к природному лигнину), в процессе азотнокислотно-щелочной делигнификации в водной и водно-этанольной средах.

Методика эксперимента

Диоксанлигнин был получен обработкой еловой древесной муки 0,2 н. раствором HCl в смесях диоксан / вода (соотношение 9 : 1) при температуре $t = 90 \dots 95$ °С. После нейтрализации бикарбонатом натрия и упаривания в вакууме на водяной бане диоксанный раствор

влит в воду, осажденный лигнин отделен от воды центрифугированием, промыт, высушен при температуре не выше 50 °С и пересажен из диоксана в диэтиловый эфир (1 : 10). Выход диоксанлигнина составил 12 % от древесной муки.

Азотнокислотные обработки диоксанлигнина проведены в условиях делигнификации древесины и включали пропитку при комнатной температуре (жидкостный модуль $M=5$; продолжительность 16 ... 18 ч); добавление водно-этанольного (1:1) или водного растворов азотной кислоты в количестве 43 ... 46 % (в расчете на лигнин до $M=10$); пропитку при $t = 60$ °С в течение 2 ч. После этого раствор разбавляли водой или водно-этанольным раствором до $M=15$ и обрабатывали лигнин при $t = 90$ °С в течение 2 ч, кислый раствор отделяли, нерастворившийся лигнин отфуговывали, промывали, сушили и взвешивали (образцы 1 и 3, табл. 1). В параллельных варках после отделения кислого раствора лигнин обрабатывали 3 %-м раствором гидроксида натрия в водном или водно-этанольном (1:1) растворе HNO_3 при $t = 80$ °С в течение 1,5 ч. Растворившийся в щелочном растворе лигнин выделяли при подкислении 2 н. HCl , промывали и взвешивали (образцы 2 и 4, табл. 1). Нерастворившийся лигнин отделяли от щелочного раствора, обрабатывали 0,05...0,10 н. HCl при комнатной температуре с перемешиванием на магнитной мешалке в течение 4...5 ч, удаляли HCl , промывали, сушили и взвешивали (образец 6, табл. 2). При охлаждении водно-этанольного азотнокислотного раствора выпадал растворимый лигнин (образец 5, табл. 2), из соответствующего водного раствора лигнин не осаждался. Характеристики исходного диоксанлигнина (образец 0) приведены в табл. 2.

Содержание растворимого лигнина в маточных растворах определено электрофотокolorиметрическим методом [6], функциональных групп – по методике [4], за исключением метоксильных групп, найденных по предложенной нами (с. 41–51) методике.

Полярнографические исследования выполнены на полярнографе ПУ-1 в 3-электродном переменноточковом режиме ТАСТ с принудительным отрывом ртутных капель при концентрации лигнина в ячейке 0,15 ... 0,40 мг/мл на фоне 0,05 М раствора гидроксида лития. В качестве электрода сравнения использован хлорсеребряный электрод. При концентрации нитрогрупп 0,0005 ... 0,0035 мг/мл и лигнина 0,15 ... 0,25 мг/мл в маточных растворах в ячейку отбирали 0,2 ... 0,5 мл исследуемого раствора (табл. 3).

Сравнительные обработки диоксанлигнина азотной кислотой на I стадии и гидроксидом натрия на II стадии в водной и водно-этанольной средах показали, что при водно-этанольной обработке в азотнокислотный раствор переходило несколько больше лигнина, чем при водной (12,2 ... 12,8 % против 8,1 ... 11,2 %); на II стадии в щелочном растворе обнаружен весь лигнин, не растворившийся на I стадии. При водно-этанольной обработке в щелочной раствор переходило только 24,1 % лигнина. Остальной (остаточный) лигнин (61,0 %) на II стадии не растворялся не только в щелочном, но и диоксановом растворе (см. табл. 1).

Таблица 1

Поведение диоксанлигнина ели при обработке в условиях азотнокислотно-щелочной делигнификации в водной и водно-этанольной средах

Номер образца	После I стадии			После II стадии					Всего лигнина после I и II стадий	Индекс образца
	Выход лигнина в виде нерастворимого остатка, %	Содержание лигнина в растворе, %	Всего	Выход лигнина в виде нерастворимого остатка, %	Содержание лигнина в растворе, %	Содержание лигнина после осаждения из щелочного раствора, %				
						в осадке	в растворе	всего		
1	100,0	11,2	111,2	111,2	ДЛ - 94 № 1(I)
2	...	8,1	...	-	87,1	77,5	7,0	...	93,6	ДЛ - 94 №2 (II)
3	91,0	12,2	103,2	103,2	ДЛ - 94 №3 (I)
4	...	12,8	...	61,0	24,1	13,0	7,0	81,0	93,8	ДЛ - 94 №4 (II)

Примечание. Содержание лигнина определено в процентах от загруженного на I стадии. Обработки для образцов 1 и 2 проведены в водной среде, 3 и 4 – в водно-этанольной среде (концентрация этанола 50 %).

Таблица 2

Состав (%) лигнинов, полученных при азотнокислотно-щелочных обработках диоксанлигнина ели в водной и водно-этанольной средах

Номер образца	Индекс и характеристика образца лигнина	OCH ₃	C=O	COOH	ОН _{Фен}	NO ₂	C	H
0	ДЛ-94 – исходный диоксанлигнин	16,00	3,58	0,61	2,84	–	61,70	5,50
1	ДЛ-94 № 1 (I) – нерастворимый на I стадии	8,67	6,10	4,57	2,02	2,53	54,90	5,21
2	ДЛ-94 № 2 (II) – растворимый на II стадии	10,32	3,00	4,50	1,90	1,46	55,30	6,76
3	ДЛ-94 № 3 (I) – нерастворимый на I стадии	13,85	3,77	1,51	3,55	0,31	59,50	6,67
4	ДЛ-94 № 4 (II) – растворимый на II стадии	14,35	2,58	2,31	2,30	0,08	59,88	5,98
5	ДЛ-94 № 3 - 4 (I) – растворимый на I стадии	8,28	...	5,77	3,63	1,80	54,00	3,20
6	ДЛ-94 № 4 (II) – нерастворимый на II стадии (остаточный)	14,66	1,97	0,96	3,48	–	64,15	5,63

Примечание. Содержание групп COOH-групп определено в расчете на ОН. Обработки для образцов 1 и 2 проведены в водной среде, 3 – 6 – в водно-этанольной.

Таблица 3
 Определение нитрогрупп в маточных растворах и лигнинах, полученных после азотнокислотно-щелочных обработок
 диоксанлигнина ели в водной и водно-этанольной средах

Номер образца	Индекс и характеристика образца лигнина или маточного раствора	Концентрация лигнина в ячейке		Высота пика, мм, при потенциале, В		Содержание нитрогрупп, % от лигнина		
		мг	мг/мл	-0,67... -0,75	-0,82... -0,95	по волне нитрофенола		всего
						ortho-	para-	
1	ДЛ-94 № 1 (I) – нерастворимый на I стадии лигнина	3,85	0,192	100,0	80,0	1,30	1,23	2,53
2	ДЛ-94 № 2 (II) – растворимый на II стадии лигнина	3,42	0,171	72,0	30,0	1,02	0,44	1,46
3	ДЛ-94 № 3 (I) – нерастворимый на I стадии лигнина	2,45	0,123	8,0	17,0	0,05	0,26	0,31
5	ДЛ-94 № 3-4 (I) – растворимый на I стадии лигнина	3,80	0,185	73,0	43,0	1,15	0,65	1,80
7	ДЛ-94 № 1 (I) – маточный раствор I стадии	3,70	0,185	75,0	47,0	1,21	0,70	1,91
8	ДЛ-94 № 2 (II) – маточный раствор II стадии	7,60	0,380	120,0	74,0	0,73	0,57	1,30
9	ДЛ-94 № 3 (I) – маточный раствор I стадии	2,45	0,123	75,0	47,0	0,94	0,98	1,92
10	ДЛ-94 № 4 (I) – маточный раствор I стадии	2,70	0,135	86,0	42,0	1,20	0,83	2,03
11	ДЛ-94 № 4 (II) – маточный раствор II стадии	8,28	0,414	3,0	9,0	0,02	0,06	0,08

Примечание. Обработки для образцов 1, 2, 7, 8 проведены в волной среде, 3, 5, 9 – II в водно-этанольной.

Суммарное количество определяемого лигнина (табл. 1) и полученного после I стадии в водной среде было более высоким по сравнению с водно-этанольной средой (111,0 против 103,2 %). Выход лигнина после II стадии при водной и водно-этанольной обработках соответственно составлял 93,6 и 93,8 %, что указывает на протекание реакций присоединения и отщепления (табл. 1).

Снижение растворимости образцов диоксанлигнина в щелочи после их обработки азотной кислотой в водно-этанольном растворе указывает на процессы конденсации лигнина. Большое количество остаточного лигнина (61 %), не растворяющегося при обработке щелочным раствором ($t = 80 \dots 85$ °С) после азотнокислотной обработки, свидетельствует о преобладании процессов конденсации над процессами деструкции, в результате которых исходный щелочерастворимый диоксанлигнин превращается в нерастворимое соединение. Это может означать, что лигнин в водно-этанольной среде в большей степени реагирует с HNO_3 как с минеральной кислотой, в меньшей степени – как с нитрующим агентом.

С другой стороны, возможно в водно-этанольной среде создаются условия дополнительного образования α -карбинольных структур, способных конденсироваться с образованием углерод-углеродных связей [7, с. 94-96]. Кроме того, на превращения лигнина и образование нерастворимого лигнинного продукта может оказывать влияние и фактор физического воздействия, заключающийся в расслоении среды с образованием смолоподобной фазы лигнина, в которую, по видимому, ионы водорода проникают легче, чем ионы нитрозония. В водной среде такого расслоения реагирующих компонентов не наблюдается.

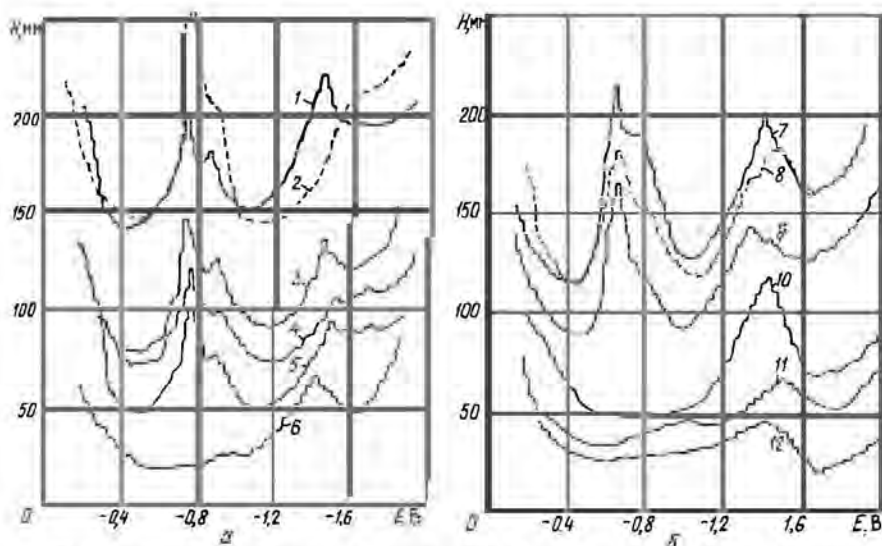
Состав продуктов после обработки диоксанлигнина или в условиях азотнокислотно-щелочной делигнификации представлен в табл. 2. Полученные результаты свидетельствуют о значительном деметилировании и окислении диоксанлигнина. Содержание OCH_3 -групп снижается с 16,00 до 8,60 %, COOH - и C=O -групп соответственно увеличивается с 0,61 до 4,57 % и с 3,58 до 6,10 % при обработке в водной среде на I стадии (образец 1). Обработка щелочным раствором в водной среде дает образец 2 (табл. 2) с более высоким содержанием OCH_3 -групп (10,32 %) и низким C=O -групп (3,00 %). Количество $\text{OH}_{\text{фен}}$ - и COOH -групп при этом практически не меняется. Несколько более высокое содержание OCH_3 - и низкое C=O -групп после II стадии обработки в водной среде можно объяснить тем, что наиболее деструктурированная, окисленная и деметилированная часть лигнина (7,00 %) не осаждается при подкислении.

При обработке диоксанлигнина азотной кислотой в водно-этанольной среде образец 3, не растворимый на I стадии, также претерпел некоторое деметилирование (13,85 % OCH_3) и окисление (1,50 % COOH против 0,61 % у образца 0), но в значительно меньшей степени, чем образец 1, полученный в водной среде. Этот образец имеет больше $\text{OH}_{\text{фен}}$ -групп по сравнению как с образцом 0, так и соответствующим образцом, полученным в водной среде. Часть лигнина, растворимая на I стадии в водно-этанольном растворе (образец 5), деметилирована до такой же степени, что и нерастворившаяся на I стадии в

водной среде (образец 1), но значительно окислена (5,77 % COOH). По-видимому, процессы деметилирования и окисления при использовании водно-этанольной среды усиливаются в лигнине, перешедшем в азотнокислотный раствор, о чем свидетельствует характеристика образца 4, растворимого в щелочном водно-этанольном растворе, но не растворимого в кислом. Этот образец, по сравнению с растворимым в кислоте образцом 5, имел меньше COOH-групп (2,31 %) и значительно больше OCH₃-групп (14,35 %). Нерастворившаяся в щелочном водно-этанольном растворе часть лигнина (образец 6), составляющая 61 %, содержит меньше C=O- (1,9 %) и OCH₃-групп (14,66 %), чем в образце 0, но больше OH_{фен}-групп (3,48 %). Это свидетельствует о незначительном расщеплении арил-эфирных связей.

Таким образом, в результате обработки диоксанлигнина азотной кислотой в водно-этанольной среде на соответствующих стадиях образуются лигнины, деметилированные и окисленные в меньшей степени, чем после обработки в водной среде. Они содержат больше OH_{фен}-групп и значительно конденсированы.

На основании полярографических исследований образцов после обработки диоксанлигнина азотной кислотой в условиях делигнификации древесины получены полярограммы на фоне гидроксида лития (см. рисунок).



Полярограммы маточных растворов (1–6) и лигнинов (7–9, 11, 12) после обработки исходного диоксанлигнина ели (10) при азотнокислотно-щелочной делигнификации в водной (2, 4, 5, 7, 9) и водно-этанольной (1, 3, 6, 8, 11, 12) средах (фон – 0,05 М гидроксид лития): 1 – образец 10; 2 – 8; 3 – 9; 4 – ДЛ 94 № 2 (I); 5 – 7; 6 – 11; 7 – 1; 8 – 5; 9 – 2; 10 – 0; 11 – 3; 12 – 4 (H – высота пика; номера образцов, характеристики лигнинов и маточных растворов приведены в табл. 1–3)

Как видно из рисунка, после азотнокислотной обработки в водно-этанольной среде щелочерастворимые лигнины в области значений потенциала $E = -0,6 \dots 0,9$ В дают волны с очень малой высотой пика H (кривые 6, 11, 12) по сравнению с лигнинами после соответствующих обработок в водной среде. Для всех остальных образцов (за исключением исходного диоксанлигнина, кривая 10) отмечены волны, характерные для ароматических нитрогрупп. Такие же результаты получены при полярографировании маточных растворов без выделения лигнина.

Сравнение полярограмм лигнинов, не растворимых на I стадии (кривые 7, 11), подтверждает тот факт, что нитрование диоксанлигнина в водной среде протекает уже в твердой фазе, в то время как при обработке в водно-этанольной среде нитрование происходит только в растворившейся части лигнина (кривые 8 и 1, 3). Данные определения высоты пиков в области $E = -0,68 \dots 0,95$ В и содержание нитрогрупп, рассчитанное с использованием калибровочных графиков, которые получены при полярографировании *орто*- и *пара*-нитрофенола (в присутствии соответствующего количества лигнина), представлены в табл. 3. Из данных этой таблицы следует, что наибольшее содержание нитрогрупп характерно для лигнинов, перешедших в раствор I стадии обработки (1,78 ... 2,03 %). Исключение составляет образец, не растворимый на I стадии при водной обработке (2,53 %). Возможно, при щелочной обработке он теряет часть нитрогрупп (снижение до 1,46 %) за счет водорастворимой части, оставшейся в фильтрате (7,00 %), или частичного омыления при нагревании в щелочной среде.

При водно-этанольной обработке только лигнин, перешедший в раствор на I стадии, имеет содержание нитрогрупп, близкое к лигнинам после водной обработки (соответственно 1,78 ... 2,03 и 1,91 ... 2,53 %). В нерастворимом на I стадии лигнине и щелочерастворимой части образца после II стадии обработки в водно-этанольной среде содержание нитрогрупп составило 0,08 %.

На основании проведенной работы можно сделать заключение, что обработка диоксанлигнина азотной кислотой в сравнимых условиях способствует нитрованию, деметилированию и окислению в большей степени в водной среде, чем в водно-этанольной. Для водно-этанольной среды в большей степени характерны конденсационные процессы, приводящие к образованию щелоче- и диоксаннерастворимых лигнинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горбунова О.Ф., Боголицына Г.М., Кочергина Г.Г. О делигнификации с азотной кислотой // Лесн. журн. - 1991. - № 3. - С. 89-95. - (Изв. высш. учеб. заведений).
- [2]. Горбунова О.Ф., Вербицкая С.А., Герасимова Л.В. Исследование образования цианид-ионов на модельных соединениях в условиях азотнокислотной делигнификации древесины / Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 179-184. - (Изв. высш. учеб. заведений).
- [3]. Делигнификация еловой древесины азотнокислотным способом / В.С. Громов, В.В. Витолс, В.В. Прусаков и др. // Химия древесины. - 1983. - № 3. - С. 76-81.
- [4]. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Телышева Г.М. Методы определения функциональных групп. - Рига: Зинатне, 1975. - 165 с.
- [5]. Исследование лиг-

ноуглеводного состава щелоков при азотнокислотно-амиачных обработках древесины / О.Ф. Горбунова, В.А. Пивоварова, В.П. Чертовская, С.А. Вербицкая // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 137-142. - (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Исследование образования вторичных продуктов при концентрировании азотнокислотных щелоков // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 142-147. - (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. Лигнины (структура, свойства, реакции) / Под ред. В.В. Сарканена, К.Х. Людвиг; Пер. с англ. - М.: Лесн. пром-сть, 1975. - 629 с. [8]. Мелкис А.А., Закис Г.Ф., Мекша Н.В. Исследование лигнина, получаемого при азотнокислотном способе делигнификации березовой древесины // Химия древесины. - 1983. - № 2. - С. 72-74. [9]. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. - М.: Гослесбумиздат, 1963. - 935 с. [10]. Образование цианистого водорода при взаимодействии лигнина с азотной кислотой и его каталитическое разложение / В.Д. Немироваский, Н.В. Соколова, А.В. Раскин и др. // Химия древесины. - 1986. - № 2. - С. 71-73. [11]. Химия древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1965. - 411 с. [12]. Хрол Ю.С. Делигнификация древесины азотной кислотой и свойства целлюлозы: Дис ... докт. хим. наук. - Рига, 1991. - 48 с. [13]. Butkowski J., Stopenski R. Delignification of sulphite pulp with nitrogen dioxide // Cellulose Chemistry and Technology. - 1990. - Vol. 24. - P. 775 - 782. [14]. Ngamveng J.N., Ndikontar M. Pulping cassava stalks by the nitric acid process // Cellulose Chemistry and Technology. - 1990. - Vol. 24. - P. 523 - 530.

Поступила 24 января 1996 г.

УДК 630*86:631.571:66.061.3

Е.В. ШКОЛЬНИКОВ, Г.Ф. АНАНЬЕВА, Г.Н. МАЛЬЦЕВА

С. - Петербургская лесотехническая академия



Школьников Евгений Васильевич родился в 1939 г., окончил в 1962 г. Ленинградский государственный университет, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет более 170 научных трудов в области коррозии оборудования и аналитического контроля химической переработки древесного сырья.



Мальцева Галина Николаевна родилась в 1951 г., окончила в 1973 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, инженер кафедры неорганической и аналитической химии. Имеет более 10 научных публикаций.

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КОРЫ ЕЛИ И СОСНЫ ПРИ ВОДНОЙ И СЕРНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКАХ

Исследованы зависимости выхода водорастворимых веществ из сухой фракционированной еловой и сосновой коры от продолжительности обработки водой и 0,1 %-й серной кислотой в автоклавах (гидро модуль 7) при температуре 40, 80, 100 и 120 °С. Определены кинетические параметры процессов экстрагирования и кислотного гидролиза коры, а также их роль в накоплении танинов, редуцирующих веществ и органических кислот.

The relationships between the yield of water-soluble substances from the dry fractionated pine-and-spruce bark and the duration of aqueous-and 0,1 % sulfuric acid treatment in digesters (hydromodulus 7) at the temperature of 40, 80, 100 and 120 °C have been studied. The kinetic parameters of the extraction and acid hydrolysis of the bark as well as their role in accumulating tannins, reducing agents and organic acids have been defined.

Существующие в настоящее время способы утилизации древесной коры [1, 2], не являясь достаточно рентабельными и экологически безопасными, не находят широкого применения. В основном ее сжигают для получения тепловой энергии или вывозят в отвалы. По химическому составу кора отличается от древесины значительно большим содержанием водорастворимых и зольных веществ [3, 7, 8]. При этом содержание водоекстрактивных веществ в еловой коре существенно выше, чем в сосновой, и уменьшается при переходе от внутреннего слоя (луб) к наружному (корка) [1, 5].

Для разработки перспективных химических способов использования многотоннажных отходов окорки древесины на предприятиях лесного комплекса целесообразно провести исследования кинетики накопления и состава продуктов экстрагирования-гидролиза древесной коры водой и водными растворами кислот. Имеющихся данных о кинетике выделения водорастворимых веществ из древесной коры недостаточно. Обнаружено [4], что при повышении температуры водного экстрагирования сосновой коры от 70 до 100 °С становится заметным вклад гидролиза лигнотуголеводного комплекса и существенно увеличивается выход водорастворимых веществ.

Методическая часть

Исследованы кинетические зависимости изотермического процесса водной и сернокислотной обработок еловой и сосновой коры при температуре 40, 80, 100 и 120 °С в течение 0,5 ... 24,0 ч. Используются образцы коры ели *Picea excelsa* и сосны *Pinus silvestris* (средняя часть ствола по высоте) Лисинского лесхоза Ленинградской области, полученные сухой окоркой в ноябре 1991 г. Основные таксационные характеристики: квартал 91; выдел 20; тип условий места произраста-

ния Д₂; возраст ели – 140 лет, сосны – 88 лет; высота ели – 23,6 м, сосны – 20,1 м; объемная доля коры у ели – 12,5 %, у сосны – 8,9 %.

Измельченную и фракционированную воздушно-сухую кору (длина частиц 3 ... 10 мм) обрабатывали в автоклавах (емкость 100 мл) из нержавеющей стали дистиллированной водой (рН 6,8 ... 7,0) или 0,1 %-й серной кислотой (рН 2,0) при гидромодуле 7. В фильтрах свежих экстрактов–гидролизаторов определяли рН с помощью лабораторного рН-метра марки рН 673; сухой остаток *G* (в г/л и %-х от массы абс. сухой коры) – гравиметрическим методом; редуцирующие вещества (РВ) – эбулиостатическим методом с обратным титрованием [6]; таниды (Т) – титрометрическим методом с индикатором индигосульфокислотой [6]; органические кислоты (ОК) – потенциометрическим титрованием до рН 8,0 ... 8,5 (в %-х от массы абс. сухой коры в пересчете на уксусную кислоту).

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные водной и сернокислотной обработок еловой и сосновой коры представлены на рис. 1 и в табл. 1. Результаты химического анализа и характер изотерм выхода сухих водорастворимых веществ (ВРВ) *G* – τ (τ – продолжительность обработки) уточнены путем постановки повторных и дополнительных кинетических опытов. Из полученных данных видно, что при водной обработке еловой коры при температуре $t = 40; 80; 100; 120$ °С за первые 4 ч выход ВРВ соответственно составляет примерно 7, 10, 16, 21 % от массы абс. сухой коры; за 12 ч – 10, 17, 22, 27 %. В водных экстрактах еловой коры за 12 ч определено 4 ... 12 г/л РВ (3 ... 8 %); 2 ... 4 г/л Т (1,4 ... 3,0 %) и ОК, понижающие рН до 3,8 ... 4,2 (табл. 1). Из сосновой коры выход ВРВ меньше и за первые 4 ч водной обработки соответственно составляет примерно 4,0; 7,0; 9,0; 11,0 %; за 12 ч – 5,0; 8,0; 15,0; 17,5 %.

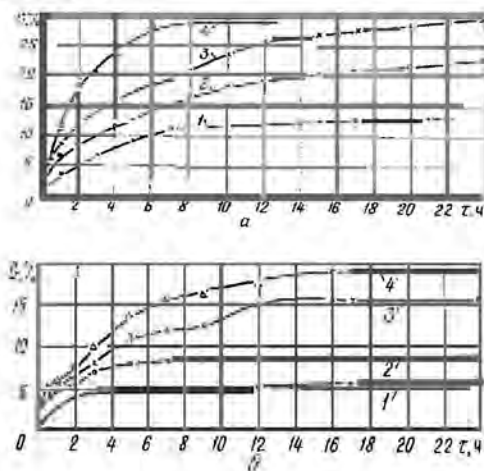


Рис. 1. Кинетика выделения ВРВ из еловой коры при сернокислотной обработке (а) и из сосновой коры при водной обработке: 1 – 40; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 120 °С

Таблица 1

Результаты экстрагирования гидролиза еловой коры водой (числитель) и сосновой коры серной кислотой (знаменатель)

Показатели	Численные значения показателей при температуре, °С			
	40	60	80	120
Концентрация экстрактивных веществ, % от массы абс. сухой коры, при продолжительности обработки, ч:				
0,5	-	- / 15,2	- / 15,1	- / 15,0
1,0	3,7 / 3,1	7,6 / 6,0	11,8 / 7,7	11,9 / 7,1
2,0	4,6 / 3,6	8,1 / 8,8	14,5 / 9,2	13,2 / 10,8
3,0	6,6 / 4,3	- / 9,4	- / 11,8	18,4 / 17,8
4,0	-	10,3 / -	16,4 / -	23,0 / -
5,0	8,0 / 4,8	10,4 / 9,9	- / 13,9	- / 18,5
6,0	-	-	17,6 / -	24,4 / -
7,0	10,1 / -	- / 10,1	- / 15,2	- / 19,1
8,0	-	15,2 / -	20,0 / -	26,8 / -
9,0	-	- / 10,2	- / 15,4	- / 20,6
10,0	10,4 / -	16,1 / -	21,2 / -	27,6 / -
12,0	10,7 / 5,7	16,7 / 10,3	22,6 / 15,7	27,3 / 20,7
15,0	11,7 / -	18,2 / -	23,7 / -	-
17,0	12,1 / 6,3	18,8 / 10,4	24,7 / 15,8	- / 21,7
20,0	12,4 / -	19,5 / -	25,7 / -	-
22,0	-	20,0 / -	26,6 / -	-
24,0	12,9 / 7,3	21,3 / 10,6	27,5 / 15,9	- / 22,2
pH экстракта*	4,25	3,95	3,90	3,80
Редуцирующие вещества*, % от массы абс. сухой коры	2,9	3,2	7,1	7,9
Таннины*, % от массы абс. сухой коры	-	1,4	2,9	1,8

* Эти показатели определены через 12 ч обработки.

В водных экстрактах сосновой коры за 12 ч определено 3 ... 11 г/л РВ; 2 ... 3 г/л Т (1,3 ... 2,0 %) и ОК, понижающие рН до 3,4 ... 4,5 (табл. 2). При сернокислотной обработке еловой и сосновой коры экстракция и, особенно, гидролиз при температуре 100 ... 120 °С протекают интенсивнее, чем при водной (доля РВ и ОК повышается).

Анализ изотермического процесса экстрагирования-гидролиза коры проводили с использованием метода сечения кинетических кривых и методики исследования сопряженных необратимых реакций первого порядка при гидролизе полисахаридов растительного

Таблица 2

Характеристика экстрактов-гидролизатов сосновой коры

Параметры процесса	Сухой остаток*	рН	Редуцирующие вещества	Таннины	Органические кислоты
			% от массы сухой коры		
Водная обработка при $t = 80$ °С:					
$\tau = 2$ ч	7,00 / 4,90	4,00	0,390	0,210	0,036
$\tau = 12$ ч	12,00 / 8,40	3,70	0,450	0,280	-
То же при $t = 100$ °С:					
$\tau = 7$ ч	16,90 / 11,80	3,70	0,410	0,270	0,072
$\tau = 12$ ч	21,60 / 15,10	3,40	0,750	0,210	-
Сернокислотная обработка при $t = 40$ °С:					
$\tau = 2$ ч	5,00 / 3,46	2,25	0,050	0,083	0,048
$\tau = 12$ ч	8,10 / 5,70	2,35	0,300	0,150	-
То же при $t = 120$ °С:					
$\tau = 2$ ч	15,60 / 10,90	2,35	0,460	0,180	0,103
$\tau = 12$ ч	29,80 / 20,70	2,60	1,500	0,190	-

* В числителе приведены данные в граммах на литр, в знаменателе – в процентах от массы абс. сухой коры.

сырья [9]. На изотермах $G - \tau$ водной (80 °С) и кислотной (100 °С) обработок еловой коры заметны две стадии (ступени). Изотермы $G - \tau$ водной обработки сосновой коры ($t = 80, 100, 120$ °С) имеют отчетливый ступенчатый характер (рис. 1, б).

Методом сечения изотерм $G - \tau$ при $G = \text{const}$ по графическим прямолинейным зависимостям $\ln \tau_G - T^{-1}$ определена эффективная энергия активации E_a преимущественно экстрагирования ($G \leq 10,0$ % от массы абс. сухой коры) и гидролиза ($G = 17,0$ %) еловой коры. Из табл. 3 видно, что при водной и кислотной обработках еловой коры E_a и температурный коэффициент Вант-Гоффа γ возрастают, причем наиболее существенно при переходе $G = 10,0 \rightarrow 17,0$ %. При сернокислотной обработке сосновой коры ($G = 5,0; 7,5; 10,0$ %) наблюдается уменьшение угла наклона кривых $\ln \tau_G - T^{-1}$ с повышением температуры в интервале 80 ... 120 °С. Вместе с тем E_a и γ значительно возрастают по мере развития процесса гидролиза ($G = 7,5 \rightarrow 10,0 \rightarrow 15,0$ %). Аналогичная зависимость прослеживается при водной и кислотной обработках еловой коры (табл. 3).

Таблица 3
 Кинетические показатели процесса экстрагирования-гидролиза
 еловой и сосновой коры водой (числитель)
 и серной кислотой (знаменатель)

Сухой остаток, % от массы абс. сухой коры	Температура, °С	Энергия активации, кДж/моль	Температурный коэффициент
Еловая кора			
5,0	40...120	27 / 26	1,30 / 1,27
7,5	40...120	29 / 29	1,32 / 1,32
10,0	40...120	31 / 28	1,34 / 1,30
17,0	80...120	51 / 37	1,61 / 1,41
Сосновая кора			
5,0	40...120	41 / -	1,47 / -
7,5	80...120	25 / -	1,23 / -
7,5	80...100	- / 25	- / 1,24
10,0	100...120	23 / 12	1,26 / 1,11
15,0	100...120	36 / 60	1,33 / 1,66

По экспериментальным данным $G - \tau$ определена степень незавершенности изотермического процесса экстрагирования-гидролиза при обработке коры:

$$P = 1 - \frac{G_{\tau}}{G_{\infty}}$$

где G_{τ} и G_{∞} – выход сухих ВРВ в момент времени обработки τ и ожидаемый предельный выход их в условиях кинетического опыта.

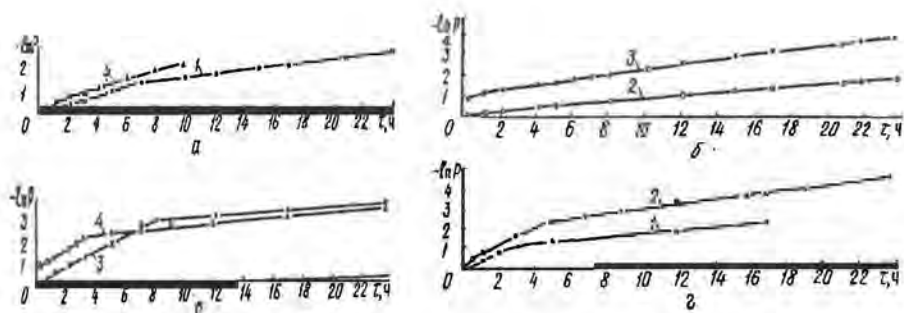


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы изотерм экстрагирования-гидролиза еловой (а, б) и сосновой (в, г) коры при сернокислотной (б, в) и водной (а, г) обработках: 1 – 40; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 120 °С

Большинство кинетических кривых $P - \tau$, как и $G - \tau$, имеют вид, характерный для реакций первого порядка. Полулогарифмические анаморфозы $\ln P = f(\tau)$, представленные частично на рис. 2, содержат два практически прямолинейных участка. Начальный, сравнительно короткий участок ($\tau \leq 7$ ч при $t = 40$ °С; $\tau \leq 1$ ч при $t = 120$ °С), соответствует более быстрой стадии I (преимущественно экстрагирование). По данным химического анализа (табл. 2) на этой стадии извлекаются основная часть таннидов и частично РВ, в том числе свободные сахара (соответственно 1,3 и 1,9 % в еловой и сосновой коре [7]).

На стадии II (экстрагирование–гидролиз при $t = 40; 80$ °С или преимущественно гидролиз при $t > 80$ °С) происходит накопление РВ и ОК, нарастающее при температуре 100 и 120 °С. Величина рН водного экстракта–гидролизата понижается (см. табл. 1, 2). При увеличении продолжительности водной обработки количество извлекаемых ВРВ возрастает в результате гидролиза полисахаридов коры под каталитическим воздействием уксусной кислоты, образующейся при гидролитическом отщеплении ацетильных групп из гемицеллюлоз [6].

Характер кинетических кривых (см. рис. 1, а и 2) свидетельствует о том, что первичные процессы экстрагирования и гидролиза еловой коры перекрываются, особенно при сернокислотной обработке с температурой 100 и 120 °С. Обе стадии осложняются вторичными процессами конденсации флоботаннидов и полимеризации с образованием водонерастворимых продуктов при сернокислотной и длительной водной обработках. Эти обстоятельства затрудняют раздельное определение кинетических параметров первичных процессов собственно экстрагирования и гидролиза коры.

По прямолинейным участкам изотерм $\ln P - \tau$ определяют константы скорости k превращения по первому порядку, а из зависимостей $\ln k - T^{-1}$ (рис. 3) – экспериментальные энергии активации процессов на быстрой стадии I (преимущественно экстрагирование) E_a^I и медленной стадии II (экстрагирование–гидролиз при $t = 40 \dots 80$ °С или преимущественно гидролиз при $t > 80$ °С) E_a^{II} .

Как видно из рис. 3, зависимости $\ln k - T^{-1}$ на стадии I прямолинейны в исследованном интервале температур (40 ... 120 °С) для водной и сернокислотной обработок еловой коры. При $t = 40$ °С стадия I вносит основной вклад (до 80 % от G) в процесс накопления ВРВ. При $t = 80 \dots 120$ °С вклад стадии I в величину G не превышает 50 %. На стадиях I (экстрагирование) при $t = 40 \dots 120$ °С и II (экстрагирование трудноизвлекаемых веществ и незначительный гидролиз легкогидролизуемых полисахаридов коры) при $t < 80$ °С преобладают физические процессы растворения и диффузии водорастворимых веществ с низкой энергией активации (4 ... 20 кДж / моль). На стадии II (преимущественно гидролиз) при $t = 80 \dots 120$ °С происходят более энергоемкие химические превращения ($E_a = 39 \dots 62$ кДж / моль). При сернокислотной обработке еловой коры (табл. 3) энергия

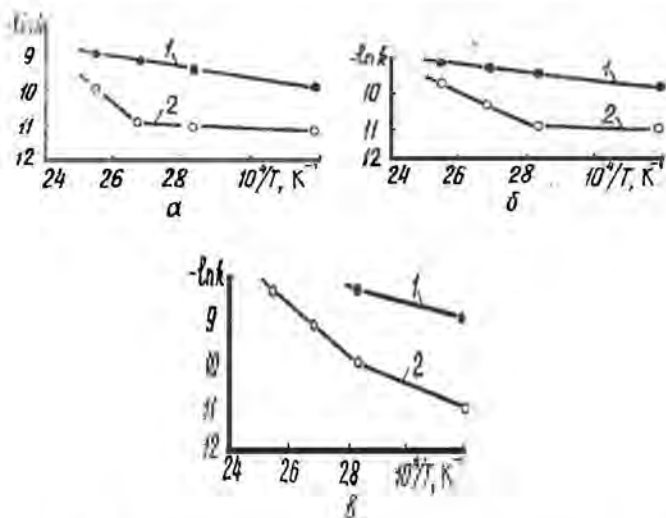


Рис. 3. Температурные зависимости констант скорости выделения ВРВ из еловой (а, б) и сосновой (в) коры при водной (а) и сернокислотной (б, в) обработках на I (кривая 1) и II (кривая 2) стадиях

активации процессов на стадиях I и II меньше, чем при водной обработке (катализ ионами водорода). Кинетические кривые $\ln P - \tau$ для водной и сернокислотной обработок сосновой коры имеют, как правило, более сложный характер (2 – 4 прямолинейных участка), что вызывает трудности при интерпретации.

В целом найденные сравнительно низкие значения экспериментальной энергии активации свидетельствуют о преобладании диффузионного характера процессов водно-кислотного экстрагирования–гидролиза еловой и сосновой коры в условиях данного эксперимента.

Выводы

1. Выделение водорастворимых веществ из коры ели и сосны при водной и сернокислотной обработках протекает по механизму последовательных сопряженных реакций первого порядка. На стадии I преобладает физический процесс экстрагирования танидов, свободных сахаров и других ВРВ; на стадии II – более энергоемкие химические превращения (в основном реакции гидролиза) с заметным накоплением РВ и ОК.

2. При сернокислотной обработке еловой и сосновой коры экстрагирование и, особенно, гидролиз при $t = 100 \dots 120 \text{ }^\circ\text{C}$ протекают интенсивнее, чем при водной.

3. При водно-кислотной обработке выход ВРВ из сосновой коры в 1,8 – 2,4 раза ниже, чем из еловой (соответственно 15 ... 16 и 27 ... 29 % от массы абс. сухой коры при $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24 \text{ ч}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Воробейчик Л.В., Локштанов Б.М., Свирин Л.В. Промышленное использование коры (обзор). - М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1976. - 43 с. [2]. Вьюков Б.Б., Черноусов Ю.И. Утилизация коры в ЦБП // Целлюлоза, бумага и картон: Экспресс-информация. - М., 1983. - Вып. 31. - С. 12. [3]. Гелес И.С., Глушко Л.А., Жученко А.Г. Изучение химического состава коры ели и сосны // Химия древесины. - 1974. - № 2. - С. 107-116. [4]. Динамика образования водозэкстрактивных веществ коры осины и сосны / В.М. Бодрова, З.А. Сергеева, Г.А. Каспарова, И.Г. Бейм // Химическая переработка древесины и древесных отходов: Межвуз. сб. науч. тр. - Л.: ЛТА, 1987. - С. 35-40. [5]. Изучение химического состава и строения целлюлозы коры ели, сосны и лиственницы / И.С. Гелес, М.В. Мелех, Ю.М. Клеманский и др. // Лесн. журн. - 1994. - № 1. - С. 92-96. - (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Экология, 1991. - 320 с. [7]. Химия древесины / Под ред. Б.Л. Браунинга. - М.: Лесн. пром-сть, 1967. - 416 с. [8]. Химия древесины / Под ред. М.А. Иванова. - М.: Лесн. пром-сть, 1982. - 400 с. [9]. Холькин Ю.И., Школьников Е.В., Елкин В.А. Кинетический анализ реакции гидролиза гемицеллюлоз // Химия древесины. - 1989. - № 2. - С. 21-24.

Поступила 19 июня 1995 г.

УДК 06.091

ЮБИЛЕИ

ЮБИЛЕЙ АКАДЕМИКА О.М. СОКОЛОВА



3 апреля 1996 г. Олег Михайлович Соколов – доктор химических наук, профессор, действительный член Российской инженерной академии, ректор Архангельского государственного технического университета – отметил славный 60-летний юбилей. Пройден немалый жизненный путь, практически целиком связанный с этим вузом.

По окончании в 1960 г. Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности О.М. Соколов работал инженером-химиком на Архангельском целлюлозно-бумажном комбинате, а в 1962 г. стал аспирантом при АЛТИ. После успешной защиты кандидатской диссертации работал старшим научным сотрудником Проблемной научно-исследовательской лаборатории, доцентом кафедры химии древесины и гидролизных производств, проректором по вечернему и заочному образованию, проректором по учебной работе. С 1987 г. Олег Михайлович является ректором института, получившего в 1994 г. статус технического университета.

О.М. Соколов – крупный ученый в области химии и химической переработки древесины. Он создал и продолжает развивать научное направление в химии древесины – исследование макромолекулярных реакций лигнина, практическим приложением которых являются научные основы направленного модифицирования технических лигносульфонатов. Наиболее практически значимым

результатом научной деятельности юбиляра является разработка комплекса методик с соответствующим программным обеспечением для определения молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений лигнина на ультрацентрифуге и методом гельфильтрации. Методики вошли в учебники и учебные пособия, используются во многих научно-исследовательских лабораториях как в России, так и за рубежом. Проведенные под руководством О.М. Соколова исследования свойств лигносульфонатов – отхода производства сульфитной целлюлозы – позволили обнаружить новые пути их модификации с получением пластификаторов бетонных смесей, разжижителей цементно-сырьевого шлама. Промышленные испытания этих продуктов подтвердили высокую экономическую эффективность их применения. В 1989 г. О.М. Соколову присуждена ученая степень доктора химических наук:

Олег Михайлович – прекрасный педагог, пользующийся уважением выпускников химико-технологического факультета. Под его руководством подготовлены и защищены три кандидатские диссертации. В настоящее время в аспирантуре у профессора О.М. Соколова обучается 5 аспирантов.

Неиссякаемая энергия, организаторский талант позволяют О.М. Соколову удачно сочетать научно-исследовательскую, педагогическую, административную работу с общественной деятельностью. Он является председателем ученого совета университета и специализированного совета по защите докторских диссертаций, руководителем направления «Химическая технология волокнистых полуфабрикатов» Российской научно-технической программы «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья», главным редактором «Лесного журнала», председателем совета ректоров вузов Архангельска и области, президентом Архангельского филиала Северо-Двинского отделения Российской инженерной академии.

Под руководством О.М. Соколова значительно расширилась и качественно улучшилась материальная база, возрос научный потенциал университета.

Благодаря усилиям ректора значительное развитие получили международные связи с вузами и научными центрами Германии, Польши, Норвегии, Финляндии, Швеции и других стран, что позволяет расширить возможности повышения квалификации профессорско-преподавательского состава, увеличить обмен стажерами, аспирантами и студентами.

От всей души поздравляем Олега Михайловича с юбилеем и желаем крепкого здоровья, счастья, творческих успехов и удачи во всех начинаниях.

Коллеги

НОВОСТИ НАУКИ

**АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК РОССИИ
И ЕЕ ЛЕСНАЯ СЕКЦИЯ
(к пятилетию АЕН РФ)**

5 октября 1995 г. в Москве, в здании Государственной академии нефти и газа им. акад. И.М. Губкина, состоялась юбилейная конференция, посвященная пятилетию образования Академии естественных наук РФ.

Открывая конференцию, президент АЕН О.Л. Кузнецов огласил приветствия от главы правительства России, спикера Госдумы, других государственных и общественных деятелей и организаций. Это, несомненно, можно считать свидетельством и подтверждением высокого авторитета молодой академии.

31 августа 1990 г. было декларировано создание Российской академии естественных наук (РАЕН). Тогда же открытым голосованием были избраны первые пятьдесят действительных членов АЕН. Большое значение этого факта состояло в том, что впервые в нашей стране была нарушена государственная монополия на создание подобных научных организаций: на дипломах членов АЕН после слов «Академия естественных наук Российской Федерации» написано (в скобках) «Общероссийское объединение ученых».

По примеру РАЕН в России начался лавинообразный процесс образования общественных научных организаций подобного типа: Инженерная академия СССР, Академия технологических наук РСФСР и др.

В 1991 г. было принято современное название – Академия естественных наук РФ. Тогда в ней было шесть секций: физики; химии; наук о Земле; биологии и медицины; математики, информатики, кибернетики; «Российской энциклопедии».

АЕН быстро растет и развивается. В настоящее время в ее составе более 1500 действительных членов (академиков) и членов-корреспондентов. Образовано 25 региональных отделений и центров.

Расширился диапазон секций: экономики и социологии, геополитики и безопасности, проблем высшего образования и поддержки молодых ученых, «Человек и творчество», наук о лесе.

Уже простой перечень названий секций подтверждает кредо АЕН: междисциплинарные парадигмы. Это, а также большие масштабы, своеобразие и характер научно-исследовательской, просветительской и организаторской работы АЕН в России и на международ-

ной арене, где академия быстро завоевала признание, были убедительно и ярко представлены в докладе «Академия естественных наук – новое явление в научной и общественной жизни России», с которым выступил президент Академии О.Л. Кузнецов. Интересно отметить, что в программе юбилейной конференции этот доклад значится не как отчетный, а как научный.

Под статью основному были и другие научные доклады юбилейной конференции: «Модель роста населения Земли», блестяще прочитанный акад. С.П. Капицей, «Энергетические ресурсы – основа благосостояния науки» (от Секции наук о Земле), « Душа человека и душа России» (председатель Секций «Человек и творчество» акад. М.П. Капустин).

Как всегда на общих собраниях АЕН, были вручены ее почетные медали: им. П.Л. Капицы, им. Петра Великого, «Автору научного открытия», вручались дипломы членов академии.

Из рук президента АЕН получили медаль «Автору научного открытия» ректор МГУ леса акад. А.Н. Обливин, а диплом действительного члена АЕН председатель Северного регионального отделения наук о лесе Е.С. Романов.

Накануне в г. Химки прошло общее собрание Секции наук о лесе АЕН. Повестка дня была чрезвычайно насыщенной.

Доклад о задачах развития научной и информационно-издательской деятельности секции сделал ее председатель акад. Ю.Я. Дмитриев (кстати, на собрании было сообщено о награждении Ю.Я. Дмитриева – ветерана производства, науки и высшей школы – орденом «За заслуги перед Отечеством»). Он доложил о преобразовании Отделения наук о лесе в секцию АЕН, внес предложение о расширении состава бюро секции; сообщил о введении института академических советников АЕН по Секции наук о лесе, о работе региональных отделений, заострил вопрос о формировании мощных научных коллективов, берущих на себя решение больших комплексных проблем под знаком АЕН. В докладе были приведены данные о распределении численности членов АЕН по регионам, организациям и научным направлениям (см. с. 200 – 202). На 4 октября 1995 г. в Секции наук о лесе 119 членов АЕН: 94 доктора наук и 25 кандидатов, в том числе технических наук соответственно 46 и 14, сельскохозяйственных 17 и 3, биологических 12 и 1, экономических 11 и 7. Среди региональных отделений докладчик отметил успешную работу Центрального (председатель А.К. Редькин) и Центрально-Черноземного (В.К. Попов). По-прежнему не создано Дальневосточное региональное отделение.

С сообщением о координационном плане НИОКР секции выступил заместитель председателя секции акад. В.П. Немцов. В нем участвуют 50 организаций и предприятий, начиная от АЕН как целого и кончая мебельной фабрикой, железной дорогой, обществами с ограниченной ответственностью и т. п. План представляет большой интерес как открытая информация о возможностях и интересах ученых АЕН в лесном комплексе. К сожалению, многие темы не обеспечены пока финансированием.

Выступивший на собрании вице-президент АЕН А.Г. Маленков подчеркнул необходимость подключиться к разработке концепции охраны природы и природопользования и заняться системным анализом по проблеме: лес – вода – атмосфера – человек.

Авторский коллектив во главе с акад. В.К. Антоновым представил «Концепцию развития лесного комплекса России на период до 2000 года», одобренную бюро секции.

Общее собрание секции рассмотрело кандидатуры на присвоение званий почетных и иностранных членов и академических советников АЕН.

Из 23 кандидатур представлены к званию «Почетный член АЕН»: Н.П. Мошонкин, Ю.Г. Бутко, Г.С. Шубин, В.А. Бугасв, Ю.Н. Куражковский, А.Я. Любавская, А.И. Писаренко, А.В. Побединский, А.Д. Букштынов, В.В. Протопопов. Все они ветераны науки и производства.

К званию «Иностранный член АЕН» представлены Йон Андерс Грэнлунд (Швеция) и И.И. Леонович (Белоруссия).

Из 21 кандидатуры к присвоению ученого звания «Академический советник АЕН» представлены: В.И. Обыденников, В.Н. Харченко, В.В. Андронов, В.Н. Винокуров, Е.М. Чинченко (все доктора наук).

Особую торжественность общему собранию придали процедуры вручения медалей и дипломов АЕН РФ.

Вице-президент АЕН А.Г. Маленков вручил: медали им. П.Л. Капицы – Ю.Я. Дмитриеву и В.К. Антонову, медали им. Петра Великого – А.А. Пижурину, В.В. Амалицкому, М.Н. Симонову, В.К. Попову; медали «Автор научного открытия» – Н.А. Моисееву, А.К. Редькину, В.К. Курьянову, И.В. Воскобойникову, Н.И. Кожухову, Е.Г. Мозолева.

Дипломы действительных членов и членов-корреспондентов АЕН были вручены избраным 21 июня 1995 года. На с. 203 – 205 приведен полный список членов АЕН по Секции наук о лесе по состоянию на 4 октября 1995 года.

На общих собраниях Секции всегда заслушиваются научные доклады. Ранее уже выступили:

21 марта 1995 г.:

В.К. Антонов – Учение академика В.И. Вернадского и его взаимосвязь с лесными науками;

А.Н. Обливин – Новые принципы подготовки инженерных кадров и специалистов высшей квалификации (исследователей) в современных условиях;

М.В. Бирюков – Комплексное использование лесопромышленных и бытовых отходов в строительной индустрии.

15 мая 1995 г.:

В.К. Антонов – О проблемах развития лесного комплекса до 2010 года;

В.К. Попов – Проблемы лесного хозяйства Центрально-Черноземного региона;

И.М. Бартенев – Взаимоувязанные технологии и комплексы машин для лесосечных и лесовосстановительных работ – основа рационального лесоразведения;

Ю.П. Ефимов – Проблемы лесного семеноводства и пути их решения на генетико-селекционной основе.

21 июня 1995 г.:

Е.Г. Мозолевская – Проблемы экологии и защиты лесов России на современном этапе;

А.П. Петров – Права собственности на лесные ресурсы.

4 октября 1995 г. О.С. Габузов, О.А. Катаев, Н.А. Харченко сделали доклад на тему « Основные проблемы приумножения фауны и развития охотничьего хозяйства России ».

Все доклады отличались глубиной проникновения в проблемы, содержали много конкретных рекомендаций научного и практического характера.

Секция высказалась за необходимость разработки от имени АЕН предложений глобально-государственного масштаба для представления правительству России, Госдуме о судьбах лесного комплекса в условиях наступления рынка. Весь, пусть и непродолжительный, опыт деятельности Секции наук о лесе не оставляет сомнений, что такая работа ей по плечу. Надо энергичнее разворачивать исследования, внедрять их результаты.

**Распределение
членов Академии естественных наук
Секции наук о лесе
по региональным отделениям и организациям**

№	Наименование организаций	Всего членов АЕН	В том числе	
			действительных членов (академиков)	членов-корреспондентов
1. Северное региональное отделение				
1	Архангельский государственный технический университет	5	1	4
2	Архангельский институт леса и лесохимии Рослесхоза	2	1	1
3	АО Научдревпром - ЦНИИМОД	1	-	1
4	Петрозаводский государственный университет	1	-	1
5	Министерство экономики Республики Коми	1	-	1
Итого по отделению		10	2	8
2. Северо - Западное региональное отделение				
6	С. - Петербургская лесотехническая академия	21	12	9

Продолжение таблицы

№	Наименование организаций	Всего членов АЕН	В том числе	
			действительных членов (академиков)	членов-корреспондентов
7	С. - Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров	4	1	3
8	С. - Петербургский НИИ лесного хозяйства	1	-	1
9	АО "Новгородские лесопромышленники"	1	-	1
Итого по отделению		27	13	14

3. Центральное региональное отделение

10	Московский государственный университет леса, г. Мытищи	15	12	3
11	ВНИИЛМ, ЦОКБлесхозмаш, г. Пушкино	3	1	2
12	Секция наук о лесе АЕН	2	2	-
13	АО ЦНИИМЭ, г. Химки	3	1	2
14	АО НИПИЭИлеспром, г. Москва	1	1	-
15	ВПКТИлесмаш, г. Москва	1	1	-
16	ВИПКЛХ, г. Пушкино	1	1	-
17	Союз лесопромышленников России, г. Москва	1	1	-
18	Российская государственная лесопромышленная компания Рослеспром, г. Москва	1	-	1
19	Акционерный лесопромышленный банк "Леспромбанк", г. Москва	1	1	-
20	Центральная научно-исследовательская лаборатория охотничьего хозяйства, г. Москва	1	1	-
21	Институт химической физики РАН, пос. Черноголовка	1	-	-
22	Федеральная служба лесного хозяйства России, г. Москва	1	-	-
23	Центральный научно-исследовательский технологический институт (ЦНИТИ) оборонной промышленности, г. Москва	1	-	-
24	АО "Российская лесная биржа", г. Москва	1	-	-
25	Росгипролес, г. Москва	1	-	-
Итого по Москве и Московской обл.		35	22	13
26	Брянский технологический институт	1	-	-
27	Научное государственно-кооперативное объединение "Втордрев", г.Балабаново Калужской обл.	1	1	-
Итого по отделению		37	23	14

Продолжение таблицы

№	Наименование организаций	Всего членов АЕН	В том числе	
			действительных членов (академиков)	членов-корреспондентов
4. Центрально-Черноземное региональное отделение				
28	Воронежская государственная лесотехническая академия	7	5	2
29	НИИ лесной генетики и селекции Рослесхоза, г. Воронеж	1	-	1
30	НПО "Каменная степь"	1	-	1
31	Курский государственный медицинский институт	1	-	1
Итого по отделению		10	5	5
5. Волго-Вятское региональное отделение				
32	Марийский государственный технический университет	8	3	5
33	ЦНИИ "Буревестник", Нижний Новгород	1	-	1
34	Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия	1	-	1
35	Волго-Вятский НИИ водного лесотранспорта, г. Казань	1	-	1
Итого по отделению		11	3	8
6. Уральское региональное отделение				
36	Уральская государственная лесотехническая академия, г. Екатеринбург	7	4	3
37	Институт экологии растений и животных Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург	1	-	1
38	АО Свердловспром	1	-	1
39	Администрация Президента Республики Башкортостан, г. Уфа	1	-	1
Итого по отделению		10	4	6
7. Сибирское региональное отделение				
40	Красноярская государственная технологическая академия	8	3	5
41	Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, г. Красноярск	4	2	2
Итого по отделению		12	5	7
8. Северо-Кавказское региональное отделение				
42	АО Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт механизации и энергетики лесной промышленности, г. Краснодар	1	-	1
43	Кубанский аграрный университет, г. Краснодар	1	-	1
Итого по отделению		2	-	2
Всего		119	55	64

**Распределение
членов Секции наук о лесе АЕН
по научным направлениям (на 04.10.95)**

1. Научное направление 01 (Лесное хозяйство)

1. Верхунов Павел Максимович	Академик
2. Луганский Николай Алексеевич	»
3. Попов Владимир Ксенофонович	»
4. Редько Георгий Иванович	»
5. Харин Олег Александрович	»
6. Чибисов Генрих Андреевич	»
7. Шаталов Виктор Григорьевич	»
8. Валендик Эрик Николаевич	Член-корреспондент
9. Гусев Иван Иванович	»
10. Ефимов Юрий Петрович	»
11. Калининченко Николай Петрович	»
12. Константинов Виктор Кузьмич	»
13. Корепанов Анатолий Анатольевич	»
14. Матвеева Римма Никитична	»
15. Соколов Петр Алексеевич	»
16. Шиятов Степан Григорьевич	»
17. Шубин Валерий Александрович	»

2. Научное направление 02 (Лесозэксплуатация)

1. Алябьев Виктор Иванович	Академик
2. Дмитриев Юрий Яковлевич	»
3. Липман Давид Натанович	»
4. Обливин Александр Николаевич	»
5. Овчинников Михаил Михайлович	»
6. Пятякин Василий Иванович	»
7. Редькин Анатолий Константинович	»
8. Худоногов Виктор Нестерович	»
9. Большаков Борис Михайлович	Член-корреспондент
10. Казанцев Геннадий Миронович	»
11. Киреев Николай Дмитриевич	»
12. Козлов Адольф Васильевич	»
13. Корпачев Василий Петрович	»
14. Курьянов Виктор Кузьмич	»
15. Меньшиков Владимир Николаевич	»
16. Самойленко Валерий Григорьевич	»
17. Слуцкер Исаак Иосифович	»
18. Харитонов Виктор Яковлевич	»

3. Научное направление 03 (Деревообработка)

1. Бирюков Михаил Васильевич	Академик
2. Кириллов Алексей Николаевич	»
3. Онегин Владимир Иванович	»
4. Пижурин Андрей Абрамович	»
5. Санев Валентин Ильич	»
6. Симонов Михаил Никифорович	»
7. Ветшева Вера Федоровна	Член-корреспондент
8. Калитеевский Ростислав Евгеньевич	»

- | | |
|-----------------------------------|--------------------|
| 9. Огурцов Виктор Владимирович | Член-корреспондент |
| 10. Рыкунин Станислав Николаевич | » |
| 11. Стахийев Юрий Михайлович | » |
| 12. Турушев Валентин Гурьянович | » |
| 13. Якунин Николай Константинович | » |

4. Научное направление 04 (Целлюлоза, бумага, картон и лесохимические продукты)

- | | |
|------------------------------------|--------------------|
| 1. Азаров Василий Ильич | Академик |
| 2. Грунин Юрий Борисович | |
| 3. Зарубин Михаил Яковлевич | |
| 4. Киприанов Алексей Иванович | |
| 5. Репях Степан Михайлович | |
| 6. Старжинский Валентин Николаевич | |
| 7. Терентьев Отто Алексеевич | |
| 8. Харчевников Виталий Иванович | |
| 9. Агеев Аркадий Яковлевич | Член-корреспондент |
| 10. Алашкевич Юрий Давыдович | |
| 11. Вольф Игорь Викторович | |
| 12. Елкин Валентин Андреевич | |
| 13. Куров Виктор Сергеевич | |
| 14. Михайлов Альфа Иванович | |
| 15. Чижев Георгий Иванович | |
| 16. Чистоклетов Виктор Николаевич | |
| 17. Ягодин Владимир Иванович | |

5. Научное направление 05 (Недревесные продукты леса)

- | | |
|-------------------------------|--------------------|
| 1. Габузов Олег Семенович | Академик |
| 2. Черепнин Виктор Леонидович | » |
| 3. Федоров Павел Николаевич | Член-корреспондент |

6. Научное направление 06 (Экология и защита леса)

- | | |
|--------------------------------------|--------------------|
| 1. Алексеев Владислав Александрович | Академик |
| 2. Катаев Олег Александрович | » |
| 3. Мозолевская Екатерина Григорьевна | » |
| 4. Свиридов Владислав Владимирович | » |
| 5. Харченко Николай Алексеевич | » |
| 6. Щербаков Анатолий Сергеевич | » |
| 7. Беленков Дмитрий Андреевич | Член-корреспондент |
| 8. Мясников Альберт Дмитриевич | » |
| 9. Рымарь Валерий Трофимович | » |
| 10. Самошкин Егор Никитич | » |
| 11. Соловьев Виктор Александрович | » |
| 12. Таранков Владимир Иванович | » |
| 13. Харук Вячеслав Иванович | » |

7. Научное направление 07 (Экономика и лесное право)

- | | |
|----------------------------------|----------|
| 1. Антонов Валерий Кузьмич | Академик |
| 2. Кожухов Николай Иванович | » |
| 3. Коробов Павел Николаевич | » |
| 4. Леванов Вячеслав Ефимович | » |
| 5. Моисеев Николай Александрович | » |

6. Петров Анатолий Павлович	Академик
7. Ратанин Павел Ильич	»
8. Романов Евгений Самуилович	»
9. Иванов Леонид Борисович	Член-корреспондент
10. Исянбаев Масгар Насипович	»
11. Князева Галина Алексеевна	»
12. Летягин Владимир Иванович	»
13. Можасв Дмитрий Васильевич	»
14. Ощепков Геннадий Сергеевич	»
15. Тацюн Мирон Васильевич	»
16. Токмаков Владимир Николаевич	»
17. Чупров Николай Прокопьевич	»

8. Научное направление 08 (Лесное машиностроение)

1. Александров Валентин Александрович	Академик
2. Амалицкий Виктор Васильевич	»
3. Анисимов Георгий Михайлович	»
4. Бартенев Иван Михайлович	»
5. Воскобойников Игорь Васильевич	»
6. Немцов Виктор Петрович	»
7. Полетайкин Владимир Федорович	»
8. Балихин Владимир Васильевич	Член-корреспондент
9. Киркин Станислав Федорович	»
10. Пикушев Анатолий Никитович	»
11. Питухин Александр Васильевич	»
12. Прокофьев Геннадий Федорович	»
13. Прохоров Леонид Николаевич	»
14. Санников Александр Александрович	»
15. Худков Николай Николаевич	»

9. Научное направление 09 (Информатика)

1. Бурдин Николай Алексеевич	Академик
2. Часовских Виктор Петрович	»
3. Леонов Лев Васильевич	Член-корреспондент
4. Фергин Вячеслав Рудольфович	»

10. Научное направление 10 (Ландшафтная архитектура и садово-парковое строительство)

1. Теодоронский Владимир Сергеевич	Академик
2. Хромов Юрий Борисович	Член-корреспондент

Е.С. Романов

Архангельский государственный
технический университет

ПОСТОЯННЫЙ ТУРИЗМ В ЗАПОВЕДНЫХ ЗОНАХ, 13-18 ОКТЯБРЯ 1996 г.

Европейский обучающий семинар для менеджеров и переводчиков

Темой Европейского семинара 1996 г. в Лузхил Холл, центр Национального парка, Англия, является «Постоянный туризм в заповедных зонах».

За последние два года на этом семинаре побывали более 50 человек из 21 страны, включая Латвию, Венгрию, Чехию, Словению, Польшу и Болгарию.

Курс предназначен для того, чтобы помочь участникам развивать свое понимание постоянного туризма и идеи, связанные с ним, и начать работать в направлении развития плана действий для их родных мест.

Структура семинара включает 15 основных направлений развития постоянного туризма, взятых из отчета Федерации природы и национальных парков Европы «Любя их до смерти?».

Семинары проводятся по нескольким темам отчета, включая работу на основе партнерства, оценку воздействия окружающей среды, возможности реализации, маркетинг и управление движением транспорта.

Согласно оценке семинара, почти для всех участников содержание курса может оказаться полезным в их работе. Очевидно, что сочетание теории с практическими занятиями на местности, рекреационные и культурные мероприятия были как стоящими, так и приятными.

Европейский семинар 1996 г. «Постоянный туризм в заповедных зонах» состоится 13-18 октября 1996 г. Для получения более детальной информации обращайтесь к Питеру Таунсенду, директору, центр Национального парка, Лузхил Холл, Каслтон, Дербишир S30 2WB. Тел: +44 - 1433 - 620373. Факс: +44 - 1433 - 620346.

SUSTAINABLE TOURISM IN PROTECTED AREAS
13TH - 18TH OCTOBER 1996

A European Training Seminar For Managers, Rangers and Interpreters

The theme of the 1996 European Seminar at Losehill Hall, the Peak National Park Centre, England, is «Sustainable Tourism in Protected Areas».

Over the last two years 51 people have attended this seminar from 21 different countries, including Latvia, Hungary, Czech, Slovenia, Poland and Bulgaria.

The course is designed to help participants develop their understanding of, and ideas about, sustainable tourism, and to begin to work towards the development of an action plan for their home area.

The seminar is structured around the fifteen guidelines for developing a sustainable tourism action plan, taken from the Federation of Nature and National Parks of Europe report «Loving them to Death?».

Workshops are run on several of the reports themes including working in partnership, environmental impact assessment, carrying capacities, marketing and traffic management.

Seminar evaluations have indicated that nearly all the participants have felt that the course content would be useful in their jobs. It is apparent that the integration of theory with case study site visits, recreational activities and social events (*for example a 'potlatch' meal where people bring traditional food and drink from their home country*) has been a worthwhile and enjoyable experience.

The 1996 European Rangers Seminar, «Sustainable Tourism in Protected Areas», will run from 13 - 18 October 1996. For further details write to Peter Townsend, Director, Peak National Park Centre, Losehill Hall, Castleton, Derbyshire S30 2WB. Tel: +44 - 1433 - 620373 Fax: +44 - 1433 - 620346.

АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК ДЛЯ ЕВРОПЕЙЦЕВ, 3 - 10 АВГУСТА 1996

Языковой курс

Курс английского языка для специалистов, работающих в заповедниках в сотрудничестве с английской и немецкой секцией Федерации природы и национальных парков Европы (FNNPE), учебным центром Лузхил Холл и Северной немецкой академией по охране природы (NNA).

Пан-европейский характер заповедников требует общего языка для понимания. Английский – наиболее распространенный язык в публикациях или на встречах по проблемам заповедных земель. Соответствующей лексике не учат ни в школе, ни в университетах. Данный курс специального английского предлагает специалистам по заповедникам из Европы лексический словарь по центральным моментам, представляющим особый интерес в области заповедников: охрана природы, менеджмент пейзажей, образование в области охраны окружающей среды, туризм, общественные отношения. Обучение языку будет происходить как в аудиториях, так и вне.

Участники

Все, кто хочет либо должен совершенствовать свой английский в области заповедных зон.

Дата/ место

3 - 10 августа 1996 г. / Лузхил Холл

Директор курса

Питер Таунсенд, директор, Лузхил Холл
Иохан Шрайнер, NNA

Стоимость

485 фунтов стерлингов, включая полный пансион и все языковое обучение, полевые занятия, экскурсии.

Язык

Курс будет проводиться на английском. Поэтому рекомендуется знание английского языка.

ENGLISH FOR EUROPEANS 3TH - 10TH AUGUST 1996

Language course

Specialist English for protected areas' staff in co-operation with the English and German Section of the Federation of Nature and National Parks of Europe (FNNPE), Losehill Hall Study Centre and the North German Nature Conservation Academy (NNA).

The pan-European character of protected areas needs a joint language of understanding. English is the most often used language for publications or meetings in the field of protected areas. The corresponding vocabulary is neither taught in schools nor universities. This Specialist English course will provide protected areas' staff from Europe with a vocabulary of central points of interest in the field of protected areas, e. g. nature conservation, landscape management, environmental education, tourism, public relations. Language training will be both indoors and outside.

Participants

All who want to or must improve their English language knowledge concerning protected areas.

Dates / place

3 - 10 August 1996 / Losehill Hall

Course directors

Peter Townsend, Director, Losehill Hall
Johann Schreiner, NNA

Cost

485 pound sterling inclusive of full board and all language training, field visits and excursions.

Language

The course will be conducted in English. Previous knowledge of English is therefore recommended.

ПРОГРАММА КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ В ДЕЙСТВИИ

Государственная научно-техническая программа «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья» была создана в 1992 г. и, несмотря на недостаточное и несвоевременное финансирование, выполняется за счет высокого профессионализма ученых отрасли.

В 1994 г. в рамках Программы подготовлены к внедрению 57 разработок, в том числе: система машин для рубок промежуточного пользования на базе колесного трактора (АО ЦНИИМЭ); набор оборудования для получения высококачественной пилопродукции из низкокачественного сырья (НПО Научдревпром); технология отделки и обработки древесины триболопрокатом (МГУЛ); технология получения сульфатной беленой листовенной целлюлозы пониженной сорности с использованием лесохимических добавок (СПБЛТА); технология отбелки целлюлозы для химпереработки, основанная на применении электрохимически синтезированных растворов пероксида водорода (АО СибНИИ ЦБП); новый неразрушающий метод оценки качества целлюлозных полуфабрикатов (СПБГТУРП); приборы для измерения концентрации бумажной массы и влажности бумажного полотна (СПБГТУРП); опытный образец прибора для оценки межслоевой прочности целлюлозно-картонных материалов неразрушающим способом (СПБГТУРП); система технического диагностирования на варочных установках непрерывного и периодического действия (АО ВНИИБ); технология производства нового органоминерального удобрения, повышающего урожайность сельскохозяйственных культур на 15 ... 20 % (Сыктывкарский ГУ); технология производства новых поверхностно-активных добавок лигноПАВ на основе лигносульфонатов, внедрение которой на Котласском ЦБК позволит на 60 % снизить экологическую нагрузку на реках Вычегда и Северная Двина (ИЭПС УрО РАН). Завершены разработки целого ряда лекарственных препаратов, провитаминных концентратов на основе биологически активных веществ древесной зелени (СПБЛТА).

Научные достижения ученых, работающих в рамках Программы, были представлены на международных конференциях и симпозиумах «ЛЕСДРЕВМАШ-94» (Москва, Россия), ПАП-ФОР-94 (С.-Петербург, Россия), «Целлюкон-94» (Бангор, Великобритания), «Химия олиго- и полисахаридов» (Франция), на IV сессии Международного Совета ЮНЕСКО по химии растительных ресурсов в 1994 г.

Традиционно результаты выполнения научных исследований, проводимых по семи направлениям Программы, публикуются в «Известиях высших учебных заведений. Лесном журнале». Большинство публикаций представляемого очередного специализированного

номера «Лесного журнала» посвящены работам, представляющим следующие направления: третье – «Химическая технология волокнистых полуфабрикатов» (А.Я. Агеев, А.В. Бывшев, Г.Ф. Прокшин, А.Н. Заказов, В.А. Бабкин, В.И. Комаров, К.Г. Боголицын); четвертое – «Разработка новых технологических процессов производства бумаги и целлюлозных композиционных материалов» (О.А. Терентьев, В.С. Куров); пятое – «Новые технологии лесохимических продуктов и биологически активных веществ растительного сырья» (Е.В. Петрова, С.Н. Васильев, З.И. Лебедева, В.Н. Рачинская, Н.И. Афанасьев, Е.Н. Коробова, С.Б. Селянина, Е.В. Школьников); шестое – «Технология очистки сточных вод и газовых выбросов лесопромышленных предприятий» (А.Н. Николаев); седьмое – «Принципиально новые, экологически безопасные технологии получения целлюлозы и полуфабрикатов высокого выхода» (Р.З. Пен, А.Н. Заказов, В.А. Бабкин, К.Г. Боголицын)

Редколлегия «Лесного журнала» благодарит всех авторов за представленные материалы научных исследований и выражает надежду на дальнейшее плодотворное сотрудничество.

Редколлегия

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ И ЧИТАТЕЛЕЙ!

В 1997 г. планируются специальные выпуски «Лесного журнала», посвященные результатам научно-исследовательских работ, выполненных по тематикам Государственных научно-технических программ Российской Федерации «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья» и «Российский лес».

В них предполагается опубликовать обзорные статьи, а также статьи по материалам отдельных исследований.

Статьи по данным программам просим направлять в редакцию по адресу: 163007, г. Архангельск, 7, наб. Северной Двины, 17, АГТУ, редакция «Лесного журнала».

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ!

Начиная с 1996 г., в целях ускорения публикации статей текст необходимо представлять на дискете 3,5 или 5,25 дюйма (в дополнение к машинописному оригиналу).

Для компьютерной верстки журнала используются IBM PC совместимые компьютеры и программы, работающие в среде Windows. Для компьютерного набора статей предпочтительно применение текстовых процессоров Word for Windows, а также Word Perfect, Lexicon, работающих в операционной среде MS-DOS.

Для рисунков и фотографий представляются графические файлы в форматах BMP, PCX, TIF (разрешение 300 - 600 точек/дюйм).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

1-2

ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ

*КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
И ВОСПРОИЗВОДСТВО ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ*

*INTEGRATED UTILIZATION
AND REPRODUCTION OF WOOD RAW MATERIALS*

1996