



Рис. 3. Влияние содержания наполнителя на физико-механические свойства бумаги-основы: 1 — толщина (максимальное значение 120 мкм); 2 — разрывная длина (максимальное значение 5250 м); 3 — динамический модуль сдвига (максимальное значение 980 МПа); 4 — сопротивление излому (максимальное значение 105 дв. п)

исчезновении в структуре бумаги-основы промежуточного слоя на границе между целлюлозным субстратом и поверхностным электропроводным покрытием. Это также подтверждается явно выраженной тенденцией к увеличению эффективной толщины бумаги-основы по мере возрастания содержания наполнителя в полиэлектролитном покрытии.

Подобные представления об особенностях структуры наполненных полиэлектролитных покрытий хорошо согласуются с отмеченным выше влиянием наполнителя на их электропроводные свойства.

В целом введение в состав полиэлектропроводного покрытия мелкодисперсных наполнителей с гидрофилизованной поверхностью — эффективный метод регулирования структуры и свойств электропроводной бумаги — основы электрографической бумаги.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. С. 1038920 СССР, G0365/14, D21H5/00. Состав барьерного электропроводного покрытия электрографической бумаги / А. В. Морев, В. А. Смирнов, Р. А. Евлахова и др. (СССР). — № 3447109/28-12; Заявлено 03.06.82; Опубл. 30.08.83, Бюл. № 32 // Открытия. Изобретения. — 1983. — № 32. — С. 188. [2]. А. С. 1172973 СССР D21H1/22, 21D3/00. Способ приготовления состава для поверхностной обработки бумаги и картона / А. А. Чуйко, А. В. Морев, А. С. Головков и др. (СССР). — № 3761977/29; Заявлено 29.06.84; Опубл. 15.08.85, Бюл. № 30 // Открытия. Изобретения. — 1985. — № 30. — С. 110. [3]. Зубов П. И., Сухарева А. А. Структура и свойства полимерных покрытий. — М.: Химия, 1982. — 256 с. [4]. Пигменты для мелования бумаги: Монография № 7 технической ассоциации целлюлозно-бумажной промышленности США / Тарри. — М.: Л.: Гослесбумиздат, 1959. — 250 с.

Поступила 23 ноября 1987 г.

УДК 630*813.13

СУЛЬФИТНО-ФОСФОРНОКИСЛАЯ ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Р. Е. СМОРНОВ, Ю. Г. БУТҚО, С. А. ВАКУЛЕНКО,
В. С. РОЖНЕНКО, С. В. СОЛОДОВА

Ленинградский технологический институт

В производстве сульфитной целлюлозы большой интерес представляют ступенчатые способы варки. Они привлекают прежде всего большой гибкостью, возможностью целенаправленно влиять на процесс варки. Изменяя соответствующим образом параметры ступеней, можно получить полуфабрикат с требуемыми свойствами [1].

С точки зрения повышения выхода целлюлозы из древесины и улучшения качества полуфабриката, наибольшее внимание привлекают двухступенчатые варки с понижающимися значениями pH растворов по ступеням. Повышение выхода целлюлозы при таких варках происходит за счет углеводной части древесины, благодаря чему последующие стадии обработки целлюлоза проходит по обычным, имеющимся на предприятиях схемам. Высокая эффективность двухступенчатой варки доказана продолжительной работой зарубежных предприятий, а также опытом Слокского целлюлозно-бумажного завода, применяющего в течение нескольких лет бисульфит-сульфитный способ [2]. Однако этот вариант двухступенчатой варки имеет существенный недостаток — загрязнение воздуха сернистым газом SO_2 , поскольку вторую ступень проводят в кислой среде при добавлении в котел водного раствора SO_2 .

В целях совершенствования двухступенчатой варки, исключения загрязнения атмосферы сернистым газом на второй ступени варки вместо водного раствора SO_2 нами впервые применена ортофосфорная кислота. Выбор этот обусловлен тем, что ортофосфаты используют на сульфит-целлюлозных предприятиях в качестве питательных солей при переработке отработанного сульфитного щелока на кормовые дрожжи.

Сульфитно-фосфорнокислые варки осуществляли в автоклавах (емкостью 1,5 л), помещаемых в масляную баню, снабженную регулируемым электрообогревом. Первая сульфитирующая ступень обработки была для всех варок одинаковой и включала обработку навесок еловой щепы раствором, содержащим 3 % SO_2 и имевшим pH 6,0. Обработку проводили при 160 °С в течение 2 ч. Получившиеся твердые остатки доваривали в различных условиях. Во второй ступени варки исследовали концентрацию применяемой ортофосфорной кислоты, температуру и продолжительность обработки.

После варки определяли выход целлюлозы из древесины, количество неперевара, показатели механической прочности целлюлозы, ее белизну. Отработанный щелок анализировали на содержание редуцирующих веществ (РВ), количество сухих и органических веществ, плотность.

Для установления количественных зависимостей изучаемых показателей целлюлозы и щелока от параметров второй ступени варки использовали математические методы планирования эксперимента. Варки проводили в соответствии с планом факторного эксперимента 2³.

Уровни факторов и интервалы варьирования переменных представлены в таблице.

Фактор	Уровень факторов			Шаг варьирования
	+ 1	0	- 1	
Концентрация ортофосфорной кислоты X_1 , %	2	1,5	1	0,5
Продолжительность стоянки на конечной температуре X_2 , ч	2	1,5	1	0,5
Конечная температура X_3 , °С	150	145	140	5,0

После соответствующей математической обработки результатов [3] были получены следующие адекватные уравнения регрессии:

$$E_B = 58,0700 - 0,4750x_1 - 1,2003x_2 - 2,5220x_3 - 0,2750x_1x_2 + 0,2750x_2x_3 - 0,2730x_1x_2x_3; \quad (1)$$

$$E_H = 2,8813 - 0,1187x_1 - 0,3688x_2 - 0,4680x_3 - 0,5562x_1x_2x_3; \quad (2)$$

$$E_K = 17,5520 - 0,7510x_1 - 2,5720x_2 - 4,3218x_3 + 0,1250x_1x_2x_3; \quad (3)$$

$$E_6 = 67,3100 + 0,3125x_1 + 0,8125x_2 + 0,3125x_1x_3 + \\ + 0,4375x_2x_3; \quad (4)$$

$$E_{\text{н}} = 0,3725 - 0,0425x_2 - 0,0795x_3 - 0,0181x_1x_3 + \\ + 0,0295x_2x_3 - 0,0170x_1x_2x_3; \quad (5)$$

$$E_{\text{д}} = 8,0700 - 0,1740x_1 - 0,9820x_2 - 1,0520x_3 + \\ + 0,1200x_1x_2 + 0,6530x_2x_3 - 0,1200x_1x_2x_3; \quad (6)$$

$$E_{\text{и}} = 1,8430 - 0,4050x_2 - 0,1840x_3; \quad (7)$$

$$E_{\text{р}} = 69,8200 + 2,1200x_1 + 4,1200x_2 + 9,1200x_3 + \\ + 1,2500x_1x_2 - 0,8750x_1x_3 - 2,5200x_2x_3 + \\ + 0,6250x_1x_2x_3; \quad (8)$$

$$E_{\text{ощ}} = 78,5350 + 0,5612x_1 + 0,7725x_2 + \\ + 2,7312x_3 + 0,1812x_2x_3; \quad (9)$$

$$E_{\text{сщ}} = 21,0812 + 0,3412x_1 + 0,9262x_2 + 3,0662x_3 + \\ + 0,3087x_1x_3 + 1,0612x_2x_3 + 0,1787x_1x_2x_3; \quad (10)$$

$$E_{\text{рщ}} = 1,8223 + 0,1175x_1 + 0,2950x_2 + 0,3750x_3 + \\ + 0,3100x_1x_3 + 0,1900x_1x_2 + 0,2025x_2x_3 + \\ + 0,2075x_1x_2x_3; \quad (11)$$

$$E_{\text{рп}} = 1,1188 + 0,1819x_1 + 0,3183x_2 + 0,4122x_3 + \\ + 0,1988x_2x_3 + 0,1804x_1x_2x_3; \quad (12)$$

где $E_{\text{в}}$ — выход целлюлозы из древесины, %;
 $E_{\text{н}}$ — количество непровара, %;
 $E_{\text{к}}$ — степень провара целлюлозы, ед. Каппа;
 E_6 — белизна целлюлозы, %;
 $E_{\text{п}}$ — сопротивление продавливанию, МПа;
 $E_{\text{д}}$ — разрывная длина, км;
 $E_{\text{и}}$ — сопротивление излому, тыс. дв. перегибов;
 $E_{\text{р}}$ — сопротивление раздиранию, сН;
 $E_{\text{ощ}}$ — содержание органических веществ в сухом остатке щелока, %;
 $E_{\text{сщ}}$ — содержание сухих веществ в щелоке, %;
 $E_{\text{рщ}}$ — содержание РВ в щелоке, %;
 $E_{\text{пщ}}$ — плотность щелока, г/см³;

$$x_1 = \frac{X_1 - 1,5}{0,5}; \quad x_2 = \frac{X_2 - 1,5}{0,5}; \quad x_3 = \frac{X_3 - 145}{5}.$$

Полученные количественные зависимости отражают влияние основных факторов второй ступени двухступенчатой варки еловой древесины на основные показатели целлюлозы и щелока.

Знаки коэффициентов регрессии показывают характер влияния факторов, а их величины — количественную меру этого влияния.

Так, в уравнении (1) знак «минус» перед коэффициентами линейных членов x_1 , x_2 , x_3 свидетельствует о том, что уменьшение этих факторов ведет к увеличению выхода целлюлозы. Особенно сильное влияние на этот показатель оказывают конечная температура варки x_3 и

продолжительность стоянки на конечной температуре x_2 . По эффективности эти факторы в два раза превосходят концентрацию ортофосфорной кислоты x_1 .

Как видно из уравнения (3), очень сильно ускоряет варку конечная температура. Аналогичное по характеру, но значительно меньшее по величине действие на изменение степени делигнификации целлюлозы оказывают продолжительность стоянки на конечной температуре и концентрация ортофосфорной кислоты.

Определенный интерес вызывает также рассмотрение полученных математических зависимостей изменения показателей механической прочности при варьировании факторами варки (уравнения (5)—(7)).

Очевидно, переменные x_1 , x_2 , x_3 отрицательно влияют на разрывную длину и наиболее сильно — конечная температура варки x_3 . Примерно такое же влияние оказывают факторы варки и на сопротивление излому и продавливанию. Очень слабое действие на изменение сопротивления излому и продавливанию оказывает концентрация ортофосфорной кислоты (коэффициент при x_1 в соответствующих уравнениях оказался незначительным); однако ее влияние проявляется во взаимодействии с другими переменными.

Иные зависимости обнаружены при анализе уравнений (4) и (8), описывающих характер изменения степени белизны и сопротивления раздиранию целлюлозы. Эти показатели возрастают как с повышением концентрации ортофосфорной кислоты, так и с увеличением конечной температуры и продолжительности стоянки на конечной температуре. Различное влияние изучаемых факторов варки на показатели механической прочности целлюлозы можно объяснить разным выходом из древесины, связанным с различным содержанием гемицеллюлоз в целлюлозах [4].

О влиянии изучаемых факторов варки на показатели щелока можно сказать следующее. Во всех уравнениях (9)—(12) знак «плюс» перед коэффициентами линейных членов x_1 , x_2 , x_3 свидетельствует о том, что увеличение этих факторов ведет к повышению всех показателей щелока: РВ, органических и сухих веществ, плотности. Особенно заметное влияние на эти показатели щелока оказывает конечная температура варки.

Поиск оптимальных условий варки проводили на ЭВМ ЕС-1020 методом варьирования всех комбинаций независимых переменных.

Была поставлена задача — определить параметры второй ступени варки, обеспечивающие максимальные значения выхода белимой целлюлозы из древесины и разрывной длины при степени провара целлюлозы 25 ед. числа Каппа. В изучаемой области изменения переменных второй ступени были найдены следующие параметры: концентрация ортофосфорной кислоты — 1,05 %; конечная температура варки — 140 °С; продолжительность стоянки на конечной температуре — 1 ч. 50 мин. Общий выход целлюлозы из древесины составил 58,4 %, разрывная длина 9,9 км.

Таким образом, нами показана принципиальная возможность замены во второй ступени двухступенчатой варки SO_2 на ортофосфорную кислоту, что позволяет резко уменьшить и даже исключить выбросы сернистого газа при варке целлюлозы. Из исследованных с помощью метода факторного планирования эксперимента переменных второй ступени варки наиболее сильное влияние оказывает температура варки, далее в порядке убывания идут продолжительность стоянки на конечной температуре и концентрация ортофосфорной кислоты. Последнее обстоятельство имеет важное значение, поскольку показывает возможность дальнейшего снижения концентрации применяемой для варки ортофосфорной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Бутко Ю. Г., Макушин Е. М. Ступенчатые варки целлюлозы.— М.: ВНИПИЭИлеспром, 1968.— 57 с. [2]. Двухступенчатая сульфитная варка целлюлозы / Ю. Н. Ефремов, С. А. Пузырев, Р. Е. Смирнов и др. // Бум. пром-сть.— 1988.— № 2.— С. 6—7. [3]. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов.— М.: Наука, 1965. [4]. Смирнов Р. Е., Элиашберг М. Г. Влияние условий первой ступени двухступенчатой варки на выход и качество целлюлозы // Реф. информ.— 1973.— № 9.— С. 10—11.— (ВНИПИЭИлеспром, Целлюлоза, бумага и картон).

Поступила 21 сентября 1989 г.

УДК 547.992.3

О СОЛЬВАТАЦИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. В. НЕКРАСОВ, А. В. ФЕСЕНКО, О. М. СОКОЛОВ

Архангельский лесотехнический институт

Взаимодействие растворенного вещества с растворителем тесно связано с явлением сольватации [2]. Силы взаимодействия между веществом и растворителем подразделяют на более слабые — вандерваальсовские — и более сильные, обусловленные водородными связями. Различают два вида физической сольватации: близко- и дальнедействия. В растворах высокомолекулярных соединений (ВМС) могут одновременно наблюдаться процессы сольватации и ассоциации растворенных макромолекул ВМС. Исследования растворов сульфатного лигнина в органических растворителях показали [3—5], что степень сольватации лигнина существенным образом зависит от природы растворителя, концентрации раствора и его температуры.

В настоящей работе поставлена цель: исследовать степень сольватации лигносульфонатов в водных растворах.

В качестве объекта изучения выбраны лигносульфонаты технические (ЛСТ) Архангельского ЦБК, соответствующие ОСТ 13-183—83.

Физико-химические показатели ЛСТ:

Массовая доля сухих веществ, %	50,6
Массовая доля золы к массе сухих веществ, %	16,0
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1 234
Содержание метоксильных групп, %	8,27
Содержание кислых групп, мг·экв/г	3,15
Среднемассовая молекулярная масса, \overline{M}_w	48 400
Среднечисловая молекулярная масса, \overline{M}_n	9 700
Степень полидисперсности, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$	4,99
Характеристическая вязкость, 100 мл/г	0,05

Массовую долю сухих веществ и золы, плотность определяли по методикам [6], содержание метоксильных и кислых групп — по методикам [1], средние молекулярные массы ЛСТ и степень полидисперсности — методом гель-фильтрации [7, 8].

Степень сольватации макромолекулами ЛСТ молекул растворителя рассчитывали по методике, описанной в работах [2—5], согласно уравнению:

$$h = \left(1 - \frac{\beta_s}{\beta_s^0}\right) \frac{w_1}{w_2}, \quad (1)$$

где β_s^0 и β_s — адиабатические сжимаемости растворителя и раствора;

W_1 и W_2 — массовая доля растворителя и растворенного ЛСТ;

h — степень сольватации, количество воды, сольватированной единицей массы растворенного ЛСТ.

Адиабатическая сжимаемость может быть подсчитана из соотношения

$$\beta_s = U^{-2} \rho^{-1}. \quad (2)$$