

ным содержанием сульфит-ионов протекают аналогичные реакции, а их соотношение сильно зависит от рН и температуры. Доля реакции (7) падает с ростом рН и слабо зависит от содержания СН в препарате ДН. При рН 6 и 7 она растет с увеличением температуры. Доля суммы реакций (8) и (8а) слабо зависит от содержания СН в препарате ДН и является преобладающей в нейтральных растворах, но достаточно велика (не менее 25 %) и в слабокислой среде. Вклад суммы реакций (9) и (9а) в процессы при отбелке ТММ достаточно велик (около 40 %) в нейтральной среде при комнатной температуре, но быстро уменьшается при снижении рН. Повышение температуры также приводит к снижению доли этих реакций.

Для обнаружения в отбельных растворах полиитионат-ионов использован метод тонкослойной хроматографии [3]. Практически во всех случаях в растворах обнаружены следы тритионат-ионов. Более высокомолекулярных полиитионатов, легко взаимодействующих с сульфит-ионами, не обнаружено. Ранее было отмечено [3], что в отбельных растворах ДН без добавки СН возникают ионы $S_4O_6^{2-}$, особенно при повышенной температуре.

По результатам данного исследования можно дать следующие рекомендации. Необходимо проводить анализ препарата ДН на содержание основного вещества и учитывать это при расчете расхода ДН на отбелку, компенсируя его падение увеличением расхода препарата. Повышение содержания СН в отбельном растворе при этом не будет оказывать негативного воздействия на качество отбелки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Дьяченко Ю. И., Габриелян А. Р., Туманова Т. А. Изучение и оптимизация процесса отбелки рафинерной древесной массы дитионитом натрия // Химия древесины.— 1991.— № 6.— С. 17—24. [2]. Исследование процесса отбелки термомеханической массы растворами дитионита натрия / А. Р. Габриелян, Т. А. Туманова, С. С. Пузырев, Ю. И. Дьяченко // Химия древесины.— 1991.— № 5.— С. 16—25. [3]. Отбелка рафинерной массы деаэрированным водным раствором дитионита натрия / Т. А. Туманова, А. Р. Габриелян, Ю. И. Дьяченко, В. А. Часовенная // Лесн. журн.— № 5.— 1991.— С. 90—96.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Пен Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства.— Красноярск: Изд-во Красноярск. ун-та, 1982.— 192 с. [5]. Программное обеспечение ЭВМ / Ин-т математики АН БССР.— Минск, 1983.— Вып. 44, ч. 1.— 148 с. [6]. Garner A. Sources of thiosulfate in paper-machine white water. Part II. Thiosulfate formation during sodium hydrosulphite brightening // J. Pulp and Paper Science.— 1984.— Vol. 10, N 3.— P. 51—57. [7]. TAPPI Monograph Series. No. 27. The bleaching of pulp. 2nd ed. / Edited by W. H. Rapson.— New York: Tech. Assocn. of the Pulp and Paper Ind., 1963.— 416 P.

Поступила 17 декабря 1991 г.

УДК 541.183:628.515

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ СОРБЕНТОВ СТИРОЛА И АЦЕТОНА

Л. И. БЕЛЬЧИНСКАЯ, В. В. САУШКИН, Б. Ф. МАЛИКОВ

Воронежский лесотехнический институт

Одной из насущных проблем многих отраслей промышленности, в том числе мебельной, является поиск эффективных способов удаления из воздушной среды производственных помещений при работе с полиэфирными лаками ацетона и стирола, показатели ПДК на которых составляют соответственно 200 и 5 мг/м³.

Ранее нами [1, 2] предложено введение глинистых сорбентов, искусственного кремнезема и его модификации в полиэфирный лак ПЭ-265 для снижения выделения из него летучих компонентов (стирол, ацетон).

Цель данной работы — изучить адсорбцию — десорбцию индивидуальных летучих компонентов лака ПЭ-265 на шести природных сорбентах: бентоните, каолините, палыгорските, монтмориллоните Успенского и Воронежского месторождений (со слоистой и слоисто-ленточной структурой), клиноптилолите (с жесткой каркасной структурой), а также на двух синтетических сорбентах, аэросиле (искусственном кремнеземе) и бутосиле (его модификации).

Методом классической гравиметрии при температуре 298 К определены изотермы адсорбции — десорбции ацетона и стирола. Во всей области исследованных давлений паров адсорбата (до $P/P_s \sim 0,8$; P — давление газовой фазы адсорбата над адсорбентом; P_s — давление насыщенных паров адсорбата при данной температуре) изотермы адсорбции и десорбции ацетона на каолините, аэросиле, бутосиле и стирола на бентоните, аэросиле и бутосиле совпадают. На рис. 1, а в качестве примера показан график зависимости $a = f(P/P_s)$ для ацетона на аэросиле (a — отношение количества адсорбата на адсорбенте к массе адсорбента).

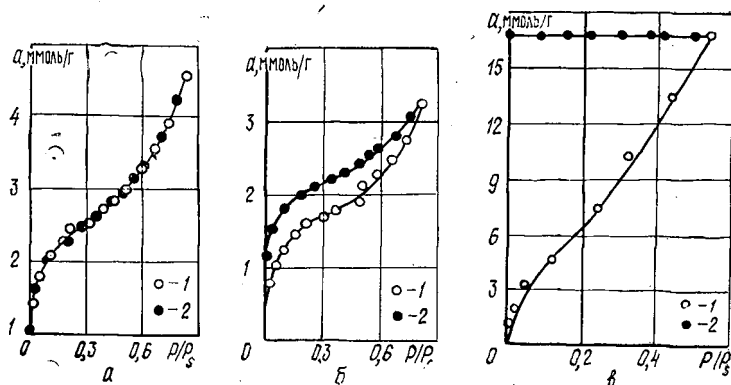


Рис. 1. Изотермы адсорбции — десорбции ацетона на аэросиле (а) и палыгорските (б), стирола на палыгорските (в): 1 — адсорбция; 2 — десорбция

Для остальных изученных систем десорбционная ветвь изотермы располагается значительно выше адсорбционной. Подтверждением этого может служить график, представленный на рис. 1, б.

Весьма своеобразен вид изотерм стирола на каолините, клиноптилолите, монтмориллоните и палыгорските. У данных адсорбционных систем наблюдается большая площадь петли адсорбционного гистерезиса. На рис. 1, в в качестве наиболее характерного примера показана изотерма адсорбции — десорбции стирола на палыгорските.

Все изученные системы характеризуются определенной необратимостью сорбции: после полного удаления газовой фазы на адсорбенте остается некоторое количество адсорбата a_n . В расчете на 1 г адсорбента эта величина для ацетона лежит в пределах от 0,177 ммоль (каолинит) до 1,185 ммоль (палыгорскит). Наибольшее количество недесорбированного ацетона отмечено для палыгорскита, монтмориллолитов и аэросила (см. табл.).

Разделив a_n на максимально достигнутую в эксперименте величину адсорбции, получаем долю адсорбата, необратимо связываемого адсор-

Характеристика адсорбции — десорбции ацетона (числитель) и стирола (знаменатель) на природных и искусственных сорбентах

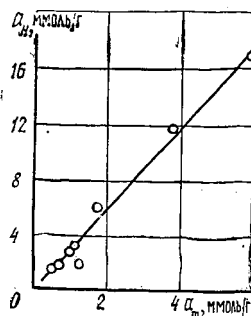
Показатель	Каолинит	Бентонит	Палыгорскит	Клиноптилолит	Монтмориллонит		Аэросил	Бутосил	Исходный лак
					Успенские месторождения	Ворожежское месторождение			
Максимальная адсорбция, ммоль/г	$\frac{0,520}{1,780}$	$\frac{2,737}{0,410}$	$\frac{3,266}{16,858}$	$\frac{1,336}{1,995}$	$\frac{2,330}{11,391}$	$\frac{2,338}{5,012}$	$\frac{4,562}{1,470}$	$\frac{1,534}{0,520}$	—
Необратимость сорбции, ммоль/г	$\frac{0,177}{1,636}$	$\frac{0,472}{0,150}$	$\frac{1,185}{16,810}$	$\frac{0,650}{1,731}$	$\frac{0,884}{11,250}$	$\frac{0,994}{4,980}$	$\frac{0,994}{0,426}$	$\frac{0,383}{0,213}$	—
Доля необратимости	$\frac{0,340}{0,916}$	$\frac{0,172}{0,366}$	$\frac{0,367}{0,997}$	$\frac{0,486}{0,810}$	$\frac{0,379}{0,988}$	$\frac{0,425}{0,994}$	$\frac{0,219}{0,290}$	$\frac{0,250}{0,410}$	—
Емкость БЭТ-монослоя, ммоль/г	$\frac{0,23}{0,85}$	$\frac{1,03}{0,21}$	$\frac{1,30}{8,30}$	$\frac{0,60}{0,98}$	$\frac{1,16}{5,70}$	$\frac{1,32}{2,32}$	$\frac{1,96}{1,01}$	$\frac{0,59}{0,31}$	—
Массовая доля сухого остатка, %	—	—	98,2	97,2	—	95,2	99,6	96,4	92,0
Процент летучих компонентов: в лаке	—	—	4,5	3,9	—	2,7	12,1	3,2	14
в адсорбционной фазе	—	—	28	24	—	17	76	20	—

бентом γ_n (долю необратимости). Максимальные значения γ_n наблюдаются для ацетона на клиноптилолите, монтмориллоните и палыгорските, а для стирола — на каолините, палыгорските, клиноптилолите и монтмориллонитах.

По адсорбционной ветви изотерм рассчитаны емкости БЭТ-монослоя a_m . Отчетливая и устойчивая пропорциональность величин a_m и a_n указывает на поверхностный характер хемосорбции ацетона и стирола (рис. 2) на исследованных адсорбентах.

Установлено [4], что на поверхности изученных природных наполнителей имеются активные центры в виде валентноненасыщенных ионов

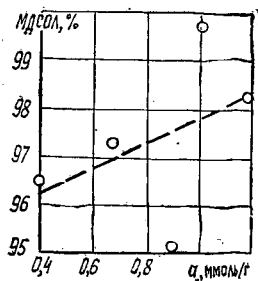
Рис. 2. Зависимость необратимости сорбции a_n стирола от емкости его БЭТ-моно слоя a_m



алюминия. Согласно полученным изотермам адсорбции — десорбции стирола на палыгорските, наиболее значительное химическое поверхностное взаимодействие происходит, по-видимому, между ионами алюминия и винильной группировкой стирола по карбоний-ионному механизму. Учитывая особенности исследованных систем, можно предположить, что происходит полимеризация стирола в процессе конденсации, о чем свидетельствует образование черного маслянистого продукта на поверхности палыгорскита.

Имеется определенное соответствие между значениями, рассчитанными по изотермам адсорбции, и величинами массовой доли сухого остатка лака (МДСОЛ), найденными нами ранее [1, 2] для природных и искусственных сорбентов по методике [3]. МДСОЛ увеличивалась с 92,0 % (исходный лак) до 98,3 % (лак с палыгорскитом) и 99,6 % (лак с аэросилом). Как и следовало ожидать, между МДСОЛ и a_n существует корреляционная зависимость (рис. 3), указывающая на то, что процессы сорбции в модельных и реальных условиях аналогичны.

Рис. 3. Зависимость массовой доли сухого остатка лака от необратимости сорбции стирола



Методом газофазной хроматографии проанализирован состав газовой фазы над лаком с наполнителем и без него (Оптимальное количество наполнителя составило 2 % от массы исходного лака [1]). Условия эксперимента были максимально приближены к реальным. Свежеприготовленную композицию определенного объема наносили на деревянную подложку заданной площади и помещали в эксикатор. После часовой выдержки воздух из эксикатора прокачивали через поглотитель (гексан), который в дальнейшем хроматографировали. Как показали результаты анализа, добавка аэросила в количестве 2 % от массы лака снизила содержание как стирола, так и ацетона в воздухе на 70, а бутилацетата на 50 % по сравнению с исходным лаком.

Весьма важным в технологическом плане оказалось отсутствие влияния наполнителей на твердость покрытия. Как показали испытания, проведенные на маятниковом приборе, твердость высушенного

исходного лака по сравнению с лаком, содержащим наполнители, изменилась от 0,42 до 0,46.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наилучшими наполнителями лака, химически связывающими ацетон и стирол, являются монтмориллонит и палыгорскит, которые имеют значительную необратимость сорбции как в абсолютном, так и в относительном выражениях. Необратимость искусственных сорбентов значительно ниже природных, хотя максимальная сорбция ацетона выше на аэросиле, чем на глинистых минералах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бельчинская Л. И., Краснобаярова Л. В., Мезенцева В. Т. Избирательность адсорбции летучих компонентов полиэфирного лака глинистыми сорбентами // Лесн. журн.—1989.—№ 3.—С. 88—90.—(Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Бельчинская Л. И., Краснобаярова Л. В., Мезенцева В. Т., Маликов Б. Ф. Об эффекте введения в полиэфирный лак искусственных сорбентов // Лесн. журн.—1989.—№ 4.—С. 84—87.—(Изв. высш. учеб. заведений). [3]. ГОСТ 17537—72 (СТ СЭВ 3388—81). Материалы лакокрасочные. Методы определения массовой доли летучих и нелетучих.—Введ. 01.01.73. [4]. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов.—Киев: Наук. думка, 1988.—С. 99.

Поступила 11 июля 1991 г.

УДК 630*813

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫМ МЕТОДОМ

А. А. КОМИССАРЕНКОВ, Р. Г. АЛИЕВ, А. В. БУРОВ,
В. В. ШАРКОВ, Л. Б. ЛУФЕРОВА

Технологический институт ЦБП (г. Санкт-Петербург)

При органосольвентной делигнификации древесины выделяющийся в варочный раствор лигнин претерпевает ряд изменений, связанных с его попеременной деструкцией и конденсацией. На конечных стадиях процесса варочный раствор насыщается растворенным лигнином, что резко замедляет и, в конечном итоге, приостанавливает выделение его из древесины, при этом часть растворенного лигнина осаждается на целлюлозу. Можно ожидать, что при введении в систему активного сорбента, устойчивого к высоким температурам варки, некоторое количество лигнина будет сорбироваться на его развитой поверхности. Дополнительное выведение из раствора определенной части лигнина, соответствующее сорбционной емкости сорбента, способствует поддержанию сниженной концентрации его в растворе в течение всего технологического процесса, что может привести к увеличению скорости делигнификации и снижению остаточного лигнина в целлюлозе и на ее поверхности за счет конденсации лигнина.

В настоящей работе изучалось влияние различных образцов неорганических сорбентов на процесс делигнификации водно-этанольными растворами.

Известно [3], что высокое содержание этанола (40...60 % от объема) в водно-этанольной смеси для делигнификации древесины повышает давление в варочных котлах до 1,2...2,0 МПа, приводит к дополнительным затратам, связанным с регенерацией варочного раствора. Однако при уменьшении его содержания до 20 % от объема резко снижается эффективность делигнификации. Применение добавок неор-