

Как следует из данных таблицы, коэффициент ориентации волокон в бумаге можно определить по реологическим свойствам суспензии, условиям напуска, свойствам волокон. Коэффициент корреляции Γ расчетных и экспериментальных значений коэффициента ориентации волокон, рассчитанный по данным таблицы, составляет 0,87.

Следовательно, данный метод можно использовать в промышленности для определения коэффициента ориентации волокон в плоскости листа при получении различных видов бумаги.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Богомол Г. М. Исследование ориентированного формирования на сеточном цилиндре.— Бум. пром-сть, 1968, № 5, с. 8—11. [2]. Вайсман Л. Н. Структура бумаги и методы ее контроля.— М.: Лесн. пром-сть, 1973, с. 149. [3]. Иванов В. В. Определение ориентации волокон бумаги. Электрохимические преобразователи и устройства.— Л., 1979, с. 155—159.— Деп. в ГОСИНТИ 11 июля 1979, № 44—79. [4]. Непейн В. Н., Киприанов А. И., Бабурин С. В. Роль ориентации волокон в формировании прочности промышленной бумаги.— В кн.: Новое в технологии бумаги: Сб. тр. ЦНИИБа, 1973, № 8, с. 234—238. [5]. Плотников И. А., Непейн В. Н., Киприанов А. И. К оценке реологических свойств волокнистых суспензий.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1986, № 1, с. 78—80. [6]. Терентьев О. А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве.— М.: Лесн. пром-сть, 1980, с. 247. [7]. Установка для определения свойств волокнистых суспензий/ И. А. Плотников, Р. Ф. Валеев, А. И. Логинов, А. И. Киприанов.— В кн.: Биохимическая переработка шелков и защита оборудования от коррозии в ЦБП: Сб. тр. ВНИИБ ВНПОбумпром. Л., 1981, с. 147—154. [8]. Rudström Lars. A Method for determining fibre orientation in paper by using laser linhg.— Svensk papperstidning, 1970, v. 73, N 5, p. 117—121.

Поступила 4 июня 1984 г.

УДК 66.094.3 : 676.014.34 : [547.914 + 547.915]

ДЕЙСТВИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ НА ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Т. А. ТУМАНОВА, М. И. БУИНИЦКАЯ, В. А. ЧАСОВЕННАЯ
Е. И. МАЛЬКОВА, Ю. И. ДЬЯЧЕНКО

Ленинградская лесотехническая академия, ВНПОбумпром

В целлюлозно-бумажном производстве остается нерешенным вопрос устранения отложений осадков на поверхностях оборудования, что связывают с наличием экстрактивных веществ в древесине и целлюлозе [1].

Учеными предложены различные методы борьбы с отложениями [1, 8, 9]. Недостаточная эффективность этих методов объясняется тем, что мало изучены физико-химические и химические свойства экстрактивных веществ, особенно сульфатной целлюлозы [4, 10—13, 15].

В наших исследованиях использованы небеленая сульфатная целлюлоза из древесины осины и березы Архангельского ЦБК и экстрактивные вещества, выделенные из этой целлюлозы.

Характеристика использованной в работе небеленой целлюлозы: жесткость по перманганатному числу 88,5 п. е. (ГОСТ 6845—54); содержание смол и жиров 1,21 % (ГОСТ 5982—75); степень полимеризации (СП) 1400 (по характеристической вязкости растворов целлюлозы в кадоксене) [7].

Образцы небеленой целлюлозы обрабатывали различными окислителями (табл. 1).

После обработки в образцах определяли остаточное содержание экстрактивных веществ. Наибольшая степень «обессмоливания» достигается при применении растворов диоксида хлора (до 58 % от общего содержания смол и жиров в целлюлозе).

Таблица 1

Характеристика обработки небеленой целлюлозы и смолы растворами окислителей

Окислитель	рН	Режим обработки		Содержание смол и жиров, %	Процент удаления смол из целлюлозы	СП
		Расход окислителя, %	t, °C			
Cl ₂	2,0	1,5	25	1,05	13	1080
ClO ₂	11,0	1,5	70	0,51	58	1210
ClO ₂	3,5	1,5	70	0,53	56	—
NaClO	11,0	1,5	70	0,69	43	1140
H ₂ O ₂	11,0	2,0	70	0,68	42	1290
NaClO ₂	3,5	1,5	70	—	—	—

Примечание. Во всех случаях продолжительность обработки 60 мин.

Путем многократной экстракции из небеленой целлюлозы выделяли экстрактивные вещества, анализировали их по схеме [2] и определяли содержание отдельных групп органических веществ. В табл. 2 представлены результаты анализа исходного образца смолистых веществ.

В состав смолистых веществ входят жирные кислоты, их эфиры (группа «связанные кислоты») и неомыляемые вещества. Для одной и

Таблица 2

Состав смолы, экстрагированной из сульфатной целлюлозы

Растворитель	Содержание компонентов, % к общему количеству выделенных веществ				
	Свободные жирные кислоты	Нейтральные вещества			Общая сумма органических веществ
		Связанные кислоты	Неомыляемые вещества	Всего	
Этиловый спирт	33,4	17,8	10,4	28,2	61,6
Диэтиловый эфир	44,0	21,2	31,3	52,5	96,5

той же целлюлозы (древесины) соотношение этих групп зависит от растворителя, который применен для экстракции. В группах органических веществ определяли йодное число (ЙЧ) [3]. По найденным значениям ЙЧ (для кислот оно равно 90, для группы нейтральных веществ — 95) можно сказать, что в этих группах содержатся непредельные соединения.

Таблица 3

Окислитель	Перешло в раствор		Количество твердой фазы		Общее количество смолистых веществ
	1	2	1	2	
Cl ₂	0,600	59,4	0,412	40,6	1,01
ClO ₂	0,228	21,5	0,828	78,5	1,06
NaClO	0,600	59,4	0,412	40,6	1,01
H ₂ O ₂	0,673	57,6	0,500	42,4	1,17
NaClO ₂	0,417	38,6	0,667	61,4	1,08
Исходный образец	—	—	—	—	1,09

Примечание. 1 — количество смолистых веществ в жидкой и твердой фазах после обработки окислителями, г/100 г небеленой целлюлозы; 2 — процент от общего содержания смолистых веществ.

Навески экстрактивных веществ обрабатывали различными окислителями (табл. 1). После обработки часть смолы переходила в раствор (жидкая фаза), часть оставалась в виде твердой фазы (табл. 3). Отдельно анализировали жидкую фазу (табл. 4) и твердую фазу (табл. 5).

Таблица 4

Окислитель	Сульфатный лигнин		Нейтральные вещества		Свободные кислоты		Фенолы		Сумма органических веществ
	1	2	1	2	1	2	1	2	
NaClO	0,102	17,0	0,298	49,7	0,150	25,0	0,05	8,3	0,600
Cl ₂	Нет	—	0,229	41,5	0,194	35,1	0,129	23,4	0,552
ClO ₂	>	—	0,049	21,5	0,062	27,1	0,117	51,4	0,228
H ₂ O ₂	0,043	6,4	0,360	53,5	0,108	16,0	0,162	24,1	0,673
NaClO ₂	Нет	—	0,051	12,2	0,093	22,3	0,272	65,5	0,417

Примечание. 1 — состав отработанного отбелного раствора по органическим группам после обработки смолистых веществ окислителями, г/100 г небеленой целлюлозы; 2 — процент от общего количества органических веществ в растворе.

Таблица 5

Окислитель	Нейтральные вещества			Свободные кислоты			Эфиронерастворимая часть		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
NaClO	0,140	13,2	44,6	0,174	17,2	55,4	0,098	9,5	23,7
Cl ₂	0,274	25,3	61,0	0,175	16,2	39,0	0,083	7,6	15,6
ClO ₂	0,312	29,4	17,0	0,348	32,9	53,0	0,168	15,9	20,2
H ₂ O ₂	0,145	12,4	33,6	0,286	24,4	66,4	0,069	6,4	13,8
NaClO ₂	0,278	25,7	43,7	0,358	33,1	56,3	0,031	3,1	4,6
Исходный образец	0,525	48,6	—	0,568	51,4	—	—	—	—

Примечание. 1 — состав твердой фазы смолистых веществ после обработки окислителями, г/100 г небеленой целлюлозы; 2 — процент от общего содержания смолистых веществ; 3 — процент от суммы органических веществ.

После обработки щелочными растворами гипохлорита натрия и пероксида водорода переходит в раствор ~50—60 % от общего количества, взятого для анализа. В жидкой фазе найдены группы органических соединений: сульфатный лигнин (правильнее — группа высокомолекулярных соединений), нейтральные вещества, свободные кислоты, фенолы.

Основная часть органических веществ в растворе относится к группе «нейтральные вещества» (~50 % от общего содержания всех органических веществ в жидкой фазе). В меньшем количестве (10—21 %) они определены в растворе после обработки экстрактивных веществ растворами диоксида хлора, хлорита натрия. В этих растворах содержится больше соединений, входящих в группу фенолов (50—65 %).

Анализ твердой фазы показал, что в ней присутствуют органические вещества группы «нейтральные» (от 12 до 29 %) и свободные кислоты (16—33 % от общего содержания смолистых веществ). Соотношение между этими группами зависит от природы окислителя. Кислот остается больше после обработки диоксидом хлора и хлоритом натрия. Твердая фаза системы отбелный раствор — экстрактивные вещества содержит также часть веществ, нерастворимых в диэтиловом эфире. Количество их зависит также от природы отбелного реагента (табл. 5).

При обработке образцов экстрактивных веществ окислителями в щелочной среде из них в раствор переходят органические вещества, относящиеся к группе нейтральных веществ.

Для сравнения группового химического состава отложений с химическим составом экстрактивных веществ проведена серия опытов с образцами производственных отложений, снятых с оборудования Котласского ЦБК после очистного отдела, с оборудования отбельного цеха после обработки целлюлозы по схеме X—Щ—Г—Д и после стадии X—Щ.

Снятые осадки частично растворяются в этиловом спирте (45—55 %), диэтиловом эфире (до 40 %) и ацетоне (до 45 % от массы осадка). Анализ эфирного экстракта отложений после очистного отдела показал, что в них содержится свободных кислот 23 % и нейтральных веществ до 60 % от общей массы образца, ~17 % от массы в эфире не растворяются. Содержание нейтральных веществ практически совпадает с количеством этой группы в образцах смолистых веществ, выделенных из небеленой сульфатной целлюлозы.

Навески отложений обрабатывали окислителями (табл. 1). После обработки в раствор переходило от 19 до 25 % от массы осадка, в случае обработки хлором в раствор перешло только 5 % от взятой навески. Кроме органических веществ, в отложениях могут присутствовать неорганические компоненты (ионы металлов, связанный хлор и др.). В осадках, снятых с оборудования, определяли содержание связанного хлора [6] и зольность [3]. В золе определяли число ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} [14], Cl^- и SO_4^{2-} [5], Fe^{3+} . Данные анализа приведены в табл. 6.

Таблица 6

Данные анализа отложений Котласского ЦБК по неорганическим компонентам

Место отбора	Определяемые составляющие, % к исходной массе						
	Хлор	Зольность	Компоненты золы				
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Cl^-	SO_4^{2-}
1	0,7	7,6	4,14	0,30	0,14	0,15	Следы
2	2,9	50,9	32,80	1,73	0,22	0,17	0,35
3	7,9	5,8	0,29	0,13	1,83	0,40	Следы

Примечание. 1 — отложения отобраны с оборудования после очистного отдела; 2 — с оборудования отбельного цеха после обработки целлюлозы по схеме X—Щ—Г—Д; 3 — после стадии X—Щ.

Смоляные отложения в зависимости от места отбора значительно различаются по зольности, содержанию связанного хлора, а также ионов кальция и магния. Резкое уменьшение хлора в золе по сравнению с его содержанием в отложениях, снятых с оборудования, указывает на то, что хлор, в основном, связан с органической частью отложений.

Данные о содержании кальция в осадке (32,80) и расчеты показали, что в состав отложений входят соли типа оксалатов и карбонатов.

Для получения дополнительной информации о природе отложений сняты ИК-спектры поглощения на спектрофотометре UR-20 в области 400—3600 см^{-1} . В полученных спектрах наблюдаются полосы, которые можно отнести к валентным колебаниям групп $-\text{CH}_3$ (~2880 и ~2950 см^{-1}), деформационным колебаниям групп $-\text{CH}_3$ или $-\text{CH}_2\text{CO}-$ (1390—1400 см^{-1}) и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (1470 см^{-1}), а также к деформационным колебаниям цепочек $(-\text{CH}_2-)_n$, $n \geq 4$ (720—740 см^{-1}). К колебаниям кислородосодержащих группировок можно отнести полосы 1040 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1090 и 1110—1120 ($\nu_{\text{C-O-C}}$), 1730—

1740 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ сложных эфиров). В спектрах образцов также имеются полосы, характерные для ароматических соединений, очевидно, лигнина или продуктов его деградации (1550—1590, 890 см^{-1} — колебания бензольного кольца, 1200 см^{-1} — $\nu_{\text{C-O}}$ фенольной группы —ОН).

Спектры фракций экстрактивных веществ, растворимых и нерастворимых в органических растворителях, по числу и положению полос весьма близки к спектрам исходных отложений. ИК-спектры отложений, обработанных окислителями, по положению полос близки к спектрам исходных смол, но число полос в них больше. В спектрах нет полос, отвечающих волновым числам 1600—1670 см^{-1} (колебания двойных связей), что можно объяснить исчезновением ненасыщенных связей в процессе отбелки. Спектры показали отсутствие полос, характеризующих наличие в отложениях целлюлозного волокна (область 1200—1450 см^{-1}).

Авторы благодарят Л. Н. Пахомову за участие в анализе производственных отложений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Аким Л. Е., Зырянова Л. В., Данилин З. В. Получение вискозной целлюлозы на Советском комбинате.— Хим. перераб. древесины, 1963, № 22, с. 3—6.
- [2]. Васильева А. В., Горохова В. Г., Осеева Н. И. Групповой химический состав черных щелоков химических стоков Байкальского целлюлозного завода.— Химия древесины, 1976, № 6, с. 81—85.
- [3]. Вершук В. И., Гурнич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства.— М.—Л.: Гослесбумиздат, 1960.—191 с.
- [4]. Групповой состав смолистых веществ сульфатных щелоков и целлюлозы/ В. И. Рошин, В. Е. Ковалев, Л. Г. Дьяченко и др.— Химия древесины, 1972, № 2, с. 42—47.
- [5]. Долгалева А. А. Методы контроля сульфит-целлюлозного производства.— М.: Лесн. пром-сть, 1971.—344 с.
- [6]. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.— М.: Химия, 1967.—215 с.
- [7]. Костникова Л. В., Могилевский Г. И. Методы определения молекулярных весов.— ЖПХ, 1966, вып. 39, с. 304—306.
- [8]. Малевская С. С., Иванов М. А. Смола в сульфитной бленной целлюлозе.— Бюл. науч.-техн. информ. по результатам научно-исследовательских работ, ЛТА, 1957, № 47, с. 5—7.
- [9]. Получение сульфатной вискозной целлюлозы из древесины березы с низким содержанием смолы/ Н. М. Бирбровер, Г. С. Косая, Н. А. Добрынин и др.— Химия и технология целлюлозы. Межвуз. сб. науч. тр. Л., 1978, вып. 5, с. 43—46.
- [10]. Рошин В. И., Ковалев В. Е., Дьяченко Л. Г. Смолистые вещества древесины и продуктов ее сульфатной варки.— Химия древесины, 1978, № 2, с. 37—42.
- [11]. Смолистые вещества древесины и целлюлозы/ М. А. Иванов, Н. Л. Косович, С. С. Малевская, И. А. Нагородский.— М.: Лесн. пром-сть, 1968.—351 с.
- [12]. Собцев Г. Д., Исаева А. В. О смоле «вредной» и «невредной».— Бум. пром-сть, 1962, т. 37, № 9, с. 28.
- [13]. Химический состав «вредной» смолы сульфитно-целлюлозного производства/ Н. А. Иванов, В. Н. Пиялкин, А. А. Юринова, А. Т. Олейник.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1976, № 2, с. 97—103.
- [14]. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений.— 2-е изд., испр. Ч. 2.— М.: Химия, 1969.—1206 с.
- [15]. Kahila S. K., Rinne A. Y. E. Extract of *Betula verrucosa* and sulfite pulp.— Paperi ja Puu, 1957, vol. 39, N 11, p. 526—528, 530.

Поступила 9 сентября 1985 г.

УДК 630*861 : 547.992.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТНЫХ ЛИГНИНОВ

О. Ф. ГОРБУНОВА, Б. Д. БОГОМОЛОВ, Г. М. БОГОЛИЦЫНА

Архангельский лесотехнический институт

Для исследования лигнина и его превращений при делигнификации древесины применяют полярографический метод [10—12]. Основное внимание, однако, уделяется не собственно лигнинам, а низкомолекулярным веществам лигнинного характера.