

Следовательно, с помощью экспериментов показано обесцвечивание раствора $KMnO_4$ и получение свободного I из раствора KI как на преграде, так и за ней. Объясняется это тем, что при наличии кавитационных явлений выделяется атомарный кислород, который с молекулами воды образует перекись водорода.

Итак, с помощью косвенных методов (разрушение материала пластины, наличие кавитационного облака на фотографиях), а также при использовании химических процессов, протекающих в жидкости в случае контакта последней с преградой, выявлено наличие кавитационных явлений, которые, по-видимому, и служат основным источником разработки волокон в установке.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Горбачев Л. А. Исследование гидродинамического кавитационного аппарата для обработки целлюлозы: Дис... канд. техн. наук.— Л., 1981. [2]. Разработка целлюлозной суспензии на безложковой установке в струе высокого давления / В. А. Боярченко, В. Г. Васютин, Н. В. Овчинников, Ю. Д. Алашкевич // Современные машины и аппараты химических производств: Тез. докл. третьей Всесоюз. науч. конф. Химтехника-83.— Ташкент, 1983.— Ч. 6.— С. 59—60. [3]. Резник Н. Е. Гидродинамическая кавитация и использование ее разрушающего действия // Тр. ВИСХОМ.— М., 1969.— Вып. 59.— С. 144—160. [4]. Шемякин Э. В., Гончаров В. Н. О механизме гидродинамических способов размола целлюлозных волокон // Сб. тр. ЦНИИБ.— М.: Лесн. пром-сть, 1971.— Вып. 6.— С. 167—175. [5]. Beuthe H. Über den Einfluss der Ultraschallwellen auf chemische Prozesse // Z. physikal. Chem. Abt. A.— 1933.— Bd. 163.— S. 161—165.

Поступила 23 декабря 1985 г.

УДК 676.163.4.084.2 : 666.972.16

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ БИСУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

Л. Г. ПРИМАЧЕВА, Т. Н. БУГАЕВА, Н. Я. ГЛАДКОВА

Красноярский политехнический институт

Цель данной работы — улучшить свойства концентратов магний-бисульфитных щелоков (КБЩ) для получения на их основе эффективной пластифицирующей добавки к цементным и бетонным составам.

Советскими и зарубежными исследователями [8, 9] установлено, что для изготовления пластифицирующей добавки на основе лигносульфонатов целесообразно проводить обработку их слабощелочными реагентами с одновалентными катионами. Фиксируя улучшение пластифицирующих свойств технических лигносульфонатов при обработке их карбонатом натрия, исследователи не рассматривали изменение химического и полимерного состава лигносульфонового комплекса.

Окислительно-восстановительные процессы лигносульфонатов активизируются в слабощелочной среде. Это обусловлено образованием хинонных структур, которые более реакционноспособны, чем бензольные [4]. Бензольные ядра лигносульфонатов устойчивы к действию молекулярного кислорода, а хиноны легко окисляются кислородом воздуха даже при нормальной температуре с образованием соединений, содержащих карбоксильные группы [1].

Углеводы, обладающие слабокислыми свойствами, взаимодействуют со щелочными реагентами с образованием сахаратов, способных к ионизации. При этом в растворе увеличивается количество активных частиц, энергично реагирующих с кислородом воздуха через образова-

ние енольных форм. Следовательно, в щелочной среде сахара превращаются в органические кислоты [7].

Наличие подобных процессов наблюдалось при обработке КБЩ карбонатом натрия. Для исследований использовали КБЩ от варки различных пород древесины, содержащие 55...65 % лигносульфонатов, 8...20 % органических кислот, 3...16 % моно- и олигосахаридов, 8...12 % минеральных веществ [5].

Под действием карбоната натрия значение pH раствора КБЩ увеличивается от 4,5...5,6 до 6,2...7,8 при дозировке соды в количестве 5...15 % от сухих веществ КБЩ.

Повышение расхода карбоната натрия до 25 % и выше не приводит к дальнейшему увеличению pH среды, а способствует образованию осадка. В осадок выпадает высокомолекулярная часть лигносульфонатов (10...20 % от сухих веществ КБЩ), а также минеральные соединения, преимущественно состоящие из основных солей магния $(MgOH)_2 \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ и избытка карбоната натрия. Выделение высокомолекулярной фракции лигносульфонатов способствует увеличению пластифицирующих свойств КБЩ в 2...3 раза, а выделение магния приводит к возрастанию прочности бетонов на 15...20 %. При обжиге осадка образуется 60...70 % оксида магния, который может быть возвращен в производство бисульфитной целлюлозы на магниевом основании. Исследование зольной части осадка на атомно-адсорбционном спектрофотометре ААС-1N показало, что в нем содержится магния 60...65 %, натрия 9...13 %, железа до 1,5 %, алюминия до 1,2 %, калия 0,1...0,5 %.

Выделение магния из раствора КБЩ свидетельствует о прохождении процесса катионозамещения иона магния на натрий в лигносульфоновом комплексе. За счет этого снижается степень ассоциации макромолекул лигносульфонатов. Данные гель-хроматографических исследований с использованием смеси сефадексов G-75, G-100, G-200 и элюентного буферного раствора с pH 6,2, предотвращающего полиэлектролитные эффекты лигносульфонатов, показали, что замена катиона магния на натрий в лигносульфоновом комплексе способствует изменению молекулярно-массового распределения (рис. 1). При этом уменьшается доля высокомолекулярной фракции и увеличивается доля среднемолекулярной фракции. Смещение молекулярно-массового распреде-

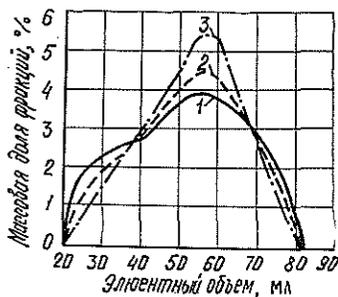


Рис. 1. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения лигносульфонатов: 1 — исходного концентрата магний — бисульфитного щелока; 2 — модифицированного при pH 7,3 карбонатом натрия; 3 — модифицированного при pH 7,9 карбонатом натрия через 4 ч при 80°C

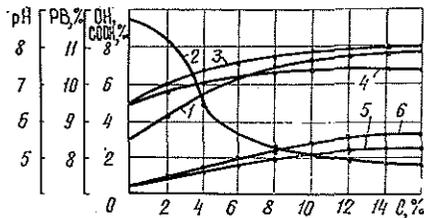


Рис. 2. Влияние концентрации карбоната натрия C на pH среды (1), содержание редуцирующих веществ (2), гидроксильных групп после 2-часовой обработки (4), то же после 4-часовой обработки (3), карбоксильных групп после 2-часовой обработки (5), то же после 4-часовой обработки (6) магний-бисульфитного щелока при 80 °C

ления в сторону средней фракции тем больше, чем выше расход карбоната натрия (кривые 2, 3).

В процессе обработки КБЩ карбонатом натрия увеличивается количество карбоксильных и гидроксильных групп, определение которых проводили по методике [3], и уменьшается содержание редуцирующих веществ, определенных эбулиостатическим методом [2]. Результаты исследований приведены на рис. 2.

Следует отметить, что увеличение концентрации соды свыше 10 % от сухих веществ КБЩ не меняет функционального состава КБЩ.

Увеличение продолжительности обработки от 2 до 4 ч приводит к повышению количества карбоксильных (кривая 6) и гидроксильных (кривая 3) групп. Окислительные превращения в лигносульфоновом комплексе сопровождаются деструктивными изменениями макромолекул, а термическая обработка приводит к протеканию процессов полимеризации, которые в основном затрагивают низкомолекулярные фракции [6]. Поэтому увеличение времени реакции свыше 4 ч нежелательно, так как в дальнейшем протекают в основном полимеризационные превращения. Влияние температуры на содержание редуцирующих веществ и функциональных групп в полученных продуктах обработки КБЩ карбонатом натрия показано на рис. 3.

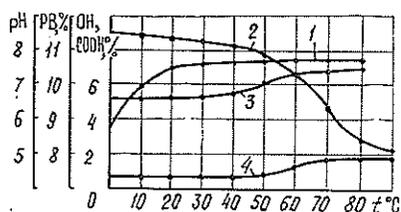


Рис. 3. Влияние температуры на процесс модифицирования магний-бисульфитного щелока карбонатом натрия в количестве 10 % от сухих веществ и изменение: pH среды (1); редуцирующих веществ (2); гидроксильных групп (3); карбоксильных групп (4) после 4-часовой обработки

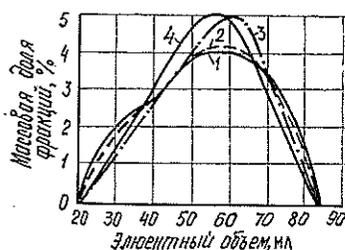


Рис. 4. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения лигносульфонатов модифицированного КБЩ с pH 7,8 в течение 4 ч при разных температурах: 1 — 20 °C; 2 — 50; 3 — 80; 4 — 90 °C

При низких температурах окислительные процессы не фиксировались, до температуры 40 °C окисление протекает незначительно. В интервале температур 50...80 °C процесс идет интенсивно. При температуре 80 °C содержание редуцирующих веществ уменьшилось на 25...30 % от исходного количества, содержание карбоксильных групп — в 2 раза, гидроксильных групп на 40...50 % при дозировке карбоната натрия 10 % от сухих веществ КБЩ. Свыше 85 °C заметного изменения функционального состава не наблюдалось.

Исследование молекулярно-массового распределения лигносульфонатов (рис. 4) показало, что дифференциальные кривые 1 и 2 для слабощелочного раствора КБЩ при комнатной температуре и обработанного при 50 °C практически совпадают. Обработка КБЩ содой при 80 °C увеличивает содержание среднемoleкулярной фракции (кривая 3). При 90—95 °C ММР лигносульфонового комплекса сдвигается в высокомолекулярную область, вероятно, за счет протекания процессов термополимеризации.

На основании проведенных исследований выбран оптимальный режим модифицирования магний-бисульфитного щелока карбонатом

натрия для снижения полидисперсности лигносульфонового комплекса, частичного окисления редуцирующих веществ и увеличения пластифицирующих свойств КБЩ: рН среды 7,3...7,8, соответствующая концентрация карбоната натрия 8...10 % от сухих веществ КБЩ, температура 80 °С, продолжительность процесса 4 ч.

Для получения пластифицирующей добавки по безотходной технологии расход карбоната натрия — 8...10 % от сухих веществ КБЩ. При увеличении расхода карбоната натрия до 25 % от сухих веществ КБЩ по малоотходной технологии получения добавки ее пластифицирующие свойства возрастают в 2...3 раза, а прочность бетона с добавкой — на 15...20 % выше.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Васильева Н. И., Басенко А. М., Белов Л. П. Окисление органических веществ последрожжевой бражки кислородом воздуха // Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов.— Л., 1977.— С. 92–96. [2]. Емельянова И. Э. Химико-технический контроль гидролизных производств.— М.: Лесн. пром-сть, 1978.— 382 с. [3]. Закис Г. Ф., Можейко Л. Н., Тельшева Г. М. Методы определения функциональных групп лигнина.— Рига: Зинатне, 1975.— 175 с. [4]. Никитин В. М. О некоторых вопросах активирования лигнина щелочами // Химия древесины.— 1969.— № 4.— С. 37–42. [5]. Особенности щелоков бисульфитных варок смешанных пород древесины / Л. Г. Примачева, Т. Н. Бугаева, Н. Я. Гладкова, В. Т. Никитина // Лесн. журн.— 1985.— № 4.— С. 92–95. (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Сапотницкий С. А., Крюкова Л. И., Смирнов Р. Е. Лигносульфонаты двухступенчатой сульфитной варки // Химия древесины.— 1977.— № 5.— С. 78–81. [7]. Уркиса Х. М., Радригес М. М., Боровник Л. Д. Образование органических кислот при распаде глюкозы в щелочной среде // Пищевая технология.— 1979.— № 2.— С. 35–36. (Изв. высш. учеб. заведений). [8]. Черкинский Ю. С., Юсупов Ю. К. Высокоэффективные пластифицирующие добавки для бетонных смесей // Промышленность сборного железобетона.— 1978.— Вып. 4.— С. 3–14. [9]. Henrich Wolfgang, Bonder Wolfgang. Über robstoffe und Wirkungsweise von Beton verflüssigern // Beton und Stahlbetonbau.— 1983.— 78.— N 8.— С. 218–220.

Поступила 22 октября 1986 г.

УДК 532.135 : 676.2

ВЛИЯНИЕ ВИБРОАКТИВАЦИИ БУМАЖНОЙ МАССЫ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКНИСТОЙ СТРУКТУРЫ

О. Ю. ЕРЕНКОВ, А. В. АЛЕКСАНДРОВ, С. И. КОНЕВ,
Г. А. КАЛИТА

Хабаровский политехнический институт

Для интенсификации технологических процессов и повышения качества продукции в целлюлозно-бумажной промышленности применяют различные вибрационные машины: сгустители, сортировки, узлоловители и т. д.; используют традиционную тряску сеточного стола [3] и другие методы виброактивации бумажной массы в зоне отлива и формования [1].

С целью количественной оценки изменения структуры бумажной массы при ее виброактивации в качестве основного критерия применяли изменение вязкости во времени. Однако это связано с известными трудностями [2] и не нашло воплощения в практике научно-исследовательской работы. В качестве характеристики прочностных свойств бумажной массы в ряде работ принято предельное напряжение сдвига τ_0 .

В работах И. Д. Кугушева показано, что для конкретных видов бумажной массы существуют определенные режимы тряски сеточного