

цию 4...6 % ГСА от массы абс. сухих волокон и последующем прессовании при температуре 120 °С и давлении 20 МПа.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1]. А. с. 1008326 (СССР). Способ получения бумаги сухого формования/ В. А. Амосов, Г. И. Чижев, А. Е. Гуцин, В. В. Шарков.— Оpubл. в Б. И., 1983, № 12. [2]. Влияние повышенных расходов соединений алюминия на показатели механической прочности бумаги из сульфатной небеленой целлюлозы/ В. М. Бодрова, З. И. Бажукова, Г. И. Чижев, А. Г. Махонин.— Химия и технология целлюлозы. Вып. 5: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТА, 1978, с. 65—71. [3]. Фляте Д. М., Чижев Г. И., Елкина Е. П. Использование соединений алюминия для повышения механической прочности тарного картона.— Бум. пром-сть, 1984, № 10, с. 5—6. [4]. Чижев Г. И. Новое направление использования соединений алюминия при производстве бумаги: Обзор. информ. М.: ВНИИЭИлеспром, 1984.— 48 с. [5]. Чижев Г. И., Иванов С. Н., Фляте Д. М. О механизме взаимодействия соединений алюминия с целлюлозными волокнами.— Химия и технология целлюлозы. Вып. 2: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТА, 1975, с. 93—100. [6]. Юрьев В. И., Позин С. С., Скурихина Г. М. Изучение адсорбционных и электрокинетических свойств сульфитной и сульфатной целлюлоз по отношению к растворам солей алюминия.— Тр. ЛТА, 1960, № 91, с. 11—20.

Поступила 5 мая 1985 г.

УДК 676.1.023.1

### СОСТАВ ОТБЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ НЕБЕЛЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Т. А. ТУМАНОВА, В. А. ЧАСОВЕННАЯ, Е. И. МАЛЬКОВА,  
Л. Н. ПАХОМОВА

Ленинградская лесотехническая академия

Борьба с образованием отложений на поверхности оборудования отбельных цехов — одна из основных задач целлюлозно-бумажного производства. Для уменьшения образования осадков в процессе отбелики вводят добавку диоксида хлора к хлору на первой ступени, проводят обработку окислителями небеленой целлюлозы до хлорирования [1, 2]. В работах некоторых исследователей [4, 5] указано, что такие добавки и обработка перед хлорированием малоэффективны.

Вопросы снижения содержания смол и жиров в целлюлозе и уменьшения отложений можно решить, изучив состав отбельных растворов и их изменение в процессе отбелики.

В данной работе приведены результаты исследования состава отработанных отбельных растворов после обработки небеленой сульфатной целлюлозы лиственных пород древесины (из осины и березы Архангельского ЦБК).

Характеристика небеленой целлюлозы: жесткость — 88,5 п. е., содержание смол и жиров — 1,25 %, степень полимеризации — 1 400 (по вязкости растворов целлюлозы в кадоксене). Образцы сульфатной небеленой целлюлозы обрабатывали различными окислителями.

Режимы обработки сульфатной небеленой целлюлозы приведены в табл. 1.

Из отработанного фильтрата были выделены водо- и эфирорастворимые органические вещества [3].

Данные о химическом составе по группам отработанных растворов после обработки небеленой целлюлозы приведены в табл. 2.

В образцах целлюлозы после обработки окислителями определяли остаточное содержание экстрактивных веществ (табл. 1). Эти данные показали, что наибольшее удаление экстрактивных веществ наблюдается при обработке небеленой целлюлозы растворами диоксида хлора.

Таблица 1

Окислитель	Расход окислителя, %	Температура, °С	pH	Содержание экстрактивных веществ, %	Удаление экстрактивных веществ, %
Cl <sub>2</sub>	1,5	20	2,0	1,05	13
ClO <sub>2</sub>	1,5	70	3,5	0,53	56
NaClO	1,5	70	11,0	0,69	43
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,0	70	11,0	0,68	42

Примечание. Во всех случаях продолжительность обработки — 60 мин, концентрация массы — 10 % к абс. сухой целлюлозе.

Таблица 2

Окислитель	Содержание фракций, г/100 г целлюлозы % от общего содержания органических веществ						
	Сульфатный лигнин (ВМС)	Нейтральные	Кислоты	Фенолы	Окси-кислоты	Углероды	Сумма веществ без лигнина
Cl <sub>2</sub>	Нет	0,340	0,180	0,113	2,020	0,147	2,80
		12,10	6,45	4,05	72,00	15,30	
ClO <sub>2</sub>	»	0,692	0,243	0,281	0,480	0,510	2,21
		31,30	11,00	12,70	21,70	23,10	
NaClO	1,51	0,62	0,51	0,75	0,21	0,098	3,71
		42,00	16,70	13,70	20,20	5,75	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,281	0,545	0,144	0,414	0,306	0,270	1,96
		14,30	27,90	7,80	14,80	5,70	

Таблица 3

Содержание омыляемых и неомыляемых веществ в группе нейтральных

Окислитель	Общее содержание нейтральных, г/100 г целлюлозы	Неомыляемые			Омыляемые		
		г/100 г целлюлозы	% от фракции	Связанный хлор	г/100 г целлюлозы	% от фракции	Связанный хлор
Cl <sub>2</sub>	0,312	0,046	18,6	0,047	0,254	81,4	0,026
				21,1			59,5
ClO <sub>2</sub>	0,224	0,218	97,3	0,063	0,027	2,7	0,012
				29,0			44,6
NaClO	0,186	0,126	67,8	0,075	0,090	32,2	—
				53,5			—
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,545	0,390	71,5	—	0,142	28,5	—

Примечание. В числителе — содержание связанного хлора в граммах на 100 г целлюлозы; в знаменателе — в процентах от общего содержания.

Общее содержание органических веществ в отработанных отбелных растворах и количественное соотношение между фракциями этих веществ зависят от природы окислителя. В отбелных растворах пероксида водорода и диоксида хлора преобладают нейтральные вещества,

что связано с более полным удалением экстрактивных веществ из целлюлозы при обработке этими окислителями. В отбельных растворах хлора бóльший процент составляют оксикислоты. Содержание группы фенолов в отработанных отбельных растворах колеблется от 4 (в растворе хлора) до 20 % (в отработанном растворе гипохлорита натрия).

В группе нейтральных (табл. 3) содержатся неомыляемые и омыляемые органические вещества. Основную часть составляют неомыляемые продукты; исключение составляет фракция нейтральных веществ, выделенных из растворов хлора.

Компоненты, входящие в состав нейтральных веществ и других фракций, в основном, являются хлорированными продуктами (табл. 4). Меньше всего связанного хлора содержится в соединениях группы фенолов. В отбельных растворах хлора, диоксида хлора, гипохлорита и пероксида водорода не было обнаружено простейших фенолов и их производных. По данным газожидкостной и тонкослойной хроматографии, в растворах присутствуют олигомеры, высококипящие компоненты.

Таблица 4

Окислитель	Содержание связанного хлора в группах органических веществ отбельного раствора, г/100 г целлюлозы массная доля от навески, %				
	Нейтральные	Фенолы	Кислоты	Оксикислоты	Углеводы
Cl <sub>2</sub>	0,110	0,003	0,170	0,122	0,050
	44,0	9,0	44,0	40,4	39,2
NaClO	0,675	0,0650	—	—	—
	53,5	3,3	—	—	—
ClO <sub>2</sub>	0,510	0,0170	0,470	0,330	0,300
	38,0	8,0	50,0	55,4	53,5

Методом хроматографии (колоночной и тонкослойной) фракции кислот были идентифицированы по ди- и монокарбоновым кислотам жирного ряда. Тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинках «Silufol». В качестве растворителя использовали смесь 96 %-ный этанол — вода — 25 %-ный аммиак (100 : 12 : 16). После разделения кислот пластины сушили при 100 °С и проявляли в парах йода.

Адипиновая и щавелевая кислоты обнаружены во всех исследуемых растворах (табл. 5), а в растворах после отбелики гипохлоритом и перекисью водорода присутствуют еще, кроме указанных кислот, глутаровая, малеиновая, малоновая, фумаровая. В фильтрах после хлорирования обнаружены также низкомолекулярные одноосновные кислоты — валериановая, масляная, пропионовая, уксусная и муравьиная. Их количество составляет 0,022 г/100 г целлюлозы, что соответствует 12,2 % от общего количества кислой фракции. Сумма кислот, идентифицированных в отбельных растворах хлора, составила ~30 %, в других растворах — от 7 до 9 %. В растворах пероксида водорода после обработки небеленой целлюлозы кислая фракция содержит 51 % двухосновных кислот жирного ряда (табл. 5).

Влияние обработки небеленой целлюлозы перед хлорированием различными окислителями характеризовали степенью полимеризации. Обработка небеленой целлюлозы по режимам, приведенным в табл. 1, мало разрушает целлюлозу. После обработки окислителями степень полимеризации составила: 1 210 (ClO<sub>2</sub>), 1 140 (NaClO), 1 070 при 2 % окислителя к абс. сухому волокну (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и 830 при 10 % окислителя к абс. сухому волокну (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Таблица 5

## Содержание двухосновных кислот в отбельных растворах

Окислитель	Содержание кислот, г/100 г целлюлозы						Содержание двухосновных кислот, % от фракции
	Общее количество	Адипиновая	Малеиновая	Малоновая	Щавелевая	Сумма кислот	
Cl <sub>2</sub>	0,180	0,0117	Нет	Нет	0,0040	0,0157	15,4
ClO <sub>2</sub>	0,243	0,0170	»	»	0,0060	0,0230	9,5
NaClO	0,510	0,0128	»	0,0330	0,0046	0,0335	6,6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1450	0,0340	0,0074	0,0220	0,0104	0,0740	51,0

Таким образом, лучшие результаты по удалению экстрактивных веществ из целлюлозы получены при обработке пероксидом водорода и диоксидом хлора. Обработка этими окислителями позволяет удалить до 60 % смол и жиров из целлюлозы при сохранении углеводной части целлюлозы. Экстрактивные вещества при обработке окислителями переходят, главным образом, в виде нейтральных веществ и кислот. Все органические соединения в отработанных растворах являются хлорпроизводными органических веществ.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Иванов М. А., Нагродский С. Е. Смоляные вещества целлюлозы и древесины.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 296 с. [2]. Косая Г. С., Гугнин Ю. А., Прокопьева М. А. Влияние добавки диоксида хлора на первой ступени хлорирования на снижение смол и жиров в беленой целлюлозе.— Бум. пром-сть, 1984, № 5, с. 9—12. [3]. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод.— М.: Химия, 1973, с. 129. [4]. Слятская Е. И., Окладникова Т. Г. Снижение смол и жиров в сульфатной целлюлозе.— Бум. пром-сть, 1984, № 8, с. 13—14. [5]. Слятская Е. И., Окладникова Т. Г. Снижение смол и жиров в процессе отбелики сульфатной литейной вискозной целлюлозы.— Бум. пром-сть, 1984, № 9, с. 14—15.

Поступила 10 февраля 1986 г.

УДК 636.087.36

### ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА В КАЧЕСТВЕ КОНСЕРВАНТА ПРИ СИЛОСОВАНИИ КОРМОВ

З. М. НАУМЕНКО, Л. К. ЭРНСТ, С. И. ЛАДИНСКАЯ,  
А. В. СУРКОВ

Брянский технологический институт

В нашей стране ежегодно заготавливают свыше 200 млн т силоса. Потери питательных веществ в процессе уборки, консервирования и хранения достигают более 20 %. Для сокращения потерь при силосовании применяют различные консерванты: органические и минеральные кислоты, их соли, ферментные препараты и др.

Химическая промышленность не может выделить большого объема консервантов, к тому же производство их очень дорого. Так, например, стоимость таких широко распространенных консервантов, как уксусная, муравьиная, бензойная кислоты, в среднем составляет 3 р. за 1 кг, а консервирование обходится в 15 р. за 1 т силосуемого корма. Еще один недостаток химического консервирования — небезопасность применения концентрированных кислот. Поэтому изыскание новых консервирующих средств имеет большое практическое значение.