

шим изменениям коэффициентов отражения, а сами коэффициенты отражения имеют высокие значения (рис. 1).

Спектральная область 380...400 нм соответствует УФ-лучам и поэтому не вносит вклада в пожелтение ТММ, а чувствительность человеческого глаза к лучам света длиной волны 400...420 нм сравнительно невысока. Поэтому основной вклад в пожелтение ТММ дают хромофоры, поглощающие свет во второй из указанных областей спектра и в ее окрестностях.

При проведении отбелики различных видов древесной массы и обработки с целью стабилизации белизны следует предусмотреть предотвращение образования или удаление хромофорных групп типа *o*- и *n*-хинонов (моно- и биядерных).

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Влияние различных параметров на белизну и ее стабильность при отбелике гермомеханической массы пероксидом водорода / Т. А. Туманова, А. Я. Ривкин, С. С. Пузырев и др. // Бум. пром-сть.— 1990.— № 1.— С. 5—7. [2]. Курицкий А. Л., Кундзич Г. А. Оптические методы и приборы в целлюлозно-бумажной промышленности.— М.: Лесн. пром-сть, 1980.— 199 с. [3]. Лебедева И. А., Кречетова С. П. Отбелика древесной массы.— М.: Лесн. пром-сть, 1973.— 159 с. [4]. Grätze J. S. Lichtinduzierte Vergillung von Zellstoffen— Ursachen und Verhütung // Papier.— 1985.— Bd, 39 N 10A.— S. 15—23. [5]. Polcin J., Rapson W. H. Spectrophotometric study of wood Chromophores in situ. I. The method of differential (K/S)_λ curves related to bleaching and color reversion // TAPPI.— 1969.— Vol. 52, N 10.— P. 1960—1965.

Поступила 11 июля 1989 г.

УДК 541.127: 547

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЦБП

В. С. КРЫЛОВ, С. А. ПАЮСОВ, Л. Н. ШАРЫПОВА

Уральский лесотехнический институт

При изучении процессов ЦБП и гидролиза растительного сырья исследователи обычно анализируют кинетические закономерности реакций, полагая, что их механизм протекает по первому порядку [10]; обнаружив непостоянство константы скорости в дискретных экспериментальных точках изучаемой реакции, авторы делают выводы либо о многостадийности реакции и начинают разделять ее на отдельные стадии, либо относят механизм реакции ко второму порядку [2, 5].

Авторы отдельных работ для описания химико-кинетических процессов используют топокинетическое уравнение Ерофеева — Колмогорова, математически обрабатывая экспериментальные точки [9]. Не получая адекватности между экспериментальными значениями и расчетными, они ничего не могут сказать об исследуемой реакции ни до получения первой экспериментальной точки, ни после конечной точки эксперимента. Дело осложняется еще и тем, что многие реакции идут до равновесного состояния (например выход целлюлозы, гидролиз полисахаридов и др.) и не могут быть обработаны и предсказаны вышеперечисленными кинетическими уравнениями.

Однако при разработке новых и исследовании действующих химико-технологических процессов возникает задача определения количества максимально израсходованного сырья или максимально возможного выхода интересующего продукта. Степень израсходования сырья следует определять по степени превращения его основного ингредиента, который приводит к нужному продукту. При этом остаточное, неизрас-

ходованное содержание основного реагента $c_{\text{ПК}}$ выражают в долях от начального и по небольшому числу экспериментальных значений c_3 (не менее трех) рассчитывают изменение его за весь период реакции по уравнению Паюсова — Крылова* [3, 8]:

$$c_{\text{ПК}} = e^{-xt^y e^{zt}} \quad (1)$$

Здесь t — время реакции, с;
 x, y, z — коэффициенты уравнения.

Находят их по экспериментальным значениям c_3

$$z = \frac{(\beta n - \alpha\tau)(\nu n - \rho\tau) - (\gamma n - \rho\alpha)(\Theta n - \tau^2)}{(\rho^2 - \omega n)(\Theta n - \tau^2) + (\nu n - \rho\tau)^2};$$

$$y = \frac{(\beta n - \alpha\tau) - z(\nu n - \rho\tau)}{(\Theta n - \tau^2)}; \quad (2)$$

$$\ln x = \frac{\alpha - y\tau - z\rho}{n}; \quad x = e^{\ln x},$$

где n — число экспериментальных данных;

$$\alpha = \Sigma \ln(-\ln c_3); \quad \beta = \Sigma \ln t \ln(-\ln c_3);$$

$$\gamma = \Sigma t \ln(-\ln c_3); \quad \tau = \Sigma \ln t; \quad \Theta = \Sigma (\ln t)^2;$$

$$\rho = \Sigma t; \quad \omega = \Sigma (t)^2; \quad \nu = \Sigma t \ln t.$$

Если при вычислении коэффициент z оказывается отрицательным, то делают заключение об обратимости химической реакции и точку равновесия находят как:

$$t_{\infty} = -\frac{y}{z}. \quad (3)$$

Равновесное содержание основного реагента c_{∞} находят по уравнению ПК подстановкой в качестве t значения t_{∞} из уравнения (3).

В таблице приведены равновесные данные для реакций разной природы при концентрации прочносвязанной серы 3,0 % (в числителе) и 4,3 % (в знаменателе), рассчитанные по уравнению ПК на основе экспериментальных результатов ряда авторов [1, 4, 6, 7], и для сравнения данные самих авторов. Как видно из таблицы, представлены почти все реакции, встречающиеся в процессах ЦБП при сульфитной и сульфатной варках и отбелке целлюлозы. Предложенные примеры не вызывают сомнений в равновесности процессов, однако, экспериментально не всегда удается достигнуть этого равновесия. Применение уравнения ПК по небольшому числу начальных (доравновесных) экспериментальных данных позволяет найти равновесную точку, не прибегая к длительному поиску. Если при этом известно само уравнение химической реакции, то параметры равновесия (t_{∞} и c_{∞}) позволяют определить константу равновесия. Например, для эквимольарной реакции $C + \nu_a A = \nu_b B + \nu_m M$ константа равновесия может быть рассчитана согласно выражению

$$K_a = \frac{(1 - c_{\infty})^{\nu_b + \nu_m}}{c_{\infty}^{\nu_a}}, \quad (4)$$

а для неэквимольарной — по уравнению

$$K_a = \frac{(1 - c_{\infty})^{\nu_b + \nu_m}}{c_{\infty}} \frac{1}{(a_{\text{MO}}/c_{\text{MO}} + \nu_a c_{\infty} - \nu_a)}, \quad (5)$$

* В дальнейшем уравнение ПК.

Реакция, условия	Уравнение Паюсова — Крылова				Равновесные данные		Литературные данные	
	Коэффициенты				ln f	c _э	ln f	c _э
	x	y	z · 10 ⁶	у				
Растворение в дистиллированной воде при 100 °С (еловая древесина) [7]: а) твердая лигносульфонная кислота (ЛСК) в Н-форме Содержание серы в лигнине твердого остатка древесины	$6,973 \cdot 10^{-9}$	1,455	-19,940	11,386	11,367	0,560	11,367	0,560
	$3,791 \cdot 10^{-3}$	0,382	-2,665	11,873	11,367	0,785	11,367	0,793
Выход твердого остатка после экстракции водой	$4,027 \cdot 10^{-3}$	0,357	-1,200	12,604	11,367	0,776	11,367	0,810
	$9,897 \cdot 10^{-3}$	0,363	-3,730	11,486	11,367	0,641	11,367	0,641
Изменение pH после обработки	—	—	—	—	—	—	—	—
	$2,281 \cdot 10^{-1}$	0,158	-2,230	11,171	11,367	0,319	11,367	0,320
б) натриевая соль твердой ЛСК Содержание серы в лигнине твердого остатка древесины	$2,555 \cdot 10^{-4}$	0,519	-3,531	11,899	11,367	0,929	11,367	0,933
	—	—	—	—	—	—	—	—
Выход твердого остатка после экстракции водой	$3,350 \cdot 10^{-7}$	1,107	-1,272	13,677	11,367	0,656	11,367	0,915
	$2,625 \cdot 10^{-10}$	1,783	-6,286	12,556	11,367	0,791	11,367	0,907
Изменение pH после обработки	$4,997 \cdot 10^{-4}$	0,616	-3,160	12,180	11,367	0,613	11,367	0,658
	$8,499 \cdot 10^{-9}$	1,652	-16,240	11,530	11,367	0,737	11,367	0,742
Отбелка целлюлозы надуксусной кислотой [6], изменение белизны целлюлозы при $t = 60$ °С и начальном pH 7,5...8 Изменение термографической характеристики природного лигнина при действии едкого натра на древесину березы [7]; содержание пентозанов при $t = 20$ °С и нормальности NaOH 3,0 Кинетика варки древесины в аппаратах непрерывного действия типа «Пандия» при $t = 180$ °С [4]: осины; ели	$3,069 \cdot 10^{-2}$	0,378	-22,500	9,732	8,882	0,432	8,882	0,459
	$4,838 \cdot 10^{-1}$	0,047	-3,615	9,486	9,287	0,484	9,287	0,485
	$6,418 \cdot 10^{-2}$	0,284	-45,360	8,745	8,189	0,559	8,189	0,570
	$1,519 \cdot 10^{-2}$	0,473	-68,890	8,836	8,189	0,537	8,189	0,562

где a_{MO} ; c_{MO} — начальные содержания реагентов.

Поскольку константа равновесия связана с изменениями энергий Гиббса и Гиббса—Гельмгольца, то ΔY и ΔF реакций могут быть вычислены до эксперимента.

Коэффициенты x , y , z связаны с энергией Гиббса основного превращающегося реагента (по которому изучают кинетику) соотношением:

$$I\bar{Y} = \left(z + \frac{y}{t}\right) \ln c. \quad (6)$$

Здесь \bar{Y} — средняя энергия Гиббса основного реагента, приходящаяся на его молекулу в данный момент времени в среде реакции;

I — коэффициент детерминизма.

Если, при этом, энергия \bar{Y} мало изменяется в процессе реакции (слабо зависит от окружения другими молекулами в среде реакции), то величину I можно приближенно вычислить согласно выражению:

$$I = -\frac{1}{Kt} \ln \left(1 - \frac{\ln c}{\ln c_\infty}\right), \quad (7)$$

где K — постоянная Больцмана;

T — температура, К.

Уравнение ПК можно применить для изучения гетерогенных процессов любой природы и при разных температурах. Это позволит экспериментально установить влияние температуры и других условий проведения реакции на коэффициенты x , y , z и вскрыть их внутреннюю термодинамическую природу. Таким образом, это уравнение дает возможность получить о реакции сведения, которые имеющимися химико-кинетическими средствами получить не удается.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Домбург Г. Э., Сергеева В. Н. Изменение термографической характеристики природного лигнина при действии на древесину березы едкого натра // *Химия древесины*.— 1970.— № 6.— С. 121—126. [2]. Кинетика маломодульного гидролиза гемицеллюлоз осины в присутствии 1 %-й H_2SO_4 / Н. И. Корольков, С. П. Яблочкина, В. А. Быков, В. П. Ливанова // *Химия древесины*.— 1984.— № 3.— С. 30—33. [3]. Крылов В. С., Паюсов С. А. Способ определения константы скорости реакции первого порядка по небольшому числу экспериментальных данных // *Химия и химич. технология*.— 1988.— Т. 31.— № 3.— С. 51—53.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Мартынов Л. М. Кинетика варки древесины в аппаратах непрерывного действия типа Пандия // *Целлюлоза, бумага и картон: Науч.-техн. реф. сб.*— 1973.— № 33.— С. 5—6. [5]. Мацело Т. В., Дудкин М. С., Рыжих Г. А. Кинетика гидролиза гемицеллюлоз древесины тополя в процессе бисульфитной варки // *Сб. тр. / УкрНИИБ*.— М., 1971.— № 14.— С. 11—18. [6]. Наумова В. Н., Зарудская О. Л., Колродский И. А. Отбелка целлюлозы надуксусной кислотой // *Бум. пром-сть*.— 1971.— № 3.— С. 19—20. [7]. Парфенова А. И., Элиашберг М. Г. Растворение твердых лигносульфоновых кислот и их солей. // *Сб. тр. / ВНИИБ*.— Л., 1967.— Вып. 53.— С. 25—44. [8]. Паюсов С. А., Крылов В. С., Шарыпова Л. Н. Унифицированное представление данных для описания кинетических процессов целлюлозного и гидролизного производств // *Основные направления научно-технического прогресса в лесном комплексе Коми АССР: Тез. науч.-техн. конф.*— Сыктывкар, 1988.— С. 79—80. [9]. Химические и физико-химические изменения в волокнах льна в зависимости от способа приготовления льнотресты / А. М. Шишко, И. Н. Абрампольский, Д. В. Мацкевич, Т. В. Мурашкевич // *Химия древесины*.— 1984.— № 1.— С. 95—98. [10]. Шульман И. С., Морин А. К. Механизм и кинетика водного гидролиза // *Химия древесины*.— 1984.— № 3.— С. 20—22.

Поступила 30 марта 1990 г.

УДК 676.16

К ТЕОРИИ РОТАЦИОННОГО ВИСКОЗИМЕТРА ПРИ ПЕРЕХОДНОМ ТЕЧЕНИИ ВОЛОКНИСТОЙ СУСПЕНЗИИ

В. А. БАБКИН

Петрозаводский государственный университет

Ротационный вискозиметр состоит из двух соосных цилиндров: вращающегося и неподвижного. Между цилиндрами помещается исследуемая среда.