

волокнами. Структура плит при этом нарушается, необратимо ухудшается прочность и изменяется толщина ДВП; даже при последующем удалении воды они уже не могут приобрести своих первоначальных свойств. Проклейка плит значительно повышает их сопротивляемость разрушительному действию воды (табл. 2). Так, при увлажнении ДВП, проклеенных сапропелем, до влажности 23,7 % (с последующим высушиванием, конечно), вызывает их утолщение на 10,2 %, снижение плотности — на 8,5 %, уменьшение прочности при изгибе — на 23,9 %. При увлажнении непроклеенных плит до примерно такой же влажности (21,9 %) эти величины изменяются сильнее: соответственно на 12,1; 9,4 и 39,4 %.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Леонович А. А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1978.— 176 с. [2]. Снопков В. Б. Проклеивающая добавка — сапропель. Науч.-техн. реф. сб. Плиты и фанера, 1980, вып. 9, с. 10—11.

Поступила 18 марта 1985 г.

УДК 676.1.022.168

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВАРОЧНОГО РАСТВОРА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ ПРИ ВАРКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ю. А. МАЛКОВ, И. И. ИВАНОВ, В. В. ДОМНИЦКИЙ

Ленинградская лесотехническая академия

Как показано в работах [6, 7], количество образующихся при сульфатной варке целлюлозы летучих серосодержащих соединений (H_2S , CH_3SH , CH_3SCH_3) и соотношение между ними определяются, в основном, расходом сульфидной серы на варку целлюлозы. При получении полисульфидного варочного раствора путем окисления белого щелока сульфидная сера на 60—80 % превращается в полисульфиды и тиосульфат-ион, соотношение между которыми зависит от селективности применяемого способа регенерации. В результате при полисульфидной варке целлюлозы на окисленном белом щелоке общий расход серы на варку по сравнению с сульфатным процессом остается неизменным; при этом соотношение между соединениями серы в различном валентном состоянии изменено в пользу полисульфидов и тиосульфат-ионов.

В настоящей работе предпринята попытка количественно установить влияние состава сернистых соединений варочного щелока на распределение серы между черным щелоком и парогазовой фазой при варке целлюлозы и определить соотношение потерь серы со сдвухами при моделировании условий сульфатного и полисульфидного варочного процессов.

С этой целью реализован план Шеффе ($q = 3$, $d = 3$), в котором переменными факторами были массовые доли полисульфидной, сульфидной серы и серы в ионах тиосульфата в щелоке, используемом на варку.

Варки целлюлозы с отбором парогазовых сдувок по методике [3] проводили на лабораторной установке, включающей автоклав (объемом 2 л) с циркуляцией щелока, два последовательно установленных сборника конденсата, четыре поглотителя Рихтера и вакуум-насос с расходомером. Для варок использовали производственную щепу из древесины сосны европейской, отсортированную вручную. Режим варок следующий: подъем температуры до конечной 170 °С — 2,5 ч; варку при температуре 170 ± 1 °С проводили до значения Н-фактора, равного во всех опытах 1400. Гидромодуль варок — 4 м³/т. Варочные растворы готовили непосредственно перед заливкой

в автоклав путем дозировки растворов сульфида натрия, полисульфидов, тиосульфата и гидроксида натрия с известной концентрацией в них серы и активной щелочи, а также дистиллированной воды из бюреток. Парогазовые слувки после окончания варок производили при температуре автоклава 170 ± 2 °С при постоянном расходе газов в течение 5 мин. Анализ поглотительного раствора 5 М NaOH на предмет определения в нем концентрации сероводорода и метилмеркаптана проводили потенциометрически [3], анализ сернистых соединений в конденсате и черном щелоке — полярографическим методом по [1].

№ п/п	Состав сернистых соединений варочного раствора, частей от общего количества изменяемой серы			Расход серы в различном валентном состоянии на варку, г серы на 100 г абс. сухой древесины				Расход активной щелочи на варку, г Na ₂ O на 100 г абс. сухой древесины	Обнаружено серы после варки целлюлозы на 1000 г древесины				
	S ⁻² x ₁	S _x ⁻² x ₂	S ₃ O ₃ ⁻² x ₃	S ⁻²	S _x ⁻²	S ₃ O ₃ ⁻²	Все-го		в черном щелоке, г серы			в слувках, мг серы	
									S ⁻² y ₁	S _x ⁻² y ₂	S ₃ O ₃ ⁻² y ₃	H ₂ S y ₄	CH ₃ SH y ₅
1	1	0	0	3,26	0,00	1,03	4,29	18,00	12,5	1,6	2,5	91	940
2	0	1	0	0,81	2,45	1,03	4,29	18,00	5,9	2,1	6,3	49	540
3	0	0	1	0,81	0,00	3,48	4,29	15,65	0,7	0,0	10,1	19	110
4	2/3	1/3	0	2,45	0,81	1,03	4,29	18,00	10,3	1,5	4,2	104	630
5	1/3	2/3	0	1,62	1,64	1,03	4,29	18,00	9,1	1,7	5,2	53	590
6	2/3	0	1/3	2,45	0,00	1,84	4,29	17,20	5,8	1,0	7,1	81	540
7	1/3	0	2/3	1,63	0,00	2,66	4,29	16,45	4,0	0,9	8,4	56	380
8	0	2/3	1/3	0,81	1,64	1,84	4,29	17,20	7,9	1,1	8,0	91	440
9	0	1/3	2/3	0,81	0,82	2,66	4,29	16,45	5,1	0,7	9,6	31	380
10	1/3	1/3	1/3	1,63	0,82	1,84	4,29	17,20	7,0	1,6	5,5	58	680
11	1/2	0	1/2	2,03	0,00	2,26	4,29	16,90	4,7	1,0	8,0	70	450

Расчет количества реагентов, задаваемых на варку в разных опытах (см. табл. 1), был выполнен на основе следующих данных:

расход активной щелочи на варку в опытах 1, 2, 4 и 5 — 18 % в ед. Na₂O к массе древесины;

расход активной щелочи на варку в остальных опытах был снижен на величину, соответствующую степени замены сульфида натрия на тиосульфат, по схеме:



расход сульфидной серы в опыте 1 соответствует сульфидности белого щелока 35 % и равен 32,6 кг серы/т древесины;

минимальный расход серы на варку в виде ионов тиосульфата — 10,3 кг/т древесины выбран, исходя из содержания Na₂S₂O₃ в промышленном белом щелоке, равного 2,5 г/л в ед. серы.

Варки повторяли дважды с рандомизацией во времени. Результаты сравнительных варок целлюлозы оценивали шестью показателями:

y_1 — содержание в черном щелоке сульфидной серы; y_2 — полисульфидной серы; y_3 — тиосульфат-ионов; y_4 — количество обнаруженного в слувках сероводорода; y_5 — метилмеркаптана; y_6 — всей восстановленной серы. Зависимости указанных выходных параметров от состава сернистых соединений варочного щелока аппроксимировали полиномами третьей степени. После определения ошибки воспроизводимости единичного измерения, доверительного интервала для y_1 при уровне значимости $\alpha = 0,05$, проверки адекватности уравнений с помощью t -статистики по экспериментальным данным в двух опытах № 11 при $x_1 = 0,5$; $x_2 = 0,0$ и $x_3 = 0,5$ по [5] были получены следующие адекватные зависимости ($y_1 - y_3$ в г серы на 1000 г древесины; y_4 и y_5 в мг серы на 1000 г древесины):

$$y_1 = 12,5x_1 + 5,9x_2 + 0,7x_3 + 2,25x_1x_2 - 7,65x_1x_3 + 14,4x_2x_3 - \\ - 6,75x_1x_2(x_1 - x_2) - 14,4x_1x_3(x_1 - x_3) + 7,2x_2x_3(x_2 - x_3) - 9,9 x_1x_2x_3;$$

$$\begin{aligned}
 y_2 &= 1,6x_1 + 2,1x_2 - 1,25x_1x_2 + 0,675x_1x_3 - 0,675x_2x_3 - \\
 &- 0,225x_1x_2(x_1 - x_2) - 2,925x_1x_3(x_1 - x_3) - 2,025x_2x_3(x_2 - x_3) + \\
 &\quad + 13,275x_1x_2x_3; \\
 y_3 &= 2,5x_1 + 6,3x_2 + 10,3x_3 + 1,35x_1x_2 + 6,525x_1x_3 + 2,7x_2x_3 + \\
 &\quad + 1,8x_1x_2(x_1 - x_2) + 8,325x_1x_3(x_1 - x_3) - 2,25x_2x_3(x_2 - x_3) - \\
 &\quad - 53,325x_1x_2x_3; \\
 y_4 &= 91x_1 + 49x_2 + 19x_3 + 38,25x_1x_2 + 60,75x_1x_3 - 128,25x_2x_3 + \\
 &\quad + 249,75x_1x_2(x_1 - x_2) + 6,75x_1x_3(x_1 - x_3) + 317,25x_2x_3(x_2 - x_3) - \\
 &\quad - 546,75x_1x_2x_3; \\
 y_5 &= 940x_1 + 540x_2 + 110x_3 - 585x_1x_2 - 292,5x_1x_3 + 382,5x_2x_3 - \\
 &\quad - 630x_1x_2(x_1 - x_2) - 787,5x_1x_3(x_1 - x_3) - 562,5x_2x_3(x_2 - x_3) - \\
 &\quad - 5585x_1x_2x_3.
 \end{aligned}$$

На рис. 1—3 графически представлены некоторые из полученных зависимостей в виде изолиний в треугольных диаграммах состав — свойство.

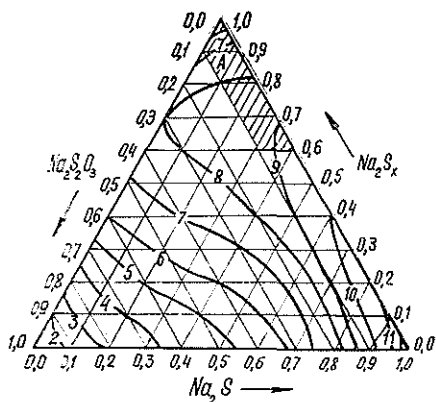


Рис. 1. Содержание сульфида натрия в черном щелоке (г серы на кг древесины) в зависимости от состава сернистых соединений варочного раствора.

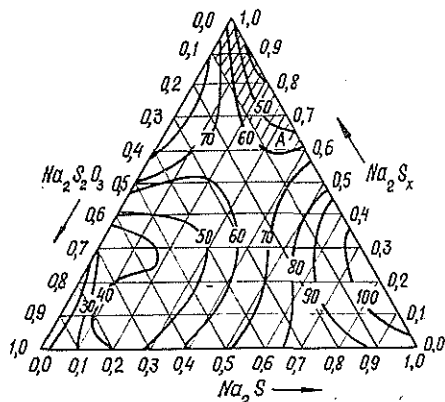


Рис. 2. Содержание сероводорода в слудочных газах (мг серы на кг древесины) в зависимости от состава сернистых соединений варочного раствора.

Аналитически координаты точек, принадлежащих изолиниям, вычисляли на ЭВМ «Наири-2».

Полученные данные показали, что с изменением состава сернистых соединений щелока, используемого на варку целлюлозы, в значительной мере изменяется и соотношение между серосодержащими компонентами черного щелока. Из рис. 1 видно, что количество сульфида натрия, обнаруживаемого в черном щелоке после сравнительных варок, уменьшается в два раза при замене сульфидной серы в варочном щелоке на полисульфидную и в десять раз — при замене сульфида натрия на тиосульфат натрия. Содержание тиосульфата натрия в черных щелоках возрастает почти пропорционально снижению концентрации сульфида натрия в них. Так, в области диаграммы А, соответствующей составу полисульфидного варочного раствора, черный щелок после варки целлюлозы содержит в 2,5 раза больше тиосульфата натрия, чем черный щелок после чистой сульфатной варки (опыт 1). Можно предположить,

что при регенерации щелоков от полисульфидной варки соответствующим образом снизятся и потери восстановленной серы в отделах выпарки и содо-регенерационном котле (СРК).

Максимальное содержание полисульфидов натрия в черном щелоке обнаруживается в случае варки со щелоком, в котором сульфидная сера полностью заменена на полисульфидную (опыт 2). Высокое содержание полисульфидов в черном щелоке обнаружено при варке на белом щелоке (опыт 1) и на щелоке, содержащем, в основном, тиосульфат натрия (опыт 3). Эти данные подтверждают, что сульфидная и полисульфидная сера образуются в процессе варки целлюлозы в результате окислительно-восстановительных реакций делигнификации с участием серы, в том числе и тиосульфат-ионов [4].

Замена сульфидной серы варочного щелока полисульфидной и ионами тиосульфата приводит, как видно из рис. 2 и 3, к уменьшению количества сероводорода и метилмеркаптана, обнаруживаемых в сдвухках из варочного котла. В области диаграммы А это снижение по сравнению с сульфатной варкой целлюлозы (опыт 1) составляет 50 % по сероводороду и 45 % по метилмеркаптану. При варках целлюлозы на щелоке, содержащем, в основном, тиосульфат натрия (опыт 3), снижение потерь восстановленной серы более значительно: на 80 % по сероводороду и на 90 % по метилмеркаптану.

Полученные данные позволяют прогнозировать, что при полисульфидной варке целлюлозы со щелоком, состав которого соответствует области диаграммы А на рис. 1—3 и оптимален с точки зрения увеличения выхода и улучшения свойств целлюлозы [2], потери восстановленной серы в атмосферу снизятся в два раза по сравнению с сульфатной варкой целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Малков Ю. А. Анализ полисульфидных варочных растворов. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1975, № 3, с. 100—104. [2]. Малков Ю. А., Папа Д и а н ь. Влияние состава сернистых соединений белого щелока на выход и свойства сульфатной целлюлозы.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1982, № 2, с. 108—112. [3]. Методика определения удельных выбросов вредных веществ в атмосферу на единицу продукции в целлюлозно-бумажной промышленности.— Т. 1, 2. Братск, 1979.— 200 с. [4]. Окислительно-восстановительные превращения серосодержащих компонентов варочных растворов при щелочных варках древесины/ Ю. А. Малков, Ю. Н. Непенин, В. В. Домницкий, М. Ю. Гугнин.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1979, № 5, с. 85—90. [5]. П е н Р. З., М е н ч е р Э. М. Статистические методы в целлюлозно-бумажной промышленности.— М.: Лесн. пром-сть, 1973.— 120 с. [6]. Kondo R y u n i c h i g o, T o m i o K. Поведение серы в процессе сульфатной варки.— J. Jap. Wood Res. Soc., 1977, v. 23, N 8, p. 388—399. [7]. S m o o k G. A. Some fresh thoughts on sulphur in kraft recovery.— Paper Trade J., 1973, v. 157, N 48, p. 17—24.

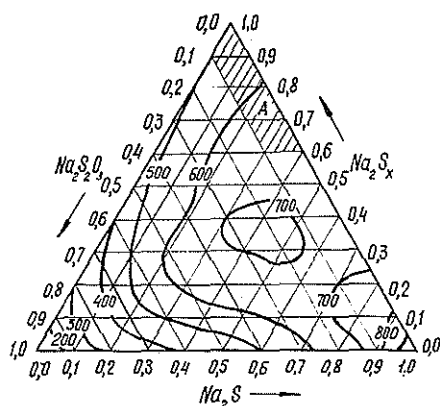


Рис. 3. Содержание метилмеркаптана в сдвучных газах (мг серы на кг древесины) в зависимости от состава сернистых соединений варочного раствора.