

Выходы

В результате проведенных исследований процесса размола волокнистого материала безножевым способом, был теоретически обоснован механизм процесса размола волокнистых полуфабрикатов при производстве готовой продукции в целлюлозно-бумажном производстве, основанный на комплексном параметре эффективности процесса размола. Это позволит найти оптимальные параметры работы установки, с точки зрения повышения её производительности, улучшения качества помола и снижения электропотребления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алашкевич, Ю. Д. Гидродинамические явления при безножевой обработке волокнистых материалов / Ю. Д. Алашкевич. – Красноярск, 2004. – 80 с.
2. Кутовая, Л. В. Обобщающий параметр безножевого способа обработки волокнистых полуфабрикатов: монография / Л. В. Кутовая, Ю. Д. Алашкевич. – Красноярск: СибГТУ, 2001. – 130 с.
3. Эдель, Ю. У. Ковшовые гидротурбины / Ю. У. Эдель. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград: Машиностроение, 1980. – 285 с.

УДК 661.183.2

Н.И. Богданович¹, проф., д-р техн. наук;
Е.А. Лагунова¹, ассист.;
Л.Н. Кузнецова¹, доц., канд. техн. наук;
С.А. Цаплина¹, доц., канд. техн. наук;
Н.В. Черная², проф., д-р техн. наук

e.lagunova@narfu.ru (¹С(А)ФУ имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск;

²Белорусский государственный технологический университет, г. Минск)

ПИРОЛИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

С ПОЛУЧЕНИЕМ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Модельные эксперименты по пиролизу технических лигносульфонатов (ЛСТ) с добавлением карбоната и сульфата натрия в количествах, соизмеримых с их содержанием в окисленных ЛСТ, показали, что развитая пористая структура получаемых углеродных материалов (после отмычки Na-оснований) и, соответственно, высокие показатели сорбционных свойств могут быть достигнуты при дозировке сульфата натрия 90–100 и карбоната натрия 30–40% в расчете на сухие вещества исходных ЛСТ [1, 2]. Рассчитанные на основании изотерм адсорбции бензола по уравнению Дубинина-Радушкевича параметры пористой структуры углей на основе окисленных ЛСТ и исходных с оптимальной добавкой солей натрия позволяют утверждать, что при не-

значительной разнице в режимах пиролиза таким образом можно без дополнительной парогазовой активации получать угли с одинаковыми параметрами пористой структуры. В связи с установлением активирующего действия солей натрия на процессы формирования пористой структуры угля при пиролизе ЛСТ на натриевом основании, представляло интерес исследовать влияние ионов натрия в наиболее активной форме – форме гидроксида на выход и адсорбционные свойства получаемых науглероженных материалов [3].

Предварительные эксперименты показали, что добавка щелочи от 1 до 3 условных единиц (у. е.) позволяет проводить пиролиз при значительно более низкой температуре, чем для исходных ЛСТ в отсутствии данного реагента, и обеспечивает формирование развитой высокопористой структуры активных углей (АУ), а значит и высоких адсорбционных свойств в отношении общепринятых адсорбатов: сорбции йода (J_2) и метиленового голубого (МГ) возрастают, соответственно, до 110% и 520 мг/г.

Из экспериментальных данных следует, что с увеличением расхода щелочи в области оптимальных дозировок резко возрастает количество отмываемого гидроксида натрия при незначительном накоплении карбоната натрия. Это может указывать на наличие определенных стехиометрических соотношений между количеством щелочи и содержанием кислородсодержащих функциональных групп лигносульфонатов. Действительно, проведенные стехиометрические расчеты подтверждают, что практически весь кислород, находящийся в исходных ЛСТ в химически связанном состоянии, переходит по реакции карбонизации в Na_2CO_3 . Не исключается влияние подобного вида взаимодействия между органической матрицей ЛСТ и $NaOH$ при термообработке и на формирование адсорбционных свойств АУ.

Таким образом, количество щелочи, необходимой для получения углеродных адсорбентов, можно регулировать, учитывая (или изменяя) содержание кислорода в различных лигнинах и контролируя содержание гидроксида и карбоната натрия в водных экстрактах, получаемых при промывке карбонизованных продуктов.

Для снижения количества кислородсодержащих групп в ЛСТ мы использовали предварительную термообработку (предпиролиз) при температурах 100 - 400°C. При этом наблюдалось снижение массы ЛСТ и соответствующее ему концентрирование элементного углерода. Последующая термообработка получаемого при предпиролизе науглероженного материала в присутствии $NaOH$ приводит к существенному росту выхода активного угля в расчете на органические вещества ЛСТ. Особенно резкое увеличение выхода активного угля на-

бллюдается при использовании для активации карбонизованного остатка от предпиролиза в температурном интервале 200 - 300⁰С и с увеличением дозы NaOH. Дальнейшее повышение температуры предпиролиза (300 - 350⁰С) приводит к стабилизации выхода АУ на уровне 34 - 35% к органическим веществам ЛСТ вне зависимости от количества вводимой щелочи.

Наблюдаемая особенность влияния температуры предобработки ЛСТ на последующее формирование угольной массы подтверждает высказанное выше предположение о характере взаимодействия кислородсодержащих групп с NaOH в процессе активирования. Избыток кислорода перераспределяется по реакции окисления-восстановления в активированной щелочью лигнинной матрице таким образом, что приводит к “выгоранию” угля и соответствующему перерасходу NaOH за счет образования Na₂CO₃. Следовало ожидать, что именно предподготовка ЛСТ термообработкой в температурном интервале 200-300⁰С в наибольшей мере скажется на адсорбционных свойствах синтезируемого АУ. На рис. 1 представлены экспериментальные данные, характеризующие формирование адсорбционных свойств АУ в отношении гептана (экскаторный метод), J₂ и МГ. Как следует из расположения опытных точек на графиках (рис.1), температура предпиролиза 200⁰С является достаточной для формирования узких микропор, ответственных за адсорбцию гептана из газовой фазы при дозировках NaOH 1,4 у.е. и выше. С увеличением дозы данного реагента адсорбция гептана растет достигая значения 1500 мг/г, что недостижимо для других методов активирования. Таким образом можно утверждать, что NaOH активирует углеродную матрицу на уровне микропор не столько в результате катализа ион-радикальных взаимодействий, сколько по топохимическим реакциям, приводящим к изменению турбостратной структуры АУ. Судя по значению максимальной адсорбции подобные изменения должны приводить к полному разрыванию турбостратной структуры и образованию аморфных гексагональных сеток, произвольно ориентированных в пространстве, и исключающих наличие взаимно ориентированных (по типу графита) участков.

Адсорбционные свойства АУ в отношении МГ также практически полностью формируются при использовании ЛСТ, термообработанных перед активированием при температуре 200⁰С. Однако, образовавшаяся пористая структура, ответственная за сорбцию МГ (супермикро- и мезопоры), сохраняется при повышении температуры предобработки до 300⁰С, в то время как объем микропор (по адсорбции гептана) при этом резко (почти в 3 раза) снижается. Можно пред-

положить, что предобработка ЛСТ при температурах около 200°C оптимальным образом активизирует макромолекулы ЛСТ к последующему взаимодействию со щелочью, не приводя при этом к развитию конденсационных процессов, препятствующих в последующем протеканию топохимических реакций.

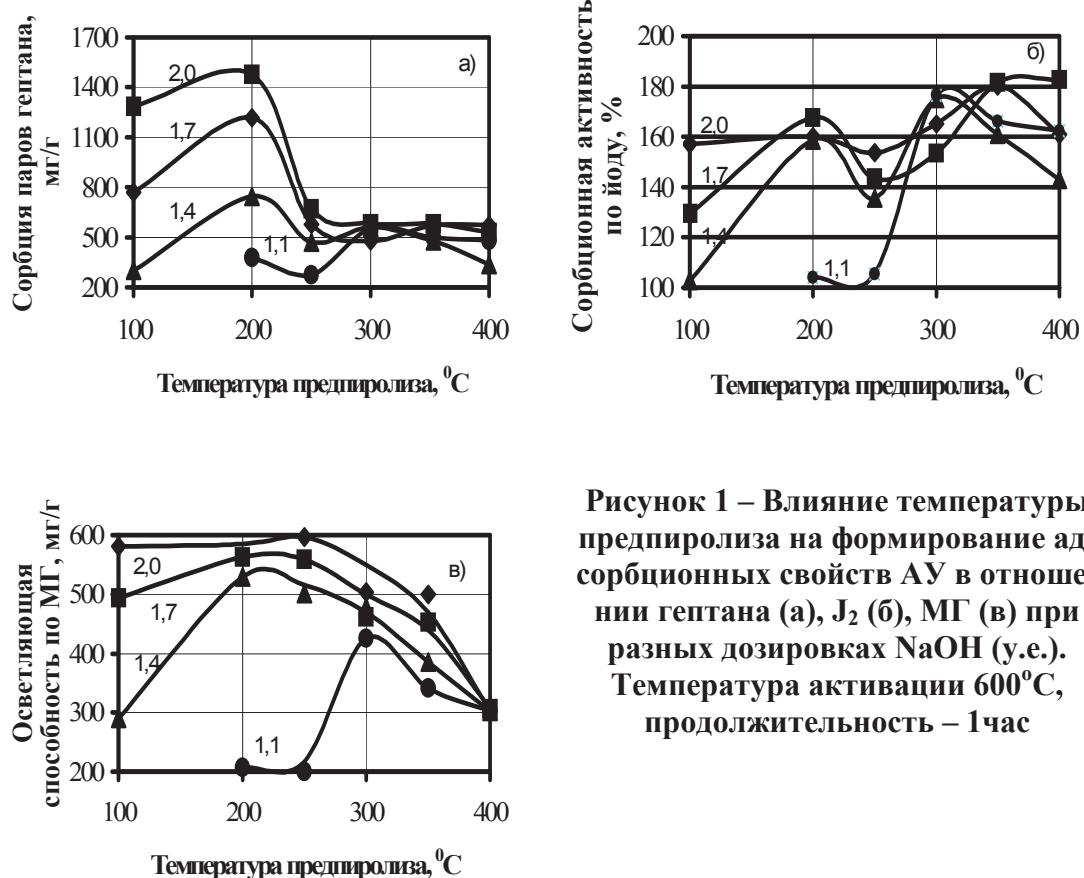


Рисунок 1 – Влияние температуры предпиролиза на формирование адсорбционных свойств АУ в отношении гептана (а), J₂ (б), МГ (в) при разных дозировках NaOH (у.е.). Температура активации 600°C, продолжительность – 1 час

Из полученных данных следует важный практический вывод, исследование которого не предполагалось при постановке задачи: температурная предобработка ЛСТ не только приводит к уменьшению содержания элементного кислорода в ЛСТ, но и является действительным методом формирования новой органической матрицы, впервые, более устойчивой к термораспаду при последующем нагреве в присутствии NaOH, а во-вторых – более активной при формировании пор, ответственных за адсорбцию.

Адсорбция йода полученными АУ сложным образом зависит от температуры предпиролиза и дозировок NaOH. Некоторое снижение адсорбции J₂ при повышении температуры предпиролиза с 200 до 250°C в области дозировок 1,4 и 1,7 у.е. является, скорее всего следствием процесса формирования пористой структуры, при которой мик-

ропоры с полушириной менее 0,5 нм, практически недоступны для адсорбции J_2 и МГ, однако J_2 , имеющий меньший эффективный диаметр молекулы, должен сорбироваться по промежуточному типу между адсорбцией гептана и МГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фадеев С.М., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А., Богданович Н.И. Пиролиз ЛСТ в присутствии карбоната и сульфата натрия // Экология северных территорий России, Т.2: мат-лы международ. конф., Арх-к, ИЭПС УрОРАН, 2002, с.585-590.
2. Богданович Н.И., Добеле Г.В., Цаплина С.А., Фадеев С.М., Кузнецова Л.Н. Термохимическая активация технических лигнинов сульфатом и карбонатом натрия // Современные теоретические модели адсорбции в пористых средах: мат-лы Всерос.сим. с участием иностранных ученых, М. ИФХ РАН, 1999, с.65.
3. Богданович Н.И. Пиролиз технических лигнинов //Изв. ВУЗов, Лесной журнал 1998, № 2-3, с.120-132.

УДК 676.2 : 501

И.В. Войтов, д-р техн. наук, проф., ректор rector@belstu.by
(БГТУ, г. Минск)

КОНЦЕПТУАЛЬНОЕ РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА

В технологии бумаги и картона широко используют различные волокнистые полуфабрикаты (первичные и вторичные), а также функциональные (для проклейки, упрочнения, наполнения и т.д.) и процессные (для управления электрокинетическим потенциалом и дисперсностью присутствующих частиц дисперсной фазы, а также для структурообразования, удержания, флокуляции и т.д.) химические вещества. Эффективность применения химических веществ зависит от многих технологических факторов, поскольку технология получения бумаги и картона относится к сложным химико-технологическим системам [1]. Качество готовой продукции зависит от каждой стадии производственного цикла [1, 2], а на ее себестоимость влияют расходы применяемых химических веществ.

Применяемые волокнистые полуфабрикаты, получаемые из хвойных и лиственных пород древесины, отличаются морфологическим строением, размерами, фракционным составом и, следовательно, бумагообразующими свойствами. Целлюлозные волокна относятся к