

ЛИТЕРАТУРА

1. Фиалков Ю.Я., Маликина П.Е. Химические диаграммы парциальных мольных объемов двойных жидких систем // Украинский химический журнал. – 1979. – Т. 43. – №12. – С. 1247 – 1251.
2. Фиалков Ю.Я., Маликина П.Е. Общие характеристики химических диаграмм парциально - молярно - объемных свойств двойных жидких систем // Украинский химический журнал. – 1978. – Т. 44. - №8. – С. 881 – 884.
3. Фиалков Ю.Я., Маликина П.Е. Химические диаграммы отклонения от аддитивности парциальных мольных свойств двойных жидких систем // Украинский химический журнал. – 1981. – Т. 47. – №3. – С. 254 – 258.
4. Маликина П.Е. Парциальные свойства в физико-химическом анализе двойных жидких систем. Автореф. канд. дис. – Киев, 1986.
5. Тагер А.А., Адамова Л.В. Объемы смешения жидкостей и их значение для современной теории растворов // Успехи химии. – 1980. – Т. XLIX. – Вып. 4. – С. 618 – 636.
6. Гурарий Л.Л. Калориметрическое исследование процессов смешения в бинарных и тройных системах полярные растворители – ароматические углеводороды. Автореф. канд. дис. – Мн., 1978.
7. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. Т. 1. – М.: Химия, 1970.

УДК.676.2

Е. Г. Шлык, аспирант; Г.М. Горский, профессор

**РАСТВОРИМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В
В ЖЕЛЕЗОВИННО-НАТРИЕВОМ КОМПЛЕКСЕ**

The article examines the process of solution of cellulose fibres into ENWN.

Растворяющая способность ЖВНК определяется в первую очередь содержанием NaOH и условиями осуществления самого процесса растворения целлюлозы: порядком смешения реагентов, температурой и интенсивностью перемешивания, видом и степенью полимеризации исходной целлюлозы [1].

Основным фактором растворимости целлюлозы является температурно-временной режим приготовления растворов. На рис.1 приведена зависимость степени растворимости сульфатной беленой целлюлозы хвойных пород древесины со степенью помола 14⁰ШР и временем растворения 15 мин от температуры. Степень растворимости рассчитывалась по формуле

$$CP = [(m_0 - m) / m] \cdot 100,$$

где CP – степень растворимости, %; m_0 – масса исходного образца, г; m – масса нерастворившегося образца, г [2].

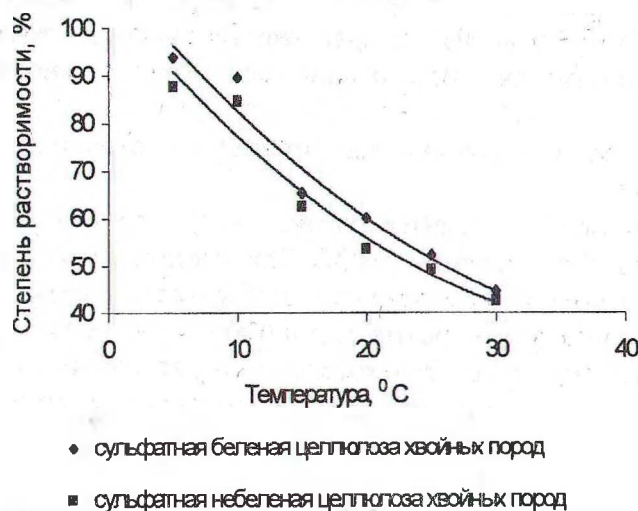


Рис. 1. Зависимость степени растворимости различных видов целлюлозы от температуры

Как видно из рис. 1, при увеличении температуры растворимость целлюлозы резко падает. Принимая во внимание то, что поддержание низкой температуры в процессе растворения требует специального термостатирующего устройства, усложняющего постановку анализа в производственных условиях, мы приняли оптимальную температуру 20°C.

Растворимость целлюлозы в ЖВН-комплексах, содержащих различную концентрацию свободной NaOH, изучалась на пяти видах целлюлозы. В табл. 1 приведены результаты определения растворимости.

Таблица 1

Результаты определения растворимости целлюлозы в ЖВНК с различной концентрацией свободной NaOH

Вид целлюлозы	Содержание свободной NaOH, %									
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	5,5	6,0	
Сульфитная хвойная беленая	3,0	5,0	8,3	16,4	52,0	72,7	99,1	99,7	100	
Сульфитная хвойная небеленая	3,5	5,7	9,1	17,8	54,0	75	99,2	99,8	100	
Сульфатная хвойная беленая	1,0	2,3	4,4	10,2	15,8	44,6	68,7	69,2	71,9	
Сульфатная хвойная небеленая	1,3	3,1	4,6	11,2	12,7	42,2	65,4	69,4	71,6	
Сульфитная листовая беленая	13,8	14,2	16,4	19,8	23,0	44,0	98,4	98,8	99,2	

На рис. 2 приведены результаты определения растворимости целлюлозы в ЖВНК с различным содержанием NaOH.

Кривые зависимости растворимости целлюлозы от изменения содержания свободной NaOH от 0,5 до 6% имеют одинаковую S-образную форму, что свидетельствует об общих для всех закономерностях процесса растворения в ЖВНК.

Общим для всех целлюлоз является то, что их растворимость с увеличением содержания свободной NaOH в ЖВНК возрастает. По динамике изменения растворимости кривую растворимости для каждого вида целлюлозы можно разделить на три области:

- 1) область набухания и медленно возрастающее растворение (содержание NaOH изменяется от 0,5 до 2%);
- 2) область характеризуется скачкообразным возрастанием растворимости при незначительном увеличении содержания NaOH. Так как при этом в раствор переходит 40–60% целлюлозы, то скачок можно объяснить интенсивным растворением α -целлюлозы;
- 3) область медленного растворения целлюлозы при дальнейшем увеличении содержания щелочи в растворителе. Она обусловлена растворением наиболее высокомолекулярной и высокоориентированной фракции целлюлозы, на долю которой приходится 20–30%.

Резкое изменение растворимости целлюлозы в области концентраций свободной NaOH от 1,5 до 4% указывает на химическое взаимодействие комплекса с целлюлозой [3]. Это очевидно из того факта, что даже 18%-ный раствор NaOH не способен растворить целлюлозу более чем на 20%.

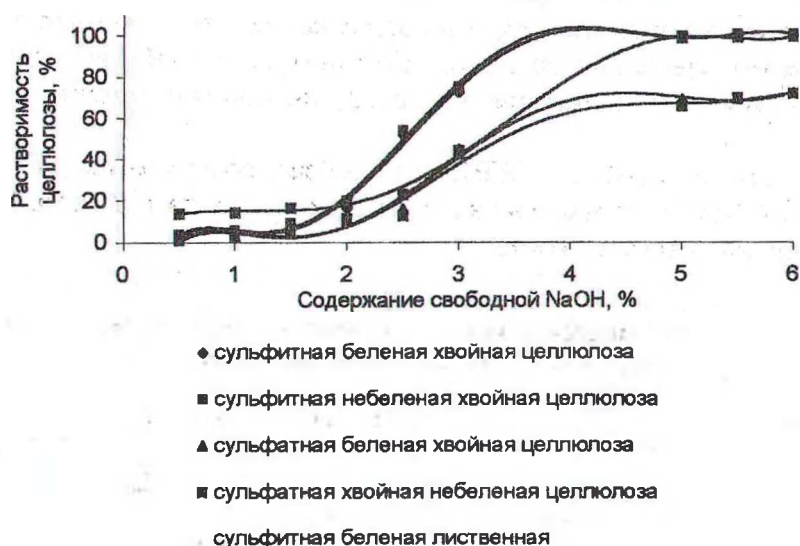


Рис. 2. Зависимость растворимости целлюлозы в ЖВНК от содержания NaOH в растворе

На наш взгляд, растворение целлюлозы следует рассматривать как одновременное взаимодействие щелочи и комплекса [4]. Присутствующие в растворителе гидроксильные ионы, обладая большой протонакцепторной силой и относительно малыми размерами, способны проникнуть не только в аморфные участки целлюлозных микрофибрилл, но и в глубинные кристаллические участки и образовать водородные связи с гидроксильными группами макромолекул целлюлозы. В результате этого процесса разрушаются силы межмолекулярного сцепления, и в первую очередь водородные связи в целлюлозе. Присутствие ЖВНК позволяет процессу пойти глубже. Большие по размеру молекулы ЖВНК способны только вслед за гидроксильными ионами проникать в набухшую структуру целлюлозы и, в свою очередь, образовывать прочные связи с макромолекулами, тем самым способствуя переходу в раствор.

При полном растворении целлюлозы в ЖВНК система становится гомогенной. В процессе растворения система гетерогенная, состоящая из двух фаз – набухшего полимера и разбавленного раствора полимера в растворителе.

В работе использовался раствор ЖВНК, содержащий 3,2% свободной NaOH.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедова В.В., Марченко Г.Н., Крестов Г.А. Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных. – М.: Наука, 1991.
2. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров. – М.: Химия, 1996.
3. Целлюлоза и ее производные. Т.1 / Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. – М., 1974.
4. Старченко Л.В. Оценка реакционной способности беленых и небеленых целлюлоз // Методы исследования целлюлозы. – Рига, 1988. – С.175–176.

УДК 547.724.1

О.В. Остроух, ассистент; В.С. Болтовский, доцент; Т.П. Цедрик, доцент

ПОЛУЧЕНИЕ ФУРФУРОЛА ДЕГИДРАТАЦИЕЙ ПЕНТОЗНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ СВЧ

There was described a workflow of integrated wasteless treatment of pentose containing plant raw materials to obtain of furfural by dehydration of pentose solutions using of ultrahigh frequency electromagnetic field energy and to obtain of fodder supplement by bioconversion of cellolignine.

Фурфурол и его многочисленные производные широко используются в различных отраслях промышленности: в качестве селективных растворителей при очистке смазочных масел и нефтепродуктов, для синтеза ряда фармацевтических препаратов, при получении полимерных материалов (фуриловых, фурфуролкарбамидных, фурфуролацетоновых) и т. д.

Фурфурол в промышленных масштабах получают только способом гидролиза растительного сырья. Потребности в фурфуроле превышают его производство.

В настоящее время в промышленности реализованы парофазные методы получения фурфурола. Образование фурфурола из пентозанов растительного сырья является многоступенчатой гетерогенной реакцией, осложненной массообменными процессами. Даже при соблюдении всех требований технологического режима выход фурфурола не превышает 50–60 % от теоретически возможного [1, 2].

Одним из перспективных способов является получение фурфурола путем дегидратации пентозных растворов. Протекание процесса в гомогенных условиях позволяет стабилизировать температуру реакции и обеспечить равномерное распределение катализатора, значительно уменьшить потери фурфурола за счет макрокинетических факторов, характерных для парофазных способов его получения, и в результате добиться выхода фурфурола, близкого к теоретически возможному [3,4]. Однако этот способ до настоящего времени не нашел практического применения главным образом в связи с низким выходом фурфурола от массы сырья, высоким расходом пара, карамелизацией оборудования в результате осмоления фурфурола.

Использование энергии электромагнитного поля (ЭМП) сверхвысоких частот (СВЧ) позволяет осуществить практически безинерционный интенсивный нагрев в