

стиками слоя, определяющими работоспособность материала в системах электростатической записи информации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Гайдялис В. И., Маркевич Н. Н., Монтримас Э. А. Физические процессы в электрофотографических слоях ZnO.— Вильнюс: Минтис, 1968.— 486 с. [2]. Зосим З. Л., Максимова Т. А. Применение и свойства копировальных видов бумаги: Обзор. информ. / ВНИПИЭИлеспром.— М., 1972.— 36 с. [3]. Исследование влияния композиционного состава диэлектрических покрытий на электрофизические показатели электрографических материалов / А. С. Головков, А. В. Морев, Е. Ф. Воронин и др. // Исследование физико-химических свойств бумаги: Сб. тр. / ЦНИИБ.— М.: Лесн. пром-сть, 1983.— С. 76—85. [4]. ОСТ 13-163—83. Полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства. Резонансный метод определения модуля сдвига и добротности.— М.: Изд-во стандартов, 1983.— 15 с. [5]. Пат. 3717859 США, Electrographic record system, having a self spacing medium / A. D. Brown, C. Heights, J. Blumental.— Оpubл. в 1973 г. [6]. Korczinski A., Rogaczewski L. Papiery do zapisu elektrostatycznego // Przegląd papierniczy.— 1978.— N 8.— S. 271—281.

Поступила 12 сентября 1989 г.

УДК 630* 892.6

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СКИПИДАРА (БЕЗ ПИНЕНА) И ЕГО КОМПОНЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

А. Я. КИПОВСКИЙ, В. А. ВЫРОДОВ, Г. А. СТЕПАНОВА

Ленинградская лесотехническая академия

При производстве пиненов и синтетической камфары в качестве побочного продукта в значительных количествах образуется низкосортный скипидар без пинена, который не всегда квалифицированно используют для дальнейшей переработки. В 1979 г. на Борисовском бумажно-лесохимическом заводе на основе экстракционного и обеспиноленного скипидара было организовано производство полимеров терпенов, однако выход целевого продукта по принятой технологии составляет не более 50...55 %. Благодаря своим уникальным свойствам, полимеры терпенов нашли широкое применение во многих отраслях промышленности: при получении различных адгезивов, клеев-расплавов, клеев, чувствительных к давлению [4, 5]; в композициях для замасливателей стекловолокна, при изготовлении твердых и жидких лыжных мазей [1, 6]; в ряде рецептов лакокрасочных материалов. Круг потребителей полимеров терпенов постоянно расширяется, уже сегодня спрос на этот ценный продукт значительно превышает его производство.

В связи с этим возникла необходимость совершенствовать существующую технологию полимеризации скипидара с целью увеличения выхода целевого продукта.

Ранее [2] было показано, что наиболее высокий выход полимерных продуктов достигается при использовании титанового катализатора СТП-82; при этом качество получаемых полимеров полностью соответствовало предъявляемым требованиям.

Исходя из вышесказанного, для изучения реакции полимеризации в качестве исходного сырья был выбран живичный скипидар без пинена, а в качестве катализатора — титановый катализатор СТП-82 Горьковского ПО Оргсинтез. Кинетические закономерности реакции полимеризации в жидкой фазе изучали в интервале температур 100...160 °С. Отдельно рассматривали превращения основных компонентов

скипидара, а также скипидара в целом. Так как скипидар без пинена в большинстве случаев содержит эмульгированную воду (объемная доля до 1,5 %*), то перед подачей на переработку его приходится сушить. Поэтому рассмотрены вопросы о влиянии влаги на выход и качество целевых продуктов.

Все опыты проводили в реакторе с геометрически подобной мешалкой при постоянном числе оборотов, обеспечивающем интенсивное механическое перемешивание реакционной смеси. Количество катализатора во всех опытах составляло 2,5 % от массы сырья, продолжительность реакции изменялась от 0,25 до 3,0 ч.

Статистическую обработку экспериментальных данных и построение кинетических кривых осуществляли при помощи ЭВМ ЕС-1020. Кинетические константы рассчитывали на основании основного уравнения массопередачи и метода «сечений» [3], позволяющего учитывать не только энергию активации диффузионных процессов, но и энергию химических превращений. Кинетические константы реакции полимеризации определяли по изменению суммарной концентрации монотерпенов и концентрации отдельных терпеновых углеводородов, входящих в состав скипидара. Суммарную концентрацию монотерпенов находили весовым способом после вакуум-дистилляции реакционной массы через определенные промежутки времени. Концентрацию отдельных терпеновых углеводородов определяли методом ГЖХ.

По результатам проведенных работ (рис. 1) установлено, что основное количество полимерных продуктов образуется за счет 3-карена и дипентена, в меньшей степени — за счет терпинолена. Такие соединения, как парацимол, γ - и α -терпинены, практически не участвуют в реакции полимеризации. Другие монотерпены, имеющие низкие начальные концентрации, полностью или частично вступают в реакцию диенового синтеза.

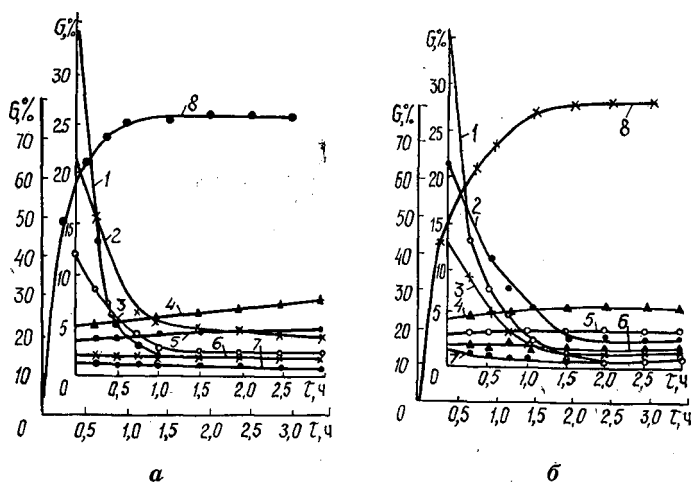


Рис. 1. Зависимость изменения массовой доли G , %, основных компонентов обезвоженного скипидара без пинена (а) и скипидара без пинена, содержащего объемную долю воды 1,5 % (б), от продолжительности процесса τ , ч, при температуре 160 °С: 1 — 3-карен; 2 — дипентен; 3 — терпинолен; 4 — парацимол; 5 — α -терпинен; 6 — γ -терпинен; 7 — камфен; 8 — полимеры терпенов.

Характер полученных кинетических кривых (рис. 2) свидетельствует о том, что полимеризацию скипидара, как обезвоженного, так и с объемным содержанием воды $\sim 1,5$ %, можно рассматривать как реакцию первого порядка.

Найденные значения условных констант скоростей реакций K , температурных коэффициентов γ и эффективных энергий активации E и E_c полимеризации для обезвоженного скипидара и его основных

* Это максимальное количество воды, которое способно образовать со скипидаром стойкую эмульсию.

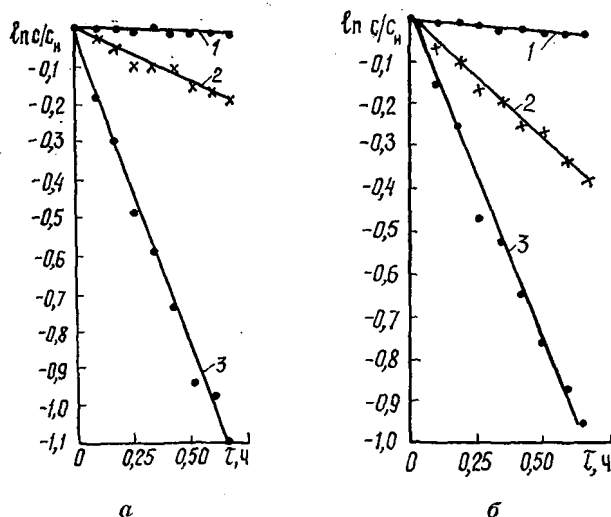


Рис. 2. Зависимость изменения значения $\ln c/c_0$ от продолжительности процесса полимеризации τ , ч, обезвоженного скипидара (а) и скипидара, содержащего объемную долю воды 1,5 % (б), при трех значениях температуры: 1 — 100; 2 — 140; 3 — 160 °С; c — суммарная концентрация монотерпенов в реакционной смеси на момент времени τ ; c_0 — начальная суммарная концентрация монотерпенов в реакционной смеси

компонентов приведены в числителе таблицы, а для скипидара с объемной долей воды $\sim 1,5\%$ — в знаменателе таблицы.

Из данных таблицы видно, что с увеличением температуры скорость реакции полимеризации скипидара возрастает при температурном коэффициенте 2,5. Это дает основание ожидать наибольшего выхода полимерных продуктов при высоких температурах процесса. В то же время характер кривых (рис. 3) свидетельствует о снижении скорости реакции во времени, что можно объяснить уменьшением концентрации монотерпенов в реакционной среде, а также частичным «отравлением» катализатора.

Из таблицы также видно, что полимеризация скипидара с объемным содержанием воды 1,5 % с точки зрения кинетики протекает аналогично обезвоженному скипидару, правда, при более низком температурном коэффициенте.

Терпеновый углеводород	$K \cdot 10^{-9}$, 1/с, при температуре, °С			γ	E , кДж/моль	E_c , кДж/моль
	100	140	160			
3-карен	1,25	11,84	108,64	3,0	100	112
	2,25	48,42	156,92	1,8	95	115
Дипентен	1,32	5,68	38,22	2,6	75	83
	2,47	18,52	75,17	2,0	76	100
Терпинолен	—	3,92	47,89	3,5	186	180
	—	22,85	107,25	2,2	115	120
Скипидар без пинена (в целом)	1,06	8,08	50,08	2,5	86	88
	2,28	22,13	58,75	1,6	73	81

Примечание: E — эффективная энергия активации, рассчитанная в соответствии с уравнением Аррениуса; E_c — эффективная энергия активации, вычисленная при использовании метода сечений.

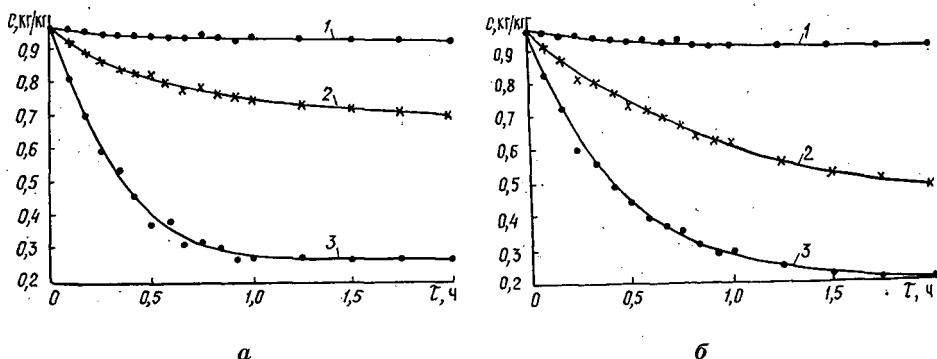


Рис. 3. Кинетические кривые изменения суммарной концентрации c , кг/кг, монотерпенов обезвоженного скипидара (а), скипидара, содержащего объемную долю воды 1,5 % (б), в зависимости от продолжительности процесса полимеризации τ , ч, при трех значениях температуры: 1 — 100; 2 — 140; 3 — 160 °С

Сопоставляя кинетические константы, полученные для скипидара в целом и для отдельных монотерпенов (с учетом их начальных концентраций), можно сказать, что они хорошо согласуются между собой. Учитывая, что суммарную концентрацию монотерпенов определяли весовым методом после вакуум-дистилляции полимеризата (т. е. принимали во внимание лишь полимеризационные процессы), а концентрацию отдельных мономеров находили газожидкостной хроматографией (т. е. учитывали как поли-, так и изомеризационные процессы), можно сделать вывод, что основная роль в рассматриваемом процессе принадлежит реакциям полимеризации при незначительных изомеризационных превращениях.

Механизм влияния воды на увеличение выхода полимеров терпенов достоверно не установлен. Можно предположить, что титановый катализатор, обладающий высокими влагопоглощающими свойствами; адсорбирует эмульгированную в скипидаре воду. При разогревании реакционной смеси, еще при сравнительно низких температурах (80...100 °С), на поверхности катализатора начинают протекать химические процессы с характерным экзотермическим эффектом. В результате происходит резкое разогревание катализатора, что, в свою очередь, приводит к быстрому вскипанию находящейся в его порах воды. Следовательно, поверхность катализатора освобождается от осевших на ней продуктов реакции, что в определенной степени сохраняет активность катализатора во времени и улучшает гидродинамические условия проведения процесса. С выходом на высокие значения температуры катализатор практически полностью освобождается от поглощенной влаги; на его поверхности вновь накапливаются окисленные полимерные продукты. В пользу такого предположения свидетельствуют экспериментальные данные, показывающие, что при объемном содержании в скипидаре 1,5 % воды выход неокисленных (светлых) полимеров возрастает на 4...5 % с увеличением количества темноокрашенных (окисленных на поверхности катализатора) продуктов на 2 %. Суммарный же выход полимеров терпенов возрастает на 6...7 % по сравнению с обезвоженным скипидаром.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Бардышев И. И. Синтетические и модифицированные продукты на основе канифоли и скипидара: Сб. науч. тр. ЦНИЛХИ.— М.: Лесн. пром-сть, 1967.— Вып. 18.— С. 81—94. [2]. Выродов В. А., Старцева Л. Г., Степанова Г. А. Каталитические превращения компонентов скипидара и получение полимеров терпе-

нов: Обзор. информ.— М.: ВНИПИЭИлеспром, 1986.— 44 с.— (Лесохимия и подсочка; Вып. 3). [3]. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов.— М.: Химия, 1969.— 624 с. [4]. Нестерова Е. Т., Старостина Е. Б. Обзор производства и применения для адгезивов клейких смол на основе терпеновых углеводородов // Гидролиз. и лесохим. пром-сть.— 1979.— № 4.— С. 11—12. [5]. Пат. 4356409 США, МКИ В 60 Р 13/00. Липкие ленты / (США).— № 239222; Заявл. 27.02.81; Оpubл. 09.11.82. [6]. Старостина Е. Б., Нестерова Е. Т., Сидельников А. И. Направления использования скипидара // Гидролиз. и лесохим. пром-сть.— 1987.— № 1.— С. 26—27.

Поступила 22 января 1990 г.

УДК 630*18

ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ В ЛЕСНОМ КОМПЛЕКСЕ

И. В. КУДРЯВЦЕВА, О. А. ТЕРЕНТЬЕВ, А. И. ШИШКИН

Научный совет по проблеме комплексного использования и воспроизводства лесных ресурсов МКС АН СССР в Ленинграде
Ленинградский технологический институт ЦБП

Проблемы экологии в развитии лесного комплекса являются в настоящее время определяющими по всем его подотраслям. Экологичность всего цикла, начиная с технологии заготовки исходного сырья и до производства конечного продукта, до последнего времени не оценивали, а рассматривали отдельные участки.

В настоящее время обеспечить высокую экологичность всего лесного комплекса можно лишь по системному принципу на основе комплексного подхода к эксплуатации и восстановлению биогеоценоза.

Единых критериев оценки системы экологичности не существует, поэтому необходимо применить в зависимости от региональных условий различные концепции эколого-экономической оптимизации взаимодействия производств отдельных подотраслей лесного комплекса с окружающей средой.

Это относится к проблеме лесовосстановления и лесозаготовки, лесопилению и деревообработке, целлюлозно-бумажному и гидролизному производствам. Достижение оптимальных с экологических позиций выходных параметров для каждой подотрасли с учетом всего производственного цикла может быть обеспечено за счет:

1) целенаправленной инвестиционной политики;

2) обоснования очередности экологического совершенствования отдельных этапов технологического цикла с учетом показателей экономического приоритета;

3) внедрения высокоэффективных малоотходных ресурсосберегающих технологий и оборудования, обеспечивающих выполнение критериев допустимой экологической нагрузки на окружающую среду.

Основные отходы лесопильного производства — это опилки, щепка, отсев, кора и древесная пыль. В последние годы в условиях сложившегося дефицита древесного сырья и повышения его стоимости, данные отходы стали использовать для производства технологических и топливных брикетов. Вместе с тем, еще высок процент не используемых на технологические нужды отходов, которые в большинстве своем являются «загрязнителями», отрицательно действующими на окружающую среду.

Основные потребители воды на лесопильно-деревообрабатывающих предприятиях — бассейны лесопильного и окорочного цехов, цехи ДВП, ДСП, мебели и фанеры. Схема очистки стоков от бассейна увеличивает мощность проектируемых головных сооружений и капиталовложения на их строительство на 20...40 %.