

исходного лака по сравнению с лаком, содержащим наполнители, изменилась от 0,42 до 0,46.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наилучшими наполнителями лака, химически связывающими ацетон и стирол, являются монтмориллонит и палыгорскит, которые имеют значительную необратимость сорбции как в абсолютном, так и в относительном выражениях. Необратимость искусственных сорбентов значительно ниже природных, хотя максимальная сорбция ацетона выше на аэросиле, чем на глинистых минералах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бельчинская Л. И., Краснобаярова Л. В., Мезенцева В. Т. Избирательность адсорбции летучих компонентов полиэфирного лака глинистыми сорбентами // Лесн. журн.—1989.—№ 3.—С. 88—90.—(Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Бельчинская Л. И., Краснобаярова Л. В., Мезенцева В. Т., Маликов Б. Ф. Об эффекте введения в полиэфирный лак искусственных сорбентов // Лесн. журн.—1989.—№ 4.—С. 84—87.—(Изв. высш. учеб. заведений). [3]. ГОСТ 17537—72 (СТ СЭВ 3388—81). Материалы лакокрасочные. Методы определения массовой доли летучих и нелетучих.—Введ. 01.01.73. [4]. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов.—Киев: Наук. думка, 1988.—С. 99.

Поступила 11 июля 1991 г.

УДК 630*813

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫМ МЕТОДОМ

А. А. КОМИССАРЕНКОВ, Р. Г. АЛИЕВ, А. В. БУРОВ,
В. В. ШАРКОВ, Л. Б. ЛУФЕРОВА

Технологический институт ЦБП (г. Санкт-Петербург)

При органосольвентной делигнификации древесины выделяющийся в варочный раствор лигнин претерпевает ряд изменений, связанных с его попеременной деструкцией и конденсацией. На конечных стадиях процесса варочный раствор насыщается растворенным лигнином, что резко замедляет и, в конечном итоге, приостанавливает выделение его из древесины, при этом часть растворенного лигнина осаждается на целлюлозу. Можно ожидать, что при введении в систему активного сорбента, устойчивого к высоким температурам варки, некоторое количество лигнина будет сорбироваться на его развитой поверхности. Дополнительное выведение из раствора определенной части лигнина, соответствующее сорбционной емкости сорбента, способствует поддержанию сниженной концентрации его в растворе в течение всего технологического процесса, что может привести к увеличению скорости делигнификации и снижению остаточного лигнина в целлюлозе и на ее поверхности за счет конденсации лигнина.

В настоящей работе изучалось влияние различных образцов неорганических сорбентов на процесс делигнификации водно-этанольными растворами.

Известно [3], что высокое содержание этанола (40...60 % от объема) в водно-этанольной смеси для делигнификации древесины повышает давление в варочных котлах до 1,2...2,0 МПа, приводит к дополнительным затратам, связанным с регенерацией варочного раствора. Однако при уменьшении его содержания до 20 % от объема резко снижается эффективность делигнификации. Применение добавок неор-

ганической природы может позволить при низком содержании этанола в системе сохранить высокую эффективность делигнификации.

Варку древесины осины проводили в автоклавах из нержавеющей стали при гидромодуле 5, температуре 180 °С, продолжительности 3 ч в водно-этанольном растворе с содержанием этанола 20 % от объема.

В качестве добавок использовали неорганические сорбенты на основе гидроксидов кремния, олова, титана, алюминия, сурьмы и их солевые формы (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}). Содержание ионов металлов в составе твердой фазы соответствовало полному замещению функциональных групп поверхности сорбентов и не превышало 2 мг-экв./г сорбента. Величина добавок во всех случаях оставалась постоянной, равной 20 % от массы абс. сухой древесины.

Применение в качестве добавок в процессе органосольвентной варки совместно осажденных гидроксидов олова (IV) и титана (IV), а также сурьмы (IV) и титана (IV) (выбор обусловлен высокой удельной поверхностью образцов) показало, что эти гидроксиды оказывают заметное влияние на процесс делигнификации древесины в данных условиях варки (табл. 1).

Таблица 1

Влияние совместно осажденных гидроксидов металлов на показатели качества полуфабриката

Мольное отношение компонентов сорбента			Удельная поверхность сорбента, м ² /г	Выход полуфабриката, %	Содержание остаточного лигнина, %	Степень полимеризации
TiO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₃				
1	10	—	160	54,6	11,1	759
1	5	—	210	53,0	7,3	274
1	1	—	275	48,8	7,9	359
1	—	2	140	55,5	12,2	238
1	—	1	150	55,0	11,7	297
1	—	0,2	300	52,0	9,2	390
—	—	—	—	48,4	5,9	210

Гетерогенные добавки, как следует из табл. 1, снижают процесс деградации углеводной части древесины, но при этом содержание остаточного лигнина в полуфабрикате выше, чем в контрольном опыте (без добавки сорбента). Наблюдается тенденция снижения содержания остаточного лигнина и выхода полуфабриката при уменьшении содержания гидроксида олова (IV) и сурьмы (V) в составе гетерооксидного сорбента, что коррелируется с изменением их кислотно-основных свойств.

Известно [4], что ионообменное замещение функциональных групп силикагеля ионами металлов приводит к снижению льюисовской кислотности в соответствии с рядом: $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Для проверки влияния кислотно-основных характеристик поверхности сорбентов изучали воздействие на процесс делигнификации катион-модифицированных сорбентов, полученных на основе силикагеля КСК-20 и γ -оксида алюминия А-1 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с удельной поверхностью соответственно 300 и 200 м²/г (табл. 2).

Данные табл. 2 показывают, что все исследованные сорбенты стабилизируют процесс делигнификации при низком содержании этанола, но, в ряде случаев, при высокой льюисовской кислотности поверхности

Таблица 2

Влияние модифицированных сорбентов
на показатели качества полуфабриката

Ион-модификатор	Выход полуфабриката, %	Содержание остаточного лигнина, %	Степень полимеризации
—	54,6/52,0	10,5/3,4	345/140
Zn ²⁺	—/53,0	—/4,0	—/270
Pb ²⁺	49,0/49,0	6,4/2,7	210/140
Cu ²⁺	46,4/48,0	5,3/3,5	180/345
Cd ²⁺	50,6/52,0	6,4/4,2	230/140
Ni ²⁺	51,4/—	7,6/—	300/—
Co ²⁺	50,0/—	5,6/—	335/—
Ca ²⁺	49,6/—	11,7/—	240/—
Mg ²⁺	—/54,0	—/3,1	—/355
Fe ³⁺	—/48,3	—/3,2	—/290
Cr ³⁺	—/52,0	—/5,3	—/380

Примечание. В числителе — данные для сорбента на основе силикагеля КСК-20; в знаменателе — для γ -Al₂O₃.

сорбентов наблюдается деструкция макромолекул целлюлозы до степени полимеризации 140...270.

Сравнение показателей процесса в целом не позволяет однозначно определять воздействие отдельного иона на качество волокнистого полуфабриката, но наряду с этим прослеживается влияние основы сорбента. Так, например, для силикагеля и оксида алюминия, обладающих разными кислотно-основными характеристиками [2], показатели качества полуфабрикатов различны, но для их металл-производных, присутствовавших в варочном процессе, эти показатели качества в значительной степени нивелируются.

Влияние основы сорбента на весь процесс делигнификации может быть менее заметно, если степень экранирования данной основы будет высокой. С этой целью металл-модифицированные образцы сорбентов на основе силикагеля, γ -оксида алюминия и гидроксида титана (IV) (ксерогеля) дополнительно модифицировали различными ионами, дающими малорастворимые поверхностные соединения (хроматы, ферриты, сульфиды). Такие бинарные поверхностные композиции дополнительно

Таблица 3

Влияние экранирования модифицированных сорбентов
на показатели качества полуфабриката

Основа сорбента	Ионы		Выход полуфабриката, %	Содержание остаточного лигнина, %	Степень полимеризации
	модифицирующие	экранирующие			
Силикагель SiO ₂	Pb ²⁺	CrO ₄ ²⁻	52	7,4	310
	Cu ²⁺	CrO ₄ ²⁻	53	9,4	595
	Fe ³⁺	Cu ²⁺	49	7,4	345
γ -оксид Al ₂ O ₃	Pb ²⁺	CrO ₄ ²⁻	54	8,5	390
	Cd ²⁺	S ²⁻	53	5,1	390
Ксерогель TiO ₂	Mn (IV)	Pb ²⁺	53	8,9	400

обладают окислительно-восстановительными свойствами, т. е. могут рассматриваться как редокситы.

Результаты табл. 3 свидетельствуют о том, что полуфабрикаты, полученные в процессе органосольвентной варки в присутствии сорбентов на основе силикагеля, титаногеля и γ -оксида алюминия, экранированных малорастворимыми поверхностными соединениями, близки по своим характеристикам. Резкого влияния поверхности сорбентов с окислительной (хромат свинца) или восстановительной (сульфид кадмия) функцией на показатели процесса делигнификации не обнаружено.

Сравнение данных делигнификации древесины с низким содержанием этанола в присутствии неорганических сорбентов различной природы показывает, что наиболее перспективным, с технологической точки зрения, является обладающий высокой льюисовской кислотностью сорбент на основе γ - Al_2O_3 , так как налажен его промышленный выпуск и он не требует дополнительного модифицирования. При увеличении содержания γ - Al_2O_3 в варочной системе от 5 до 65 % от массы абс. сухой древесной щепы наблюдается стабилизация основных показателей полуфабриката, но ожидаемого монотонного улучшения их не происходит (табл. 4).

Таблица 4
Влияние добавок γ - Al_2O_3
на показатели качества полуфабриката

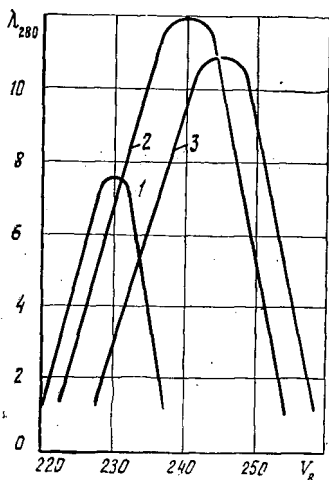
Добавка γ - Al_2O_3 , % от абс. сухой древесины	Вы- ход, полу- фаб- ри- ката, %	Остаточ- ный лигнин, %	Степень полиме- ризации
5	58	11,1	230
10	56	9,5	370
20 при крат- ности обработки:			
1	57	8,0	470
2	55	9,3	360
3	53	9,4	325
40	54	8,5	380
65	56	8,9	325

Отсутствие сильного влияния суммарной поверхности γ - Al_2O_3 на процесс получения полуфабриката говорит о том, что поглощение лигнина идет не только за счет кислотно-основных характеристик поверхности, но и, вероятно, связано с растворимостью оксида алюминия, наиболее высокой из всех рассматриваемых гидроксидов [1]. Двух- и трехкратное использование одной и той же навески γ - Al_2O_3 (без регенерации) в количестве 20 % от массы абс. сухой древесины мало изменяет показатели качества полуфабриката, что можно считать косвенным доказательством влияния растворимости сорбента на процесс делигнификации древесины, так как процессы в твердой фазе сорбента до и после поглощения лигнина резко не различаются.

Подтверждением специфического воздействия лигнина с сорбентом на основе γ - Al_2O_3 являются характеристики лигнина с поверхности сорбента и из варочных растворов, содержащих 20 % от объема этанола (см. рисунок).

Хроматограммы лигнинов снимали на приборе «Милихром» со спектрофотометрическим детектором при $\lambda = 280$ нм. В качестве элюента использовали диметилформамид с добавками LiBr и H_3PO_4 .

Судя по абсолютным объемам удерживания V_k , на поверхности γ - Al_2O_3 накапливается лигнин меньшей молекулярной массы, чем лигнин варочных растворов. При этом молекулярная масса лигнина



Хроматограммы лигнина, выделенного с поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кривая 1) и из варочного раствора с добавкой (кривая 2) и без добавки (кривая 3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

в варочном растворе уменьшается по сравнению с раствором без сорбента. Снижение эффекта конденсации лигнина в присутствии гетерогенной добавки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть связано с образованием в растворе соответствующих солей алюминия с лигнином.

Таким образом, использование неорганических сорбентов в качестве добавок при делигнификации древесины органосольвентным методом позволяет снизить физические параметры процесса за счет уменьшения концентрации органического растворителя при одновременном повышении качества волокнистого полуфабриката, что связано со снижением конденсации лигнина.

Эффективность применения сорбентов, вероятно, обусловлен катион-анионными взаимодействиями на поверхности сорбента с участием в реакции растворенных форм сорбента и лигнина, которые способны образовывать малорастворимые поверхностные комплексы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Кольтгоф И. М., Стенгер В. А. Объемный анализ. Т. 1. Теоретическая часть.— М.; Л.: Госхимиздат, 1950.— 444 с. [2]. Танабе К. Твердые кислоты и основания.— М.: Мир, 1973.— 183 с. [3]. Organocell cooking the Books / Williams Ward // Paper.— 1989.— 211, N 11.— P. 34—37. [4]. Taniguchi Katsuo, Nakajima Mamoru, Voshida Satohiro Tarama Kimo // Bull. Jap. Petrol. Just.— 1971.— 13, N 2.— P. 196—200.

Поступила 4 декабря 1991 г.

ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

УДК 338.244.018 : 630*3

СУДЬБЫ ХОЗРАСЧЕТА*

Е. С. РОМАНОВ

Архангельский лесотехнический институт

Нередко возникающие ныне вопросы, исчерпал ли себя хозрасчет, как он может трансформироваться при переходе к рыночной экономике, сложны и объемны. В данной статье пойдет речь о хозрасчете в основном лишь как о понятии, термине и его признаках-принципах.

В августе 1991 г. архангельский концерн Северолес отметил 70-летие подписанного В. И. Лениным постановления об образовании одноименного хозрасчетного треста. Говоря о хозрасчете, Ленин подчеркивал, что тресты должны всецело отвечать за безубыточность своих предприятий.

В самом простом смысле хозрасчетными считаются все государственные предприятия, которые возмещают свои расходы выручкой от реализации продукции и имеют, таким образом, возможность снова и снова осуществлять свою производственную деятельность. Противоположностью хозрасчету является госбюджетная деятельность. Она применяется там, где невозможно выразить результаты в денежной форме, нет выручки и источником средств для продолжения деятельности служит государственный или местный бюджет. Типично в этом отношении государственное лесное хозяйство в нашей стране. Не имея возможности реализовать, «продать» кому-либо главные плоды своего текущего (например ежегодного) труда, оно по существу обречено быть госбюджетным (по основной деятельности), несмотря на всяческие ухищрения. Включение расходов лесного хозяйства в себестоимость лесозаготовок, а затем и в цену кубометра оказывалось не в ладах с «общественно необходимыми затратами». Госбюджетными являются и те структуры, которые могли бы в принципе окупить себя, но в действительности, из-за малой выручки, вынуждены постоянно обращаться за средствами к бюджету: театры, кино, филармонии, музеи и т. п. Есть и такая категория хозрасчетных предприятий, которые постоянно убыточны и не могут существовать без поддержки извне. Это многие совхозы и, к сожалению, леспромхозы. Как плано-убыточные они, по существу, не являются хозрасчетными (вспомним ленинское о безубыточности), но не являются и госбюджетными, поскольку получают дотации не из бюджета прямо, а путем перераспределения прибыли своих трестов, концернов, агропромов. В обстановке резкого повышения самостоятельности предприятий такое перераспределение становится не только нежелательным, но и нетерпимым.

Наличие большого числа убыточных предприятий, существование госдотаций как нормы, почти полный контроль государства над капиталовложениями, жесткое плановое распределение в сфере реализации и в снабжении — все это делало хозрасчет условным, заметно стирало грани между хозрасчетным и госбюджетным секторами. Неслучайно в 1987 г. по стране прокатилась шумная кампания по «переходу на

* В порядке постановки вопроса.