

Рис. 2. Зависимости и некоторые частные примеры определения направления магистральной.

a — зависимость комплексного коэффициента A от срока действия магистральной в данной полосе лесного массива; $1 - Q_r = 450$ тыс. m^3 ; $2 - Q_r = 300$ тыс. m^3 ; $3 - Q_r = 150$ тыс. m^3 ; *b* — зависимость предельного значения координаты $x_{пр}$ точки B от ширины полосы; $1 - A = 1,75 \times 10^{-5}$; $2 - A = 3,5 \cdot 10^{-5}$; $3 - A = 7,0 \cdot 10^{-5}$; *в* — пример назначения направления магистральной при ширине полос *в тах*, определяемой по формуле (10); *г* — возможный вариант направления магистральной $OAB'C$ с ответвлением AD для лесных массивов со сложной конфигурацией границ и весьма неравномерным размещением запасов леса.

На рис. 2, *a* представлена зависимость $A = f(n)$ для лесовозной дороги с гравийной дорожной одеждой при $C_m = 30\,000$ р.; $k_m = 0,05$ р./($m^3 \cdot km$); $k_b = 0,09$ р./($m^3 \cdot km$); а на рис. 2, *б* — зависимость $x_{пр} = f(b)$ для трех пространственных значений A .

С учетом того, что при размещении веток в лесном массиве эксплуатационная площадь последнего разделяется на отдельные зоны тяготения к веткам, ширину каждой полосы целесообразно принимать равной оптимальному расстоянию между ветками у мест их примыкания к магистральной. Таким образом,

$$b = \sqrt{\frac{C_b - C_{ус}}{30\gamma b_{ус}}}, \quad (9)$$

где C_b — стоимость постройки и содержания (за срок службы) 1 км головного участка ветки, р./км;

$C_{ус}$ — стоимость постройки и содержания 1 км уса, р./км;

$b_{ус}$ — стоимость пробега леса по усу, р./($m^3 \cdot km$).

Из формулы (7) и рис. 2, *б* видно, что координата $x_{пр} = 0$ при

двух видов: в одном из них основной компонент — ксилан, связанный с лигнином ковалентными связями, в другом главным полимером служит лигнин, к которому химически присоединены остатки углеводов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Боярская Р. К., Писаревская Е. А., Непенин Ю. Н. Влияние продолжительности бисульфитной варки на процесс сульфонирования углеводов.— Химия древесины, 1977, № 2, с. 52—58. [2]. Лапицкая С. А., Алексеев А. Д., Резников В. М. Молекулярно-весовое распределение лигносульфоновых кислот при сульфитной варке лигнина.— Химия древесины, 1975, № 5, с. 75—80. [3]. Новожилов Е. В., Богомолов Б. Д., Хабаров Ю. Г. О деградации гемицеллюлоз, перешедших в щелок при моносльфитной варке полуцеллюлозы.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1979, № 2, с. 88—91. [4]. Новожилов Е. В., Миловидова Л. А., Прокшин Г. Ф. Изучение состава и свойств гемицеллюлоз, выделенных из моносльфитного щелока различными методами.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1981, № 5, с. 100—103. [5]. Пивоварова В. А., Богомолов Б. Д. Количественное определение углеводов в лигноуглеводных комплексах антроновым методом.— Химия древесины, 1977, № 2, с. 45—47. [6]. Пивоварова В. А., Богомолов Б. Д. Исследование лигноуглеводных комплексов древесины сосны методом электрофореза.— Химия древесины, 1977, № 2, с. 48—51. [7]. Benko J. The measurement of molecular weight of lignosulfonic acids and related materials by diffusion. IV.— Tappi, 1964, vol. 47, N 8, p. 508—514. [8]. Lea D. An orienting study of the effect of the neutral sulphite semichemical cook on the hemicelluloses of aspenwood.— Tappi, 1954, vol. 37, N 9, p. 393—399. [9]. Nelson P. An examination of hemicellulose precipitated from eucalypt neutral sulphite liquor.— Appita, 1969, vol. 22, N 4, p. 97—102. [10]. Quick R. A study of the hemicellulose removed during a neutral sulphite semichemical cook of aspenwood.— Tappi, 1956, vol. 39, N 6, p. 357—366. [11]. Schmidt U. Kohlenhydrat-sulfonsäuren aus neutral-sulfitablauge.— Holzforchung, 1961, Bd. 15, N. 3, S. 79—90. [12]. Shimizu K., Samuelson O. An examination of hemicellulose precipitated from spruce neutral sulphite liquor.— Svensk papperstidn., 1973, a. 76, N 4, p. 156—161. [13]. Teubner H., Krause Th., Schüre I. Isolierung und Bestimmung von Ligninsulfonaten und Kohlenhydraten aus des Na—NSSC—Aufschlusses von Potbuchenholz.— Cellul. Chem. and Technol., 1974, vol. 8, N 6, p. 615—626.

Поступила 24 июня 1985 г.

УДК 630*813.13

ЖИДКОФАЗНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИПСЕВДОКУМИЛМЕТАНА

О. К. СОКОЛОВА, Т. А. СОКОЛОВА, И. А. МАРТЫНОВА,
Н. М. РИШЕС

Ленинградская лесотехническая академия

Ранее [4] была показана возможность синтеза бензилбензойных кислот (ББК) — заменителей канифоли для проклейки бумаги и для других целей путем окисления дипсевдокумилметана (ДПКМ) 33—36 %-ной азотной кислотой.

Углеводород	Загрузка смеси*, моль/л			Соотношение		Расход O ₂ , моль
	Карбоновая кислота	CoAc ₂ × 10 ⁻²	NaBr × 10 ⁻²	CoAc ₂ : углеводород	CoAc ₂ : NaBr	
0,15	Ледяная уксусная, 16,6	7,5	3,75	0,500	2,0	1,76
0,15	Пропионовая, 12,8	3,2	1,0	0,200	3,2	2,64
0,50	» 12,3	2,8	0,8	0,056	3,5	2,64
0,50	Ледяная уксусная, 16,8	2,8	0,8	0,056	3,5	2,20
0,50	» » 16,8	2,8	0,8	0,056	3,5	1,76
0,50	» » 16,3	2,8	0,8	0,056	3,5	1,32
0,50	» » 16,8	2,8	0,8	0,056	3,5	0,88

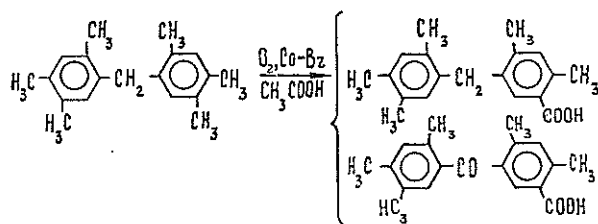
Примечание. Общий объем реакционной смеси в первых двух опытах 105 мл,

Недостаток этого метода в том, что в результате окисления, наряду с ББК, получаются нитробензилбензойные кислоты, обладающие более темным цветом, что снижало белизну проклеенной бумаги. Кроме того, использование азотной кислоты увеличивает объем сточных вод, отходов и газовых выбросов.

В литературных источниках мы не обнаружили сведений по получению бензилбензойных кислот более прогрессивным методом — жидкофазным каталитическим окислением дипсевдокумилметана молекулярным кислородом. Поэтому целесообразно было исследовать возможность окисления ДПКМ этим методом.

Известно, что окисление диарилметанов идет по двум конкурирующим направлениям: с первоначальным окислением метиленовой группы и окислением одной из метильных групп исходного соединения.

Схему окисления ДПКМ с образованием смеси кислот можно представить следующим образом:



Окисление ДПКМ проводили в четырехгорлой круглодонной колбе с мешалкой, обогревом и обратным холодильником, соединенным с реакционной колбой через ловушку Дина-Старка для отбора уксусной (или пропионовой) кислоты, разбавленной выделяющейся при реакции водой. Для компенсации кислоты, удаленной из зоны реакции, через делительную воронку капали свежую кислоту.

В реакционную колбу загружали последовательно углеводород, ледяную уксусную (или пропионовую) кислоту, инициатор — бромид натрия и катализатор — ацетат кобальта. Для обогрева использовали сплав Вуда. Температуру реакции поддерживали 120 °С.

В нагретую смесь из баллона через барботер подавали кислород, и момент подачи кислорода принимали за начало реакции. Барботером служила стеклянная трубка с пористой пластинкой (фильтр Шотта № 1), доходящая до дна реакционной колбы. Скорость подачи кислорода измеряли реометром.

Контроль процесса вели по изменению концентрации ДПКМ во времени путем ГЖ анализа проб оксидата без предварительного удаления уксусной кислоты.

ГЖХ проводили на приборе Хром-42 с линейным программированием в интервале температур 200—300 °С. Газ-носитель — гелий. Детектор — пламенно-ионизационный. Колонка из стекла — 2,5 м. Инертный носитель — хромсорб G (60—80 меш), неподвижная фаза — SE-30 — 5 %.

Продолжительность окисления, ч	Выход кислот, %	Кислотное число, мгКОН/100 г	Температура плавления, °С	Элементный состав, %			Степень проклейки по методу	
				С	Н	О	штриховому, мм	Кобба, г/м ²
4	70	300	90	67,10	5,60	27,30	1,0	28,2
6	96	380	90	—	—	—	2,0	20,8
6	96	268	80	72,00	6,50	21,50	2,0	21,1
5	92	170	90	72,15	6,24	21,61	2,0	22,0
4	78	190	85	75,36	6,81	17,80	2,0	19,0
3	27	200	90	—	—	—	—	—
2	24	230	90	—	—	—	—	—

в остальных — 110 мл.

По окончании реакции смесь охлаждали и отгоняли уксусную кислоту (или пропионовую) под вакуумом. Затем в воде при нагревании и перемешивании растворяли катализатор. Раствор катализатора отделяли от органической части, отгоняли воду, катализатор сушили и вновь использовали в процессе окисления. Далее разделяли органическую часть на бензилбензойные кислоты и нейтральные. Для этого продукт реакции растворяли в избытке 2 н. раствора едкого натра при нагревании. После охлаждения из щелочного раствора экстрагировали эфиром нейтральные вещества. Щелочной раствор подкисляли до pH1, выпавшие кислоты снова экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, отгоняли эфир, кислоты сушили под вакуумом до постоянной массы и анализировали.

Условия окисления ДПКМ молекулярным кислородом, выходы и характеристика ББК приведены в таблице.

Как видно из таблицы, окислению предшествует довольно продолжительный период индукции.

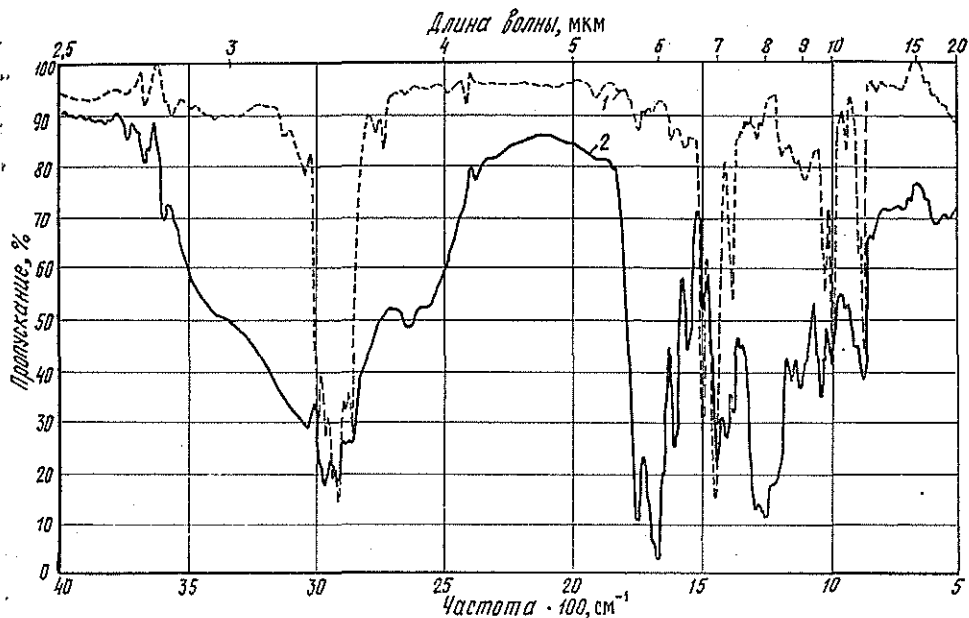
Максимальная концентрация ББК получена через 5—6 ч окисления. При увеличении концентрации катализатора увеличилась глубина окисления, что отрицательно сказывалось на проклеивающих свойствах конечного продукта. Повышение температуры выше 130 °С вызывало осмоление оксидата.

Катализатор, извлекаемый нами из реакционной смеси, не терял своей активной формы. Повторно на катализаторе осуществлено 5 циклов с выходом ББК не ниже 90 %.

Растворитель после регенерации методом дробного вымораживания (ледяная уксусная кислота) или методом дистилляции под вакуумом (пропионовая кислота) может быть возвращен на повторное использование в количестве 60—70 об. % [1].

В результате окисления ДПКМ мы получили смесь изомерных ББК, изучение химического состава которых будет предметом нашего следующего сообщения.

На рисунке приведены ИК-спектры исходного ДПКМ (кривая 1) и ББК (кривая 2) на его основе [2]. Для ИК-спектров всех образцов после окисления характерно наличие полос поглощения 1250, 1690—1760 см^{-1} и широкой полосы 2500—3000 см^{-1} , соответствующих карбоновым кислота $\text{Ag} = \text{COOH}$. В ИК-спектре ДПКМ эти полосы отсут-



ствуют. Полосы поглощения 1000, 1375, 1450, 1500 см^{-1} , характерные для метильных групп, после окисления, совершенно очевидно, становятся менее интенсивными.

Бензилбензойные кислоты были испытаны в качестве проклеивающего агента для придания гидрофобности бумаге, при этом были получены положительные результаты.

Для проклейки бумаги ББК применяли в виде полностью нейтрализованного клея по технологии проклейки канифольным клеем [3].

Композиция бумажной массы — 100 % сульфитной беленой целлюлозы. Расход клея составлял 2,0 %, сернокислого алюминия — 4,0 % к массе абсолютно сухого волокна. Образцы бумаги массой 100 $\text{г}/\text{м}^2$ отливали на аппарате Рапид-Кётен. Степень проклейки определяли двумя методами: штриховым и по Коббу. Результаты опытов приведены в таблице.

Нами показано, что вместо индивидуальных углеводов (например, псевдокумол, ксилолы и др.) можно использовать закислительную фракцию (смесь углеводов С-9), в которой псевдокумол составляет 44 %, и проводить конденсацию и окисление в тех же условиях. При этом получается не менее 90 % ББК, обладающих столь же высокими проклеивающими свойствами.

На основании экспериментальных данных и результатов проклейки бумаги можно предложить следующие условия окисления дипсевдокумилметана: концентрация ДПКМ — 0,5 моль/л; концентрация ледяной уксусной кислоты — 16,8 моль/л; концентрация ацетата кобальта — $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л; концентрация бромида натрия — $0,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л; продолжительность окисления — 5 ч; температура — 120 °С; скорость подачи кислорода — 0,44 моль/ч.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы.— М.: Госхимиздат, 1947, с. 283. [2]. Накониси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.— М.: Мир, 1965, с. 51. [3]. Петров А. П. Проклейка бумаги и картона.— М.: Лесн. пром-сть, 1964, с. 165. [4]. Синтез замещенных бензилбензойных кислот на основе нефтехимического сырья/ О. К. Завьялова, А. И. Конокотина, Т. А. Соколова и др.— ЖПХ, 1978, № 8, с. 1843—1847.

Поступила 25 июня 1985 г.

УДК 533.6.011 : 536.244.45

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ТУРБУЛЕНТНОГО ОБМЕНА В ЦИКЛОННЫХ КОЛЬЦЕВЫХ КАМЕРАХ

Э. Н. САБУРОВ, С. И. ОСТАШЕВ

Архангельский лесотехнический институт

Методика расчета тангенциальной составляющей скорости потока w_φ в кольцевых циклонных устройствах, применяемых на предприятиях Минлесбумпрома и в других отраслях промышленности, изложена в работе [3]. Для нахождения распределений радиальной и аксиальной составляющих необходимо предварительно определить касательное напряжение трения в потоке $\tau_{r\varphi} = -\rho w'_r w'_\varphi$ (ρ — плотность потока; w'_r , w'_φ — пульсационные компоненты радиальной и тангенциальной составляющих скорости) — наибольшую из составляющих тензора турбулентных напряжений. При феноменологическом подходе, основанном на понятии пути перемешивания, для плоских закрученных потоков наибо-