

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 b_{max} , 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

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.164.085.2.06 : 547.29

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Г. А. ЗАХАРОВА, А. И. КИПРИАНОВ, А. И. ГОЛОВИН,
А. М. КАНЫШЕВА

Ленинградская лесотехническая академия

Физико-химические свойства рыбьих и животных жиров, их влияние на качественные характеристики натуральных кож дают основание заключить, что применение талловых жирных кислот в виде эфиров (например, этиленгликолевых) позволит повысить потребительские свойства лесохимических жирующих материалов [3, 4]. В настоящей работе приведены результаты лабораторных исследований по синтезу данных материалов.

Энергетические характеристики реакции взаимодействия талловых жирных кислот марки ПЛ (ТУ 81—05—83—80) с этиленгликолем (ГОСТ 19710—74) определяли статическим методом в интервале температур 150—240 °С. Реагенты в стехиометрическом соотношении, из предположения полной этерификации, загружали в стеклянные ампулы, которые запаявали и далее помещали в жидкостный термостат, нагретый до температуры опыта. Через контрольное время ампулы (не менее двух) вынимали, быстро охлаждали и содержимое анализировали. В ходе эксперимента контролировали изменение кислотного числа и числа омыления, которые определяли методом потенциометрического титрования. Результаты наблюдений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика реакционной смеси

Продолжительность реакции, мин	Температура, °С									
	150		170		190		220		240	
	Кислотное число	Концентрация кислот, моль/л	Кислотное число	Концентрация кислот, моль/л	Кислотное число	Концентрация кислот, моль/л	Кислотное число	Концентрация кислот, моль/л	Кислотное число	Концентрация кислот, моль/л
0	162	2,386	162	2,352	162	2,326	162	2,284	162	2,253
2	159	2,344	157	2,295	155	2,200	145	2,086	132	1,847
5	156	2,300	153	2,227	143	2,052	122	1,731	105	1,469
8	153	2,261	148	2,164	136	1,956	108	1,532	90	1,259
12	150	2,217	143	2,083	130	1,879	94	1,334	82	1,148
15	148	2,186	139	2,027	120	1,734	86	1,220	75	1,050
30	138	2,045	122	1,782	101	1,460	77	1,092	—	—
45	131	1,952	111	1,628	90	1,322	73	1,036	70	0,980
60	126	1,868	103	1,505	84	1,214	71	1,007	69	0,966
120	—	—	85	1,242	75	1,083	—	—	—	—
180	98	1,453	80	1,169	72	1,041	70	0,993	70	0,980
300	87	1,289	75	1,096	71	1,026	—	—	—	—
420	82	1,215	72	1,052	—	—	—	—	—	—
480	82	1,215	73	1,067	—	—	—	—	—	—

Число омыления в ходе реакции изменяется незначительно. В расчетах молекулярная масса кислот принята как среднее значение с учетом доли индивидуальных кислот в смеси по данным хроматографиче-

ского анализа. Плотность кислот определяли ареометром и пикнометром.

Воспроизводимость результатов по данной методике оценена специальными опытами. Расхождение между единичными определениями кислотного числа составило 3 единицы, гарантированная точность 1,8.

При этерификации жирных кислот этиленгликолем возможно образование моно- и диэфиров. В целом, это обратимая реакция, кинетическую модель которой в общем случае можно описать уравнением:

$$\frac{dC_k}{d\tau} = -K(C_k - X_{k,p})^\alpha, \quad (1)$$

где C_k — концентрация кислоты, моль/л;
 τ — продолжительность реакции, с;
 $X_{k,p}$ — концентрация кислоты в равновесном состоянии, моль/л;
 K — константа скорости реакции, с⁻¹;
 α — порядок реакции.

После ряда преобразований и интегрирования имеем

$$C_k - X_{k,p} = \frac{1}{[(\alpha - 1)K\tau - (1 - \alpha)b]^{-\frac{1}{1-\alpha}}}. \quad (2)$$

Здесь b — константа интегрирования.

Параметры уравнения рассчитывали методом оценки с удвоенной точностью параметров нелинейного уравнения регрессии.

Обработка результатов эксперимента по уравнению (2) на ЭВМ ЕС-1022 показала, что в среднем порядок реакции $\bar{\alpha} = 1,74$, т. е. близок к 2 (см. табл. 2). Это позволяет предположить, что в продуктах реакции преобладают моноэфиры.

Таблица 2

Параметр уравнения	Числовое значение параметра уравнения при температуре, °С				
	150	170	190	220	240
K	0,00826	0,00437	0,01862	0,02396	0,04899
α	1,81	1,68	1,70	1,75	1,75
b	-0,7712	-0,9311	-0,8640	-0,8246	-0,8469

По найденным значениям констант скорости реакции методом наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты уравнения Аррениуса, которое в явном виде имеет вид:

$$K = 8,79 \cdot 10^4 e^{-\frac{14616}{RT}}. \quad (3)$$

Для этого уравнения в виде $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ коэффициент корреляции $r_{\ln K, \frac{1}{T}} = 0,971$. Определена средняя квадратичная ошибка расчета $\ln K$ по уравнению (3) $S_{\ln K_{\text{расч}}} = 0,35$ (см. табл. 1).

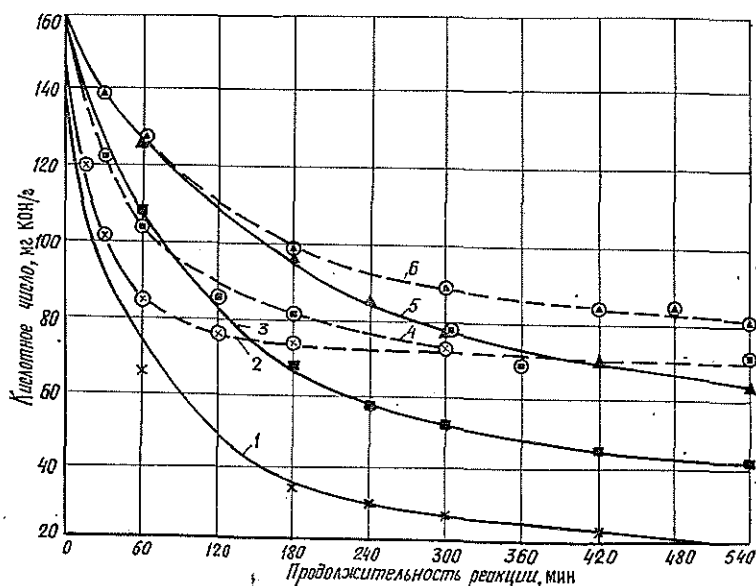
Результаты экспериментов показали, что в случае замкнутой системы невозможно реализовать требование к продукту, удовлетворяющее запросам потребителя (кислотное число не более 25).

Один из способов смещения равновесия в реакции этерификации — удаление воды, например ее испарение. При оценке эффективности этого приема для конкретной системы была выбрана температура реакции 150—190 °С. При более высоких температурах возможны значительные потери этиленгликоля (температура кипения 197,8 °С), особенно в начальный период реакции.

Реакцию проводили в реакторе, помещенном в жидкостный термостат UR-10. Реакционную массу перемешивали пропеллерной мешалкой. Рабочая частота вращения принята равной 900—960 об/мин. При этой интенсивности перемешивания скорость процесса не зависит от числа оборотов перемешивающего устройства, и можно считать, что процесс протекает в кинетической области. (Значение критерия Рейнольдса превышает 10^4).

Летучие продукты реакции конденсировались в холодильнике. Навеску жирных кислот загружали в реактор и нагревали до температуры опыта. Этиленгликоль, который отвечали в стехиометрическом отношении к кислоте, нагревали до температуры опыта и вносили в реактор. С момента загрузки гликоля отсчитывали продолжительность реакции.

Зависимость изменения кислотного числа от температуры и продолжительности процесса показана на рисунке.



1 и 2 — температура 190 °C в замкнутой и открытой системах; 3 и 4 — 170 °C; 5 и 6 — 150 °C.

Константа скорости реакции K от температуры изменяется по уравнению

$$K = 6,16 \cdot 10^6 e^{-\frac{14641}{RT}}, \quad (4)$$

для которого $r_{\ln K, \frac{1}{T}} = 0,978$; $S_{\ln K_{\text{расч}}} = 0,22$.

Опыты этой серии показали, что требуемую полноту реакции можно обеспечить при температуре 190 °C и выше. Скорость реакции в открытой системе выше по сравнению с замкнутой. Энергия активации имеет практически одну и ту же величину.

Общую продолжительность процесса можно сократить повышением температуры ступенчато, после того как некоторая часть этиленгликоля вступит в реакцию. Этот технологический прием часто встречается в практике получения эфиров. Результаты опытов по выбору продолжительности обработки по сериям приведены в табл. 3.

Выход соответственно продуктов реакции и воды по отдельным сериям опытов составил: 1 серия — 95,4 и 3,6 %; 2 серия — 93,8 и 3,5 %; 3 серия — 93,0 и 3,6 %. Анализ [5] группового состава жирных кислот и эфиров на их основе (табл. 4) показал, что массовая доля свободных кислот снизилась в 5 раз.

Таблица 3
Продолжительность процесса получения эфиров
в зависимости от температуры

Продолжи- тельность, мин	Серия 1		Серия 2		Серия 3	
	Тем- пера- тура, °С	Кис- лот- ное число	Тем- пера- тура, °С	Кис- лот- ное число	Тем- пера- тура, °С	Кис- лот- ное число
Исходная смесь	190	159	190	159	190	159
60	190	75	190	73	190	76
120	190	52	190	54	190	54
180	240	32	190	44	190	44
240	240	28	190	39	190	39
300	240	24	240	28	190	36
360	240	24	240	24	190	34
420	—	—	240	24	240	24
480	—	—	—	—	240	22

Таблица 4
Групповой состав сырья и этиленгликолевых эфиров

Компоненты	Массовая доля, %	
	Талловые жирные кислоты марки ПЛ	Этилен- гликоле- вые эфиры
Нейтральные вещества	10,1	81,2
В том числе:		
неомыляемые вещества	5,8	4,5
жирные кислоты	3,4	61,8
смоляные »	0,5	1,1
окисленные вещества	0,4	6,7
Свободные кислоты	88,2	17,7
В том числе:		
жирные	87,6	17,0
смоляные	0,6	0,7

Кислоты жирные, а также выделенные из нейтральных веществ, т. е. те, что вступили в реакцию, анализировали методом ГЖХ [2].

Данные показали, что качественный и количественный составы индивидуальных кислот в смесях заметных изменений не претерпевают. По-видимому, в реакцию вступают все кислоты. Аналогичные выводы отмечаются при анализе состава жирных кислот и кислот, выделенных из нейтральных веществ таллового масла [6].

Зависимость плотности эфиров d , г/см³, от температуры t , °С, описывается уравнением прямой линии

$$d = 1,0080 - 0,000673t. \quad (5)$$

Коэффициент корреляции $r_{d,t} = 0,9993$, а $S_{d_{расч}} = 0,0007$.

Вязкость продукта находили с помощью Реотеста-2. Прибор рекомендован для определения динамической вязкости. Проводили по 4—6 замеров каждой точки и для математической оценки принимали их среднее арифметическое значение.

Экспериментальные данные аппроксимируются уравнением

$$\ln \eta = 3,5488 - 1,3906 \ln t \quad (6)$$

или в явном виде

$$\eta = 34,772 e^{-1,3906t}, \quad (7)$$

где η — динамическая вязкость, Па·с.

Коэффициент корреляции $r_{\ln \eta, \ln t} = 0,9922$.

По уравнению (7) средняя квадратичная ошибка расчета вязкости $S_{\eta \text{ расч}} = 0,014$ [1].

Эксплуатационные свойства эфиров испытаны в составах жирующих смесей в производстве натуральных кож в Горьковкожобъединении.

Таким образом, в лабораторных условиях изучена кинетика этерификации талловых жирных кислот марки ПЛ этиленгликолем при температуре 150—240 °С. Для промышленных условий рекомендуется вести процесс при 180—190 °С в течение 2—3 ч при перемешивании с последующим повышением температуры реакционной массы до 230—240 °С. Общая продолжительность операции 5—6 ч. Выход товарного продукта 94—95 %. Эфир можно применять в качестве нейтрального жира в составах для обработки натуральных кож и для получения сульфоземулгатора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.— М.: Высш. школа, 1978.— 319 с. [2]. Лапшина Л. А., Косюкова Л. В. Определение смоляных и жирных кислот при совместном присутствии.— Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, вып. 3, с. 353—357. [3]. Левенко П. И., Кочетыгов Б. С., Бабич Н. П. Новое в жировании кож.— М.: Легкая пром-сть, 1982.— 136 с. [4]. Новые жирующие и эмульгирующие продукты на основе таллового масла/ В. В. Байядин, З. К. Живова, М. Ф. Купченко, А. И. Головин.— Кожев.-обув. пром-сть, 1983, № 9, с. 37—38. [5]. Смолистые вещества древесины и целлюлозы/ М. А. Иванов, Н. Л. Коссович, С. С. Малевская и др.— М.: Лесн. пром-сть, 1968.— 352 с. [6]. Состав связанных кислот сырого таллового масла/ Е. В. Ищериков, Н. П. Скворцов, А. Н. Трофимов и др.— Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1984, № 7, с. 16—18.

Поступила 1 июля 1985 г.

УДК 630*839 : 493,004.4

ОЦЕНКА СПОСОБНОСТИ ЩЕПЫ К САМОРАЗОГРЕВАНИЮ

О. Н. МАЛЫШЕВА, В. А. СОЛОВЬЕВ

Ленинградская лесотехническая академия

Саморазогревание технологической щепы в кучах на открытых площадках целлюлозно-бумажных комбинатов (ЦБК) приводит к потере экстрактивных веществ и древесного вещества. Известно, что решающие факторы в разогревании — температура щепы во время формирования кучи и плотность тепловых источников (интенсивность выделения тепла в определенном объеме кучи) [2, 4, 5, 7, 8]. Процесс саморазогревания автокаталитический, его трудно прекратить, но можно предотвратить и установить сроки хранения того или иного вида щепы без потерь, определив способность ее к теплообразованию.

С этой целью нами разработана экспресс-методика определения способности щепы к теплообразованию. Мы исходили из того, что методика должна быть простой, легко выполнимой в условиях производства одновременно с определением фракционного состава щепы во время ее отсыпки на хранение.

Саморазогревание технологической щепы при кучевом хранении обусловлено, в первую очередь, дыханием паренхимных клеток древесины [1, 4]. Гистохимическая оценка активности окислительных ферментов, участвующих в дыхательном процессе, может характеризовать интенсивность дыхания и сопровождающее его теплообразование.