

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК [676.164.085.2.06 : 547.29].002.6

СУЛЬФОЭМУЛЬГАТОР
НА ОСНОВЕ ТАЛЛОВЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТА. И. ГОЛОВИН, А. И. КИПРИАНОВ, М. И. СОКОЛОВА,
А. М. КАНЫШЕВА

Ленинградская лесотехническая академия, ЦНИЛХИ

Рыбьи жиры — основное сырье для получения сульфоземьюльгатора, который является обязательной составной частью жирующих композиций в производстве натуральных кож. Это объясняется тем, что введение в кожу жирующих веществ при всех существующих методах осуществляется или в водной среде (эмульсионное жирование), или при значительном (50—60 %) содержании воды в самой жируемой коже (смазка). Сульфоземьюльгатор на основе рыбьих жиров наиболее полно отвечает основным целям жирования: придать коже прочность, водостойкость, мягкость, гибкость и хороший внешний вид [2].

Сравнительный анализ жирных кислот, входящих в состав эфиров рыбьих жиров, и жирных кислот таллового масла показывает наличие аналогии. Это обстоятельство и стимулирует проведение работ по синтезу продуктов, способных по своим потребительским свойствам заменить натуральные жиры и продукты на их основе. Возможность сульфатирования талловых жирных кислот марки ПЛ была показана ранее [3]. Однако условия ведения процесса обеспечили получение только слабосульфатированного продукта.

В данной статье приведены результаты поиска условий синтеза среднесульфатированного эмульгатора (связанной с органическими соединениями серной кислоты в расчете на SO_3 более 3 %) с привлечением математического метода планирования эксперимента с целью определения оптимального режима.

Процесс получения сульфоземьюльгатора из масел и рыбьих жиров включает обработку серной кислотой, удаление избытка кислоты промывкой водой и нейтрализацию раствором NaOH или NH_4OH . Продукты сульфатирования следует рассматривать как смесь различных веществ. Для всех масел, исключая касторовое, преобладает реакция по двойной связи с образованием сульфозэфиров [4]. Одновременно наблюдается образование сульфокислот, т. е. присоединение группы сульфокислоты непосредственно к атому углерода [5]. При обработке нейтрализующим агентом кислые продукты переводятся в соответствующие соли.

Смачивающее, пенообразующее и эмульгирующее действие сульфоземьюльгаторов зависит от вида связи и места присоединения серной кислоты в молекуле жира. При одинаковой длине цепи насыщенные соединения обладают лучшими пенообразующими и смачивающими свойствами, а ненасыщенные — лучшими эмульгирующими свойствами. Отсюда требование к наличию неопределенных связей в исходном сырье для эмульгатора. Значительная масса в реакционной смеси серной кислоты высокой концентрации способствует протеканию одновременно реакций окисления и полимеризации.

Следовательно, можно ожидать изменения выхода целевого продукта в зависимости от концентрации кислоты.

На стадии предварительных экспериментов при выборе концентрации кислоты для обработки талловых кислот учитывали, что использование олеума усложняет работу обслуживающего персонала и приводит к снижению массовой доли жира в готовом продукте до 44 %. В опытах с 96 %-ной кислотой этот показатель составил 68 %. Снижение концентрации кислоты, например до 82 %, позволяет получить продукт с массовой долей серной кислоты, связанной с органическими соединениями, только 3 % и с потерей им эмульгирующей способности. В аналогичных условиях обработка 96 %-ной кислотой обеспечивает получение эмульгатора с 5,6 % связанной кислоты в расчете на SO_3 .

Влияние температуры обработки H_2SO_4 на свойства продукта при нейтрализации аммиачным раствором рассматривали в интервале температур 25—45 °С. Отмечено пропорциональное снижение массовой доли серной кислоты, связанной с органическими соединениями. Эта зависимость показана на рис. 1. (Полученные данные согласуются с литературными).

Для нейтрализации кислот выбран аммиачный раствор как наиболее предпочтительный перед NaOH по технологическим особенностям процесса жирования и их влиянию на свойства готовых кож.

Опыты выполнены в такой последовательности. В трехгорлую колбу объемом 250 мл загружали навеску талловых жирных кислот марки ПЛ (ТУ 81—05—83—80) массой 100 г. Образец имел кислотное число 163, йодное число 174, массовую долю смоляных кислот 4,3, неомыляемых веществ 15 %. Предельные кислоты составляли 6,4, а непредельные 73,1 % (преимущественно C_{18}) от массы жирнокислотной фракции. Колбу помещали в жидкостный термостат. При непрерывном перемешивании приливали 96 %-ную серную кислоту так, чтобы температура в реакторе не превышала 30 °С. Кислоту дозировали в продолжение 2 ч. После загрузки всей массы кислоты содержимое колбы перемешивали 1,5 ч. Продукт отмывали от кислоты водой (120 % от массы продукта) и перемешивали 1 ч при температуре не выше 40 °С. Массу из реактора переносили в делительную воронку и отстаившуюся кислотную воду в течение 2—3 ч сливали. Массу направляли на нейтрализацию кислоты раствором аммиака при температуре 20—25 °С при перемешивании до заданного значения pH. По окончании нейтрализации продукт подогревали до 50—53 °С и перемешивали для удаления избытка аммиака. Массовую долю серной кислоты, связанной с органическими соединениями в расчете на SO_3 , определяли объемным методом. Для сравнительной оценки результатов опытов расчет выполнен в пересчете на безводный продукт.

Интенсивность перемешивания реакционной массы выбрана по результатам опытов таким образом, что влияние этого фактора исключено. Для отыскания математической модели процесса сульфатирования талловых жирных кислот и оптимального режима был применен метод ротатбельного планирования эксперимента 2-го порядка для трех переменных: массовая доля 96 %-ной серной кислоты, pH раствора при нейтрализации NH_4OH и концентрация NH_4OH [1].

Оценочным критерием качества готового продукта принята массовая доля серной кислоты, связанной с органическими соединениями, в расчете на SO_3 как основной показатель, характеризующий его эмульгирующую способность.

Интервалы варьирования и условия кодирования факторов при исследовании процесса сульфатирования жирных кислот приведены в табл. 1.

Матрица планирования и результаты ее реализации приведены в табл. 2.

Дисперсия $S_{\text{сх}}^2$, связанная со сходимостью результатов эксперимента и определенная с числом степеней свободы $f = 13$, рассчитана по итогам предварительных опытов и равна 0,6981.

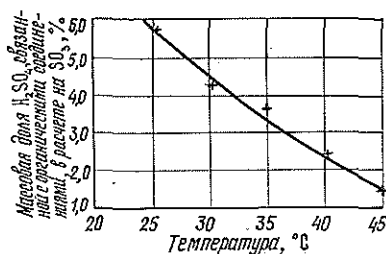


Рис. 1. Влияние температуры реакции на качество сульфозэмульгатора.

Таблица 1

Уровень факторов и интервал варьирования	Массовая доля серной кислоты Z_1 , %	рН раствора при нейтрализации Z_2	Массовая доля, %	
			аммиака в растворе Z_3	связанной H_2SO_4 в расчете на SO_3 Y
Основной уровень	30	8	17,5	—
Шаг варьирования	11,89	1,189	4,459	—
Верхний уровень, +1	41,89	9,189	21,959	—
Нижний уровень, -1	18,11	6,811	13,041	—
Верхняя звездная точка, +1,682	50	10	25	—
Нижняя звездная точка, -1,682	10	6	10	—

Таблица 2

Условия и результаты опытов по сульфатированию жирных кислот

Номер опыта	Кодовые обозначения				
	X_1	X_2	X_3	У экспериментальное	У расчетное по уравнению (2)
1	—	+	+	4,3	4,3
2	0	1,682	0	6,0	6,4
3	0	0	0	6,3	6,4
4	0	0	0	6,6	6,4
5	1,682	0	0	5,6	5,6
6	0	0	0	6,4	6,4
7	—	—	—	3,8	4,3
8	0	0	0	6,8	6,4
9	+	+	+	6,9	6,6
10	+	—	+	6,2	6,6
11	+	—	—	6,6	6,6
12	0	0	0	6,5	6,4
13	0	0	-1,682	6,8	6,4
14	+	+	—	6,3	6,6
15	0	-1,682	0	6,7	6,4
16	0	0	1,682	6,0	6,4
17	-1,682	0	0	2,1	1,7
18	—	—	+	3,6	4,3
19	0	0	0	6,4	6,4
20	—	+	—	4,6	4,3

На основании полученных данных найдено уравнение регрессии в кодированных переменных

$$Y = 6,502 + 1,280X_1 + 0,207X_2 + 0,019X_3 + 0,125X_1X_2 + 0,325X_1X_3 + 0,375X_2X_3 - 0,929X_1^2 - 0,044X_2^2 - 0,027X_3^2, \quad (1)$$

где $X_1 = \frac{Z_1 - 30}{11,89}$; $X_2 = \frac{Z_2 - 8}{1,189}$; $X_3 = \frac{Z_3 - 17,5}{4,459}$.

Коэффициенты уравнения рассчитаны на ЭВМ ЕС-1022 методом наименьших квадратов. Средняя квадратичная ошибка расчета отклика Y по уравнению (1) $S_{расч} = 0,7$. Значимость коэффициентов уравнения проверяли по критерию Стьюдента. Формулы для подсчета ошибки в определении коэффициентов уравнения приведены в литературе [1].

С учетом только значимых коэффициентов получено уравнение

$$Y = 6,381 + 1,141X_1 - 0,9611X_1^2. \quad (2)$$

Средняя квадратичная ошибка расчета по уравнению (2) $S_{\text{расч}} = 0,35$, тогда как $S_{\text{сх}} = 0,8$.

Уравнение адекватно экспериментальным данным.

Получено, что факторы X_2 и X_3 незначимы в выбранных пределах их изменения и при указанной выше точности эксперимента. Массовая доля серной кислоты, связанной с органическими соединениями, в пересчете на SO_3 зависит от массы взятой для реакции концентрированной кислоты. Максимум кривой (2) из условия $\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 0$ находится в точке $X_1 = 0,594$ или в натуральных переменных $Z_1 = 37$. Этой точке соответствует значение выходного параметра $Y = 6,7$. Графическая зависимость $Y = f(Z_1)$ показана на рис. 2.

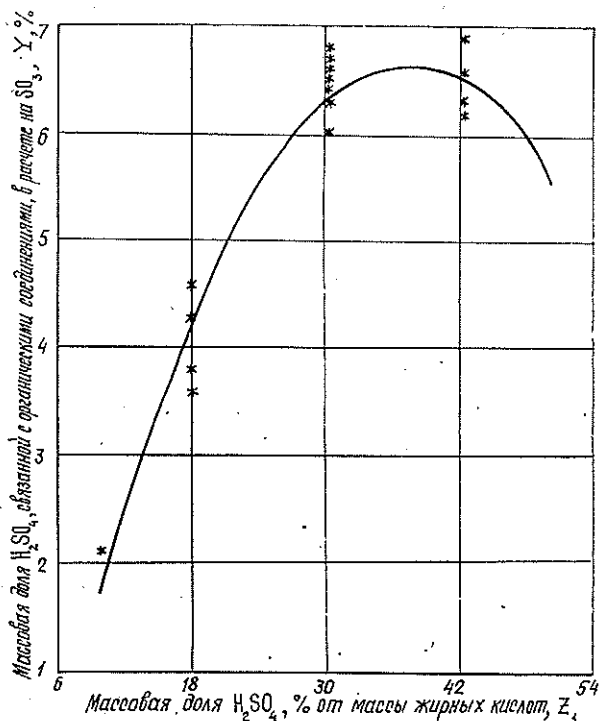


Рис. 2. Зависимость исследуемого отклика Y от Z_1 .

Уравнение (2) в натуральных координатах имеет вид

$$Y = -2,616 + 0,5204Z_1 - 0,0068Z_1^2 \quad (3)$$

и пригодно для практических целей.

Таким образом, при сульфатировании талловых жирных кислот марки ПЛ можно получить эмульгатор с показателями качества по ГОСТу 6990—54: массовая доля жира — 78,5 %, массовая доля H_2SO_4 , связанной с органическими соединениями, в пересчете на SO_3 — 4,4 %, устойчивость эмульсии — более 2 ч. Расход 96 %-ной H_2SO_4 на реакцию составил 37 % от массы кислоты. Нейтрализацию проводили 22 %-ным водным раствором аммиака.

По заключению специалистов Горьковкожобъединения, продукт может применяться в качестве эмульгатора в производстве натуральных кож.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Ахназарова С. А., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.— М.: Высш. школа, 1978.— 319 с. [2]. Левенко П. И. Влияние химизации на повышение эффективности производства и качества кож.— М.: Легкая индустрия, 1979.— 232 с. [3]. Новые жирующие и эмульгирующие продукты на основе таллового масла/ В. В. Баяндин, З. К. Живова, М. Ф. Купченко, А. И. Головин.— Кожевенно-обувная пром-сть, 1983, № 9, с. 37—38. [4]. Поверхностно-активные вещества: Справочник/ Под ред. Л. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого.— Л.: Химия, 1979.— 376 с. [5]. Porè J., Chasseboeuf G. Stabilité temporelle des émulsions d'huiles sulfatées.— Revue technique des industries du cuir, 1973, N 8, p. 214—223.

Поступила 1 июля 1985 г.

УДК 676.1.022.18

СНИЖЕНИЕ СОРНОСТИ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ОТБЕЛКЕ ЕЕ РАЗЛИЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Г. Ф. ПРОКШИН, Л. А. МИЛОВИДОВА, В. С. ЦВИЛЬ

Архангельский лесотехнический институт

В данной работе изучены возможности удаления соринки древесного происхождения в современных схемах отбеливания сульфатной целлюлозы и сделана попытка установить количественное соотношение между расходом хлорсодержащих белящих реагентов и эффективностью снижения сорности целлюлозы с целью разработки системного подхода к проблеме создания технологии производства чистых целлюлоз.

Сорность в образцах целлюлозы определяли визуальным методом по ГОСТу 14363.3—70. Из 30 г абсолютно сухой лиственной сульфатной целлюлозы, взятой на отбелку, изготавливали четыре отливки площадью 0,0314 м², массой 7,85 г, что соответствует массе 250 г при пересчете на площадь 1 м². В этих отливках идентифицированно подсчитывали все соринки, после чего массу отбеливали по различным режимам. В белевой массе также подсчитывали все соринки. Затем сорность белевой и небелевой массы пересчитывали на отливки массой одного квадратного метра 500 г, как это предусмотрено ГОСТом 14363.3—70.

Образец небелевой лиственной сульфатной целлюлозы имел степень провара 103 п. е., сорность 30 000 1/м² при преобладающем содержании костры (96—98 %). Соринки коры и костры площадью менее 1 мм² составляли 98 %.

Отбелики проводили в стеклянной посуде. Для обогрева использовали водяные бани. Массу промывали теплой дистиллированной водой.

Для установления влияния предварительной обработки гипохлоритом натрия на сорность и белизну лиственной сульфатной целлюлозы были проведены отбелики по схеме ПГХ.*Х — Щ — Г — Д₁ — Д₂ — К.

Расход гипохлорита на ступени предварительной обработки составил 0; 4; 6; 8 кг/т в единицах активного хлора, расход гипохлорита на отбелку без предварительной обработки — 16 кг/т, в остальных случаях — 10 кг/т. Расход двуокиси на первой и второй ступенях — 3 и 2 кг/т в ед. двуокиси. Остальные условия отбелики приведены в табл. 1.

Предварительная обработка гипохлоритом при различных расходах не повлияла на выход целлюлозы: как и в предыдущей серии отбелок выход колебался в интервале 92—93 % независимо от условий отбелики. Степень провара целлюлозы после ступеней ПГХ. Х — Щ составила 14—15 п. ед., и только при увеличении расхода гипохлорита до 8 кг/т она снизилась до 11 п. ед. Разрывная длина для белевых целлюлоз составила 6300—6500 м по сравнению с 8200 м в исходной небелевой целлюлозе.

Данные об изменении сорности и белизны целлюлозы при отбелике в зависимости от расхода белящих реагентов представлены в табл. 2.

* ПГХ — предварительная обработка гипохлоритом.