

6
А-63

Министерство высшего и среднего специального образования
Р С Ф С Р

Ленинградская ордена Ленина Лесотехническая академия
им.С.М.Кирова

На правах рукописи

А.Д.ИВАНЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И ШЛАМА СТОЧНЫХ
ВОД СУЛЬФАТНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

05.423. "Химия и технология древесины, целлюлозы и
бумаги"

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ленинград
1970

Министерство высшего и среднего специального образования
Р С Ф С Р

Ленинградская ордена Ленина Лесотехническая академия
им.С.М.Кирова

На правах рукописи

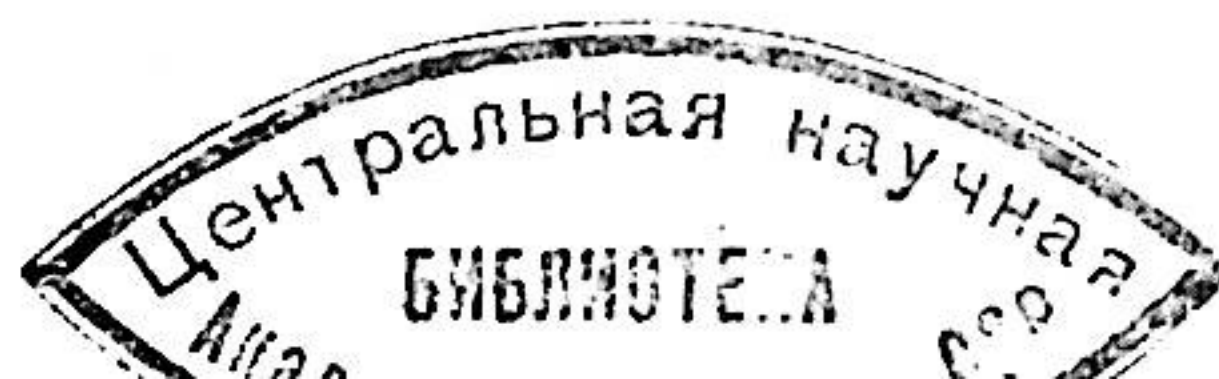
А.Д.ИВАНЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И ШЛАМЫ СТОЧНЫХ
ВОД СУЛЬФАТНО-ЦЕЛЛЮЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

05.423. "Химия и технология древесины, целлюлозы и
бумаги"

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ленинград
1970



Решения Партии и Правительства предусматривают комплексное использование древесины, что позволит повысить выход полезных продуктов и устранить загрязнение водоемов.

Часть органических веществ, переходящих в раствор при химической переработке древесины, в том числе и лигнин, не используется. В некоторых странах щелочной лигнин частично получают промышленным путем; в нашей стране такое производство отсутствует. По литературным данным наиболее приемлемыми методами осаждения лигнина являются сернокислотный и углекислотный. Исследования по осаждению лигнина из черных щелоков углекислотой под давлением ранее были начаты на кафедре химии древесины и целлюлозы ЛТА им.С.М.Кирова.

Целью данной работы была разработка технологически и экономически выгодного способа получения лигнина как товарного продукта осаждением углекислотой. Приемлемость способа получения лигнина зависит не только от его технологичности, но и от возможностей дальнейшего использования лигнина. В работе исследовалось получение карбоксилированных лигнинов и лигнинных смол на основе сульфатного углекислотного лигнина и пути их использования.

В результате принятых мер по охране водных ресурсов от загрязнения промышленными сточными водами на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности действуют и строятся новые очистные сооружения. При очистке промстоков сульфатно-целлюлозного производства образуется шлам сточных вод. Этот новый промышленный отход накапливается и не утилизируется.

В проведенной работе впервые исследованы партии промышленного шлама сточных вод Байкальского ЦЗ и изучены пути его использования в качестве фенольного сырья.

Полученный сульфатный углекислотный лигнин, его производные и шлам сточных вод использовались для получения связующих, дорожных эмульсий, для усиления каучуков, латексов, для проклейки картона и других целей.

Получение сульфатного лигнина из черных щелоков осаждением углекислотой под давлением

Исследование режимов осаждения лигнина из промышленных черных щелоков, фильтрации и промывки его проводилось на полузаводской установке, созданной на Светогорском ЦБК. Для осаждения использовался сульфатный черный щелок уд.веса 1,06-1,08 и техническая углекислота из баллонов. Полнота и скорость осаждения лигнина увеличивается с повышением температуры щелока и давления углекислоты при непрерывной циркуляции щелока.

В результате проведенных исследований разработан оптимальный режим выделения сульфатного углекислотного лигнина. Продолжительность осаждения (собственно реакция) составляет 15-20 мин при подаче углекислоты под давлением 4,5-5 атм и температуре щелока 70-75°C. Выход лигнина при этом составляет 70-75% от лигнина, осаждаемого серной кислотой. Расход углекислоты на осаждение - около 0,7 кг на кг лигнина.

Для фильтрования и промывки лигнина наиболее эффективным аппаратом оказался непрерывнодействующий вакуум-фильтр. Лучшей фильтрующей и регенерирующей способностью характеризуется капроновая и стеклоткань. Влажность лигнина, снимаемого с фильтра, равнялась 50-60%.

Дальнейшее обезвоживание лигнина проводили в аэрофонтанной сушилке в кипящем слое. В качестве теплоносителя можно использовать воздух и дымовые газы. Интенсивная сушка в кипящем слое позволяет получать в виде гранул хорошо растворимый лигнин с заданной влажностью.

По разработанному режиму осаждения была получена опытная партия сульфатного углекислотного лигнина марки Л-63, который был объектом данного исследования. Характеристика лигнина приведена в табл. I.

Углекислотным способом лигнин получается в виде натриевой соли, что играет положительную роль при его использовании. Под действием углекислоты освобождается часть фенольных гидроксидов - наличие же в лигнине более кислых групп приводит к сохранению катионов натрия. Обеззоливание лигнина обработ-

кой соляной кислотой приводит к декатионированию лигнина. ИК- и УФ-спектры сульфатного углекислотного лигнина имеют полосы поглощения, характерные для лигнина Бьеркмана, и отличаются от них только интенсивностью.

Таблица I

Показатели	Един. измер.	Необеззоленный образец	Обеззоленный образец
Элементарный состав: углерод	%		63,4
водород	%		6,7
З о л ь н о с т ь	%	15,8	1,80
Лигнин по Класону	%	77,4	91,5
Смолистые вещества	%	0,2	0,2
Легкогидролизуемые РВ	%	0,9	
С е р а	%	0,9	
Метоксильные группы	%	11,85	13,20
Кислые группы (суммарно)	мг.экв/г	3,17	
Общее содержание гидроксильных групп	%		9,8
Фенольные гидроксильные группы	мг.экв/г	3,16	4,89
Карбоксильные группы	мг.экв/г	0,01	0,26
Растворимость в щелочи	%	98,0	99,8

Разработанный способ получения сульфатного углекислотного лигнина не вызывает технологических затруднений и может быть использован в промышленности для получения товарного лигнина. Предложена схема полупромышленной установки с использованием серийного оборудования.

По проведенным экономическим расчетам себестоимость лигнина составит около 135 руб. т. Срок окупаемости установки при получении 3-х т лигнина в сутки составит менее одного года.

Для получения лигнина можно отбирать до 20% черного щелока, направляемого на регенерацию, без ущерба тепловому балансу и балансу регенерируемой щелочи. Для осаждения может быть использована как техническая баллонная углекислота, так и углекислота, полученная из дымовых газов и от брожения на суль-

Изучение взаимодействия сульфатного углекислотного лигнина с фенолом и формальдегидом в щелочной среде

Для выяснения роли фенола в реакции с лигнином при поликонденсации лигнинфенолформальдегидных смол полученный лигнин обрабатывали фенолом в щелочной среде. Реакция проводилась в течение 6 часов в интервале температур 75–200°C с отбором проб на свободный фенол и щелочность. Соотношение реагентов соответствовало рецептуре смол с введением 30% и 50% лигнина вместо фенола. Количество фенола в реакционной смеси до и после реакции оставалось практически одинаковым, то есть в выбранных условиях он не вступал во взаимодействие с лигнином. Полученные результаты согласуются с заключением Чудакова, Ишикавы, Браунса и других исследователей, что фенолирование технических щелочных лигнинов происходит только в кислой среде и не имеет места в щелочной.

С целью учета расхода формальдегида на реакцию конденсации и побочную - реакцию Канишцаро-Тищенко в процессе образования смол были проведены опыты с формальдегидом, фенолом и лигнином в щелочной среде. Количество взятых реагентов соответствовало их соотношению в рецептуре лигнинфенолформальдегидных смол. В процессе реакций определяли свободный формальдегид, фенол и щелочность. В продуктах реакции возрастало содержание гидроксильных групп, свидетельствующее о присоединении формальдегида к лигнину с образованием метильных групп. Определено, что на фенилпропановую структурную единицу лигнина приходится более I моля формальдегида. Увеличение количества едкого натра в реакционной смеси приводит к повышению скорости присоединения формальдегида к лигнину.

Используя реакцию сульфатного углекислотного лигнина с формальдегидом, были разработаны рецептуры и режимы одностадийной поликонденсации лигнинных смол в щелочной среде с введением от 20 до 100% лигнина вместо фенола (трикрезола). Так как взаимодействия лигнина с фенолом не было обнаружено, то стадия выдержки, для реакции между ними, в режиме поликон-

денсации была исключена. Исследовалось влияние количества едкого натра и формальдегида на процесс образования смол и их свойства в зависимости от количества введенного лигнина.

Установлено, что около 4,0% едкого натра по отношению к количеству смолы является оптимальным. При введении 30% лигнина вместо фенола количество формальдегида должно составлять 36–39% к фенольному сырью. С увеличением количества лигнина в рецептуре смол это соотношение нарушается в сторону уменьшения формальдегида. Глубина процесса поликонденсации при варке смол возрастала при увеличении времени основных стадий (выдержки при 85°C (75°C) и кипячения). При сокращении продолжительности этих стадий выход полимера уменьшался.

Созревание смол протекает равномерно и сравнительно быстро. При этом получают смолы с высокой клеящей способностью. Полученные смолы использовались для склеивания фанеры.

Показателями качества склеивания фанеры являются предел прочности при скалывании и вид скалывания. По ГОСТ 3916-65 на фанеру марки ФСФ предел прочности при скалывании после кипячения с водой должен быть не менее 12 кг/см². Вид скалывания, определяющий характер разрушения образца, ГОСТ'ом предусмотрен по клею-древесине (кд).

Склеивание фанеры лигнинфенол(трикрезол)формальдегидными смолами проводилось на Усть-Ижорском фанерном заводе. Смолы наносили на шпон из расчета 110–120 г/м². Время выдержки в прессе было 7–12 мин. Для определения оптимальных условий получения фанеры при склеивании лигнинными смолами изучали время и вид сушки намазанного смолой шпона и условия склеивания.

Разработка клеев, не требующих сушки намазанного смолой шпона в сушилке, ведется как у нас, так и за рубежом. Использование лигнинфенол(трикрезол)формальдегидных смол позволяет заменить сушку в конвейерной сушилке выдержкой на воздухе в течение 5–60 мин. При увеличении количества лигнина, введенного в рецептуру смол вместо фенола, время выдержки снижает-

6
ся. Сушка шпона с лигнинными смолами в сушилке возможна лишь при низкой температуре и невысокой вязкости смол.

Повышение температуры склеивания в прессе выше 150°C ведет к повышению прочности фанеры, так как ускоряет физико-химические процессы в клеевых прослойках, приводящие к образованию прочного клеевого соединения. Значительный рост прочности фанеры наблюдается при увеличении времени выдержки в клеевом прессе. Однако время склеивания лигнинными смолами ниже требований для фенолформальдегидной смолы С-35.

Результаты физико-механических испытаний фанеры, склеенной лигнинфенол(трикрезол)формальдегидными смолами от полузаводских и заводских варок приведены в табл.2. Из таблицы видно, что предел прочности на скалывание после кипячения с водой фанеры, склеенной по оптимальным режимам, превышает требования ГОСТ в 1,4-1,7 раза. Во всех случаях разрушение образцов происходило по клей-древесине. Это значит, что имеет место смешанный тип отрыва, то есть адгезионная, когезионная и аутогезионные прочности примерно равны, что является оптимальным для клеевых материалов. Смолы исследовались на их жизнеспособность при хранении в течение 36 суток. Вязкость смол при этом нарастала равномерно, а клеящая способность их оставалась высокой.

По разработанным рецептурам и режимам были проведены в заводских условиях 2 варки лигнинтрикрезолформальдегидных смол марки СЛ-30 с заменой 30% фенола лигнином. Получено по 200 кг смолы от каждой варки. Смолой от первой варки склеено 60 листов фанеры марки ФСФ, а от второй - 240 листов. Полученная фанера удовлетворяла всем требованиям ГОСТ'а и ОТК завода и была сдана потребителю. О проведении заводских испытаний получены акты.

Проведенные варки смол и склеивание фанеры показали, что сульфатный лигнин является полноценным заменителем фенола. Режим поликонденсации смол технологичен, а получаемые лигнинфенол(трикрезол)формальдегидные смолы почти не токсичны и имеют высокую жизнеспособность, адгезионную и когезионную прочность.

Таблица 2
Результаты физико-механических испытаний фанеры, склеенной лигнинтрикрезолформальдегидными смолами СЛ-30 в заводских условиях.

Марки смол- номера ва- рок	Условия сушки шпо- на со смо- лой		Условия склеива- ния фане- ры		ГОСТ II43-II			
	тем- пера- тура, °C	вре- мя, мин	тем- пера- тура °C	вре- мя, мин	скалывание в сухом виде		после кипяче- ния с водой 1 час	
					предел проч- ности кг/см ²	вид ска- лыва- ния	предел прочнос- ти кг/см ²	вид ска- лыва- ния
xxxx) СЛ-30-I	60	6,5	160	8 ^{x)}	xxx) 25 27-23	кд	xxx) 19 20-17	кд
	20	30			22 25-20	кд	20 22-17	кд
xxxx) СЛ-30-2	60	6,5	155- 160	12 ^{xx)}	20 24-17	кд	14 18-13	кд
СЛ-30-15	25	30	145	8 ^{xx)}	25 30-20	кд	18 19-18	кд
			150	10 ^{xx)}	20 23-18	кд	17 21-17	кд
				12 ^{xx)}	23 27-19	кд	20 25-18	кд
СЛ-30-16	20	15	145- 150	7 ^{x)}	30 40-20	кд	19 21-13	кд
СЛ-50	25	5	150	7 ^{x)}	18 19-18	кд	16 19-14	кд

x) Склеивание 3-х мм фанеры; xx) Склеивание 4-х мм фанеры;
xxx) В числителе дано среднее значение прочности склеивания,
в знаменателе - максимальное и минимальное значения.
xxxx) Смолы от заводских варок, а остальные - от полузавод-
ских.

8 Расчет экономической эффективности применения лигнина для получения смол показал, что при замене 30% и 50% фенола лигнином стоимость смол соответственно снизится на 9% и 14,5% по сравнению с фенолформальдегидной смолой С-35. При использовании лигниновых смол в производстве фанеры себестоимость ее снизится за счет замены сушки шпона со смолой в сушилке выдержкой на воздухе.

Исследование реакции карбоксилирования сульфатного лигнина и получение лигнокарбоновых кислот

В работе впервые изучалась возможность проведения реакции карбоксилирования лигнина с целью получения технически полезных продуктов. Реакцию проводили в твердо-газовой и жидкой фазах в автоклаве при температуре 150–180°C и давлении углекислого газа 10–25 атм. Время реакции изменялось от 0,5 до 5 часов.

Для карбоксилирования использовали сульфатный углекислотный лигнин и гидролизный лигнин Ленинградского гидролизного завода. Предварительно были получены натриевые соли лигнинов с полностью замещенными кислотными группами.

Во всех опытах протекал процесс карбоксилирования, на что указывает расход углекислого газа во время реакции, а также увеличение в 3–5 раз содержания карбоксильных групп в продуктах реакции. Введение карбоксильных групп в лигнины подтверждается также увеличением интенсивности полосы поглощения в области 1725 см⁻¹ в ИК-спектре, характерной для карбонильного поглощения карбоксильной группы. Карбоксилирование сульфатного лигнина более глубоко протекает в щелочном растворе, а гидролизного лигнина – в твердо-газовой фазе.

На основании проведенных исследований разработан способ получения лигнокарбоновых кислот из технических лигнинов. Реакцию карбоксилирования проводили с промышленным черным щелоком, что позволит получать карбоксилированные лигнины, не выделяя предварительно лигнин из щелока.

Полученные карбоксилированные лигнины использовались для усиления каучуков, латексных и других изделий. Карбоксилиро-

вание даст возможность расширить области применения технических лигнинов.

Исследование промышленного шлама сточных вод сульфатно-целлюлозного производства и возможности его использования

В зависимости от характера производства и рыбо-хозяйственного значения водоема, куда сбрасываются промстоки, на предприятиях ЦБП осуществляется биологическая и химическая очистка сточных вод отдельно или в комплексе, как, например, на Байкальском целлюлозном заводе.

При химической очистке сточных вод обработкой сернокислым алюминием и полиакриламидом удаляются коллоидно-дисперсные частицы, которые не разрушаются при биологической очистке и придают цветность промстокам. После отстаивания этих вод образуется шлам, который накапливается в осадконакопительных картах и утилизация его стала острой необходимостью.

Первая партия шлама сточных вод была получена из осадконакопительной карты очистных сооружений Байкальского ЦЗ. Результаты исследования шлама приведены в табл. 3, где обеззоленный образец обозначен маркой ШСВ-БИ-67 (шлам сточных вод байкальский, июнь 1967 г), а обеззоленный – ШСВ-БИ-67-0. Высокое содержание золы в шламе объясняется введением глинозема на коагуляцию и присутствием кремния с загрязнениями шлама извне.

Таблица 3

Характеристика 2-х партий шлама сточных вод Байкальского ЦЗ

Образцы шлама	Зола, %	Лигнин, %	Метоксильные группы, %	Волокно, %	Содержание				
					Суммарное количество кислотных групп, мг. экв./г	Карбоксильных групп, мг. экв./г	Фенольных гидроксильных групп, мг. экв./г	азота, %	активного ила, %
ШСВ-БИ-67	21,8	58,9	7,21		6,23	1,43	4,80	1,37	8,5
ШСВ-БИ-67-0	5,5	94,5	11,33		6,36	1,83	4,53	1,06	
ШСВ-БО-68	19,3	56,4	4,53	8,9	6,58	1,11	5,47	2,76	24,0
ШСВ-БО-68-0	2,9	92,4	7,94	11,8	6,50	1,52	4,98	1,02	

Пониженное содержание метоксильных групп в исходном шламе обусловлено высокой зольностью образца, низким содержанием лигнина Класона и содержанием переходящих в раствор при обеззоливании примесей, которые не содержат метоксидов. Это подтверждается повышением содержания метоксильных групп в обеззоленном шламе. Данные показывают, что при биологической очистке и в картах не происходит деметоксилирования лигнина, содержащегося в шламе.

Высокое содержание кислых групп в шламе свидетельствует о наличии окислительных процессов, которые имеют место как при обработке сточных вод активным илом в процессе биологической очистки, так и во время нахождения шлама в картах.

По измененной в 1968 году схеме работы очистных сооружений Байкальского ЦЗ на химическую очистку стали поступать сточные воды не только "черного", но и "белого" потоков. В связи с этим, вторая партия шлама была получена в октябре 1968 года непосредственно из химотстойника.

Результаты исследований шлама этой партии марки ШСВ-Б0-68 (необеззоленный) и обеззоленного (ШСВ-Б0-68-0) приведены в табл.3. Шлам второй партии характеризуется меньшим содержанием золы, лигнина Класона и низким содержанием метоксильных групп (4,53%).

Присутствие значительного количества волокна и активного ила в этой партии шлама является косвенным показателем неудовлетворительной работы биологической очистки сточных вод. Высокое содержание фенольных гидроксидов позволяет считать шлам сточных вод потенциальным фенольным сырьем.

Задачей настоящего исследования было такое использование промышленного шлама, в котором примесь волокна не играла бы отрицательной роли. Наиболее приемлемым направлением является получение клея для волокнистых материалов. Были разработаны рецептуры и режимы поликонденсации смол со шламом для склеивания фанеры. Во всех опытах получения шламфенолформальдегидных смол (СШБ - смола шлам байкальский) использовался шлам сточных вод второй партии марки ШСВ-Б0-68. Рецептуры варок с заменой от 37 до 55% фенола шламом представлены в таблице 4.

Таблица 4

Рецептура шламфенолформальдегидных смол лабораторных и заводских варок

Исходное сырье ^{х)}	Марки смол и номера варок				
	СШБ-37	СШБ-40	СШБ-55	СШБ-42	СШБ-40
	Лабораторные варки			полу-завод. варки	заводская варка
	I-6,8, II-14	I5-I9	7	1,2,3	I
Вода I	507,3	510,9	489,2	485,6	544,0
Шлам сточных вод (ШСВ-Б0-68)	85,7	90,4	126,0	106,5	91,2
Едкий натр	42,0	41,0	42,0	42,0	42,0
Ф е н о л	145,7	145,7	104,0	145,7	145,7
Формальдегид I	80,0 ^{xx)}	74,0	80,0	80,8	80,7
Формальдегид 2	21,2	20,0	12,4	21,4	21,4
Вода 2	118,0	118,0	146,4	178,0	75,0
	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0

х) В г на 100%-ные химикаты на 1 кг смолы (в порядке загрузки).

xx) Для варки 8 формальдегида I было взято на 19,4% меньше.

Как видно из табл., в рецептуре смол изменялось количество формальдегида с учетом меньшего числа реакционных центров в шламе по сравнению с фенолом. Увеличение количества формальдегида уменьшает время созревания смол, но увеличивает его содержание в готовой смоле.

При изучении режима поликонденсации этих смол изменялся порядок загрузки реагентов, время и температура стадий, лимитирующих процесс. Так, при варке I9 (смола СШБ-40) формалин 2 и воду 2 вводили вместе с формалином I, то есть в одну стадию. Это позволило упростить режим и получить качественную смолу с содержанием свободного формальдегида всего 0,5%.

Смолы созревают при 85°C в течение 90-120 мин (рис.1).

Процесс поликонденсации протекает равномерно и замедляется примерно через 120 мин от начала созревания. Это позволяет вести контроль за готовностью смол не только по вязкости,

но и по времени протекания процесса. Оптимальной вязкостью готовых шламфенолформальдегидных смол следует считать 120-150⁰з.

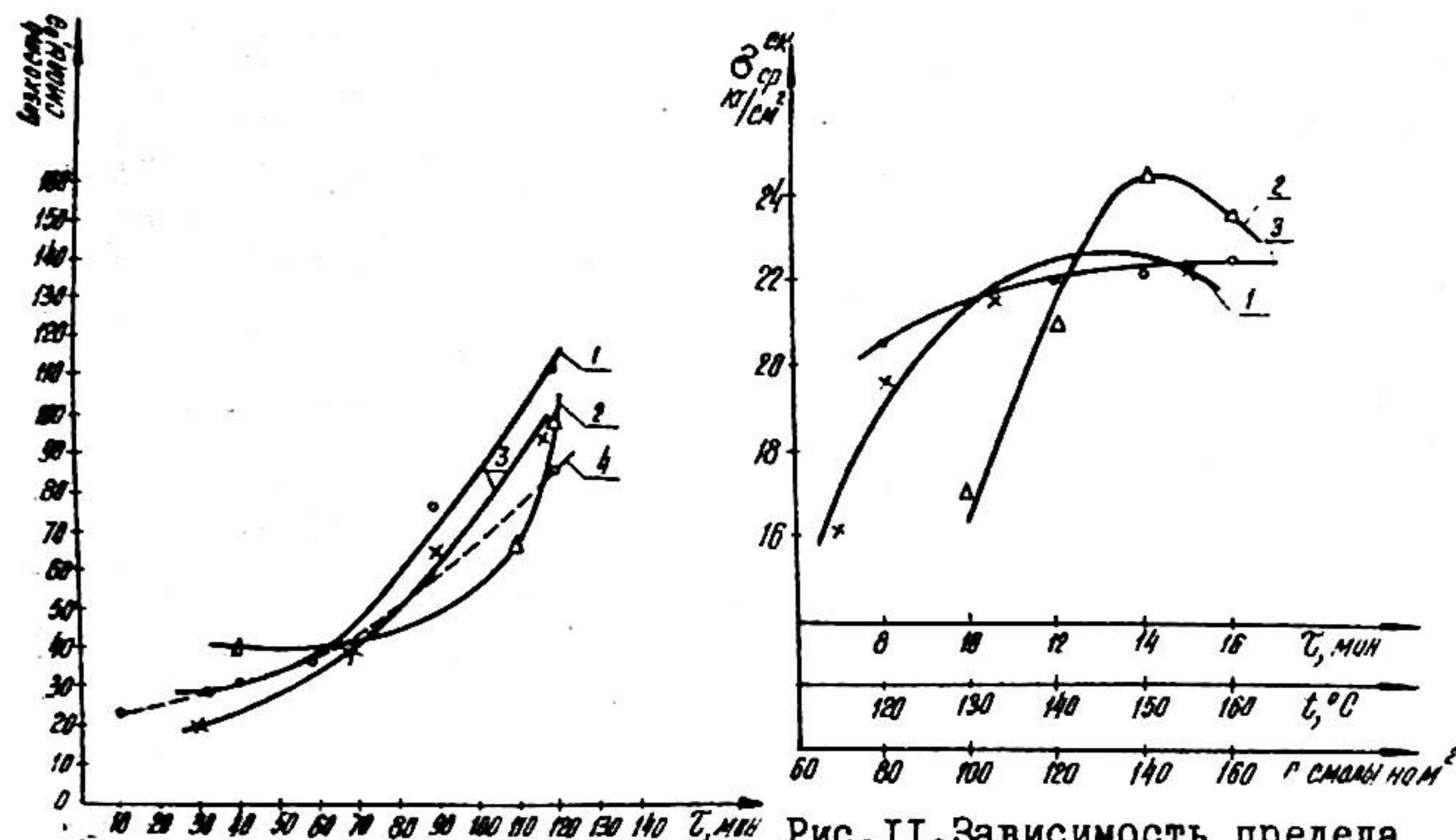


Рис. 10. Зависимость вязкости смол от времени созревания в процессе варки:

кривая 1 - смола СШБ-6,
кривая 2 - смола СШБ-15,
кривая 3 - смола СШБ-19,
кривая 4 - смола СШБ-ЗАВ-1

Рис. 11. Зависимость предела прочности при скалывании после кипячения образцов фанеры, склеенных смолой СШБ-5 от количества наносимой смолы на шпон - кривая 1, температуры прессования - кривая 2, времени прессования - кривая 3

Клеящую способность полученных смол со шлагом определяли при склеивании фанеры (также на Усть-Ижорском фанерном заводе). На рис. 2 представлены зависимости прочности склеивания от количества наносимой смолы на шпон, времени и температуры склеивания. Оптимальным режимом склеивания фанеры шламфенолформальдегидными смолами следует считать количество наносимой смолы - 100-120 г/м² и время склеивания - 8-10 мин при температуре 145-150⁰С.

Результаты физико-механических испытаний склеенной фанеры, приведенные в табл. 5, показывают, что при всех принятых режимах сушки намазанного смолой шпона была получена прочная водостойкая фанера. Максимальные значения прочности получены при наименьшем времени склеивания (7 мин) пакетов фанеры на-

Таблица 5

Результаты физико-механических испытаний фанеры, склеенной шламфенолформальдегидными смолами.

Марки смол- номер варки- номер образ- ца	Условия суш- ки шпона со смолой		Условия склеивания фанеры		Скалывание после кипя- чения с водой I час			
	темпе- ратура °C	вре- мя, мин.	темпе- ратура °C	вре- мя, мин.	ГОСТ II43-4I		ГОСТ 9624-6I	
					пре- дел проч.	вид ска- лыва- ния	предел прочн.	вид ска- лыва- ния
СШБ-37-5- -(4I-44)	20	30 ^{x)}	I45- I48	8	<u>20</u> 28-I6	кд		
-(45-48)				I0	<u>26</u> 42-I9	кд		
СШБ-37-6 -(I-8)				I2	<u>23</u> 30-20	кд		
-(I7-20)	без сушки ^{xx)}				<u>2I</u> 25-I9	кд		
СШБ-40-I9 -(I-4)	без сушки		I42- I45	7	<u>I7</u> 22-I2	кд	<u>24</u> 27-22	кд
-(9-I2)				I0	<u>I8</u> 24-I6	кд	<u>2I</u> 23-I9	кд
СШБ-40-ПЗ- -2-4)	20	20	I40- I42	8	<u>I9</u> 20-I6	кд/к	<u>2I</u> 23-I9	кд/к
-(I3)	без сушки			I2	<u>24</u> 30-20	кд	<u>I8</u> 22-I6	кд
СШБ-42-ПЗ- 3 - -I-4	без сушки			8	<u>22</u> 24-20	кд	<u>23</u> 25-20	кд
СШБ-40- Зав.-I- -(52-56)	без сушки			8	<u>29</u> 22-I7	кд	<u>I7</u> 2I-I4	кд
-(6I-64)					<u>2I</u> 24-I6	кд	<u>I8</u> 23-I6	кд

х) Выдержка в собранном пакете.

хх) Склеивание производилось сразу после нанесения смолы на шпон и сборки пакетов у вальцов.

бранных сразу после нанесения смолы на шпон. Это указывает на возможность полностью отказаться от сушки шпона со смолой в сушилке, что является прогрессивным направлением в мировой практике производства клееной фанеры.

Показатели предела прочности фанеры при скалывании после кипячения с водой в 1,5-2 раза превышают требования ГОСТ 3916-65. Разрушение образцов фанеры по клей-древесине при высоких значениях прочности указывает на высокую адгезионную и когезионную прочность клеевого шва.

Шламфенолформальдегидные смолы исследовались на жизнеспособность. Полученные данные показывают, что смолы сохраняют клеящую способность в течение длительного времени (57 суток и более).

В результате проведенных исследований разработан способ получения смол для склеивания фанеры с использованием шлама сточных вод. Получен акт о проведении заводских испытаний варки шламфенолформальдегидных смол и склеивания фанеры. Полученная партия фанеры удовлетворяла требованиям ГОСТ и была принята ОТК завода.

Экономический расчет показал, что себестоимость 1 т шлама сточных вод, полученного из осадконакопительных карт составит 65-78 руб. в зависимости от конечной влажности шлама. Стоимость 1 т может быть принята равной 100 руб. При получении шлама из химотстойников, минуя карты, себестоимость его снизится. Введение в рецептуру смол 40% шлама вместо фенола (стоимостью 390 руб.т) позволит снизить стоимость 1 т соответствующей фенолформальдегидной смолы на 35 руб., то есть на 17,5%. Применение шламфенолформальдегидных смол в производстве клееной фанеры даст дополнительную экономию за счет полного отказа от сушки намазанного смолой шпона.

Эти данные свидетельствуют о том, что экономический эффект использования шлама как фенольного сырья достаточно высок.

Следует заметить, что утилизация шлама позволит снизить и стоимость очистки сточных вод на 20%.

Области применения сульфатного углекислотного лигнина и его производных

Сульфатный углекислотный лигнин, лигнинфенолформальдегидные смолы СЛ-30 и СЛ-50, карбоксилированные лигнины ЛК-64 и ЛК-65, лигнинформальдегидные смолы СЛ-100 и шлам-лигнин, выделенный при очистке сточных вод, приготовленных разбавлением черного щелока, испытывались для усиления каучуков, латексов и для других целей.

а) Введение в каучук лигнина и его производных на резиносмесительном оборудовании

Углекислотный лигнин, лигнокарбоновая кислота и шлам-лигнин при введении в сухом виде в каучук СКС-30 на вальцах не давали усиления. Повышение прочности резин наблюдалось при введении в каучук пасты шлам-лигнина, полученной упариванием аммиачного раствора, и влажного карбоксилированного лигнина.

Прочные резины, сравнимые с сажевыми, были получены при наполнении каучуков СКС-30 и СКН-40 шлагом-лигнином в виде геля с влажностью 70-75% и лигнинформальдегидной смолой СЛ-100. Прочностные характеристики полученных вулканизатов приведены в табл.6.

Таблица 6
Механические свойства резин, наполненных шлагом-лигнином и лигнинными смолами

Показатели	СКС-30		СКН-40			
	шлам-лигнин	сажа ЛГ-100	шлам-лигнин	сажа ЛГ-100	смола СЛ-30	смола СЛ-100
Предел прочности при растяжении, кгс/см ²	220	230	210	220	170	214
Относительное удлинение, %	600	510	500	380	450	480
Сопротивление раздиру, кгс/см	38	38	41	37	25	30
Истираемость, см ³ /квт-ч	118	190	172	340	180	240
Модуль эластичности, кгс/см ²	84	50	71	40	71	166
Твердость по ТМ-2				68	71	76

Резиновые смеси, приготовленные на вальцах и в резиносмесителе, имели хорошие технологические свойства (пластичность, формуемость). Свойства смоляных вулканизатов и сопротивление старению (особенно с лигнинформальдегидной смолой СЛ-100) близки к сажевым, а эластичность — значительно выше сажевых.

Доступность сырья и низкая стоимость лигнинформальдегидных смол позволит получать прочные резины меньшей себестоимости по сравнению с сажевыми.

Необходимо отметить, что использование лигнина и его производных в качестве наполнителей позволяет получать прочные цветные резины.

б) Усиление каучуков на стадии латекса.

Проведенное соосаждение лигнинных смол и щелочных растворов лигнинов с каучуками на стадии латекса указало на возможность получения хорошо фильтруемого коагулюма и резин с высокими прочностными и технологическими свойствами (табл.7). Вулканизаты, наполненные лигнинформальдегидной смолой СЛ-100 по механическим свойствам превышают сажевые. Эти вулканизаты имеют высокое сопротивление истиранию. Смола СЛ-100 проявляет большее усиливающее действие по сравнению со смолами СЛ-30 и СЛ-50 и фенолформальдегидной смолой С-35.

Более высокие показатели получены при наполнении лигнинами бутадиен-нитрильного каучука СКН-40 в стадии латекса. Карбоксилированный лигнин увеличивает сопротивление старению и температуростойкость резин.

Наиболее прочные резины, наполненные щелочным лигнином, были получены одноступенчатым соосаждением при 70°C с латексом СКС-30 АРК. Наполнение при этом составляло 50 вес.ч. лигнина на 100 вес.ч. каучука. Термическая обработка соосажденных смесей каучука с лигнином увеличивала прочностные характеристики вулканизатов.

Щелочной лигнин, шлам-лигнин и карбоксилированный лигнин были введены в пленки из латекса напирит Д-7. Пленки получали методом мокрого отложения. После вулканизации пленок с лигнином модули их при растяжении возрастали в 4-6 раз. Уси-

Таблица 7

Физико-механические показатели резин, усиленных лигнином и его производными на стадии латекса

Наполнители	Марки латексов	Прочность при растяжении, кгс/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
Сажа ДГ-100	СКС-30 АРК	192	530	14
	СКС-30 ШХП	230	475	16
	СКН-40	280	560	20
Сульфатный углекислотный лигнин Л-63	СКС-30 АРК	170	687	32
	СКС-30 ШХП	180	725	28
	СКН-40	246	180	30
Карбоксилированный лигнин ЛК-64-7	СКС-30 АРК	185	850	20
	СКС-30 ШХП	160	640	34
	СКН-40	254	360	24
Лигнинформальдегидная смола СЛ-100	СКС-30 АРК	231	925	20
	СКС-30 ШХП	183	625	26
	СКН-40	350	380	34
Шлам-лигнин	СКС-30 АРК	164	710	25
	СКС-30 ШХП	199	800	34
	СКН-40	245	460	25

ление латексных пленок происходило не только после вулканизации, но и в сыром виде. Особо следует отметить повышение морозостойкости лигнинолатексных пленок, что позволит использовать их в изделиях, работающих при низких температурах (радиозондовые оболочки и др.).

Лигнинформальдегидная смола СЛ-100 и карбоксилированный лигнин, введенные в каркасные резины на натуральном каучуке, повышали их сопротивление раздиру, эластичность и сопротивление разрыву после старения. Эти же продукты, введенные в латекс СКД-1 для пропитки вязкого корда марки 17В, повышали прочность связи резины с кордом в 1,4 раза.

Кроме этого смолу СЛ-100 вводили в бурую древесную массу перед отливом 5-ти слойного переплетного картона. При этом повышалась межслоевая прочность, сопротивление излому, впитываемость и другие свойства картона.

Щелочные растворы сульфатного лигнина, карбоксилированного лигнина, лигнина от переработки сульфатного мыла на талловое масло, лигнинфенолформальдегидной смолы СЛ-30 и шлама сточных вод Байкальского ЦЗ были использованы для получения битумных эмульсий. Медленнораспадающиеся эмульсии лучшего качества получены с сульфатным углекислотным лигнином марки Л-63 при разведении его водой и без добавления эмульгаторов и стабилизаторов. Эмульсии имели высокую дисперсность. Устойчивость при хранении, однородность и содержание битума в эмульсиях находятся в пределах требований ВСН 25-63. Физико-механические показатели битумных эмульсий с лигнином соответствуют нормативным требованиям ВСН 123-65. Полученные эмульсии пригодны для строительства дорожных покрытий по методу смешения.

В ы в о д ы

1. Разработан в полужаводских условиях технологически приемлемый способ получения лигнина как товарного продукта из черных сульфатных щелоков осаждением углекислотой под давлением. Особенностью углекислотного способа является получение лигнина в виде натриевой соли. Получена опытная партия сульфатного углекислотного лигнина, который явился объектом исследований.

2. Исследован процесс поликонденсации углекислотного лигнина с фенолом и формальдегидом в щелочной среде. Установлено, что формальдегид вступает в реакцию конденсации с лигнином (около 1 моля на фенилпропановую единицу лигнина) с образованием термореактивных смол. Одновременно с реакцией конденсации протекает реакция Канниццаро-Тищенко. В выбранных условиях углекислотный лигнин не вступал во взаимодействие с фенолом.

3. Разработаны и проверены в заводских условиях рецептуры и режимы поликонденсации лигнинфенол(трикрезол)формальдегидных смол для склеивания фанеры. В рецептуру смол введено до 50% углекислотного лигнина вместо фенола с получением высококачественных смол. Стоимость 1 т смолы при введении лигнина снижается на 14,5%.

Лигнинные смолы представляют интерес из-за высоких эксплуатационных свойств, доступности сырья и технологической простоты их изготовления.

4. Определены условия склеивания фанеры лигнинными смолами. Полученные заводские партии фанеры удовлетворяли всем требованиям ГОСТ. Смолы характеризуются высокой адгезией и когезионной прочностью. Установлено, что лигнинные смолы не требуют сушки намазанного смолой шпона в сушилке - достаточно выдержки на воздухе.

5. Получена лигнинформальдегидная смола, в рецептуре которой весь фенол заменен лигнином. Введение ее в древесную массу повышает свойства и межслоевую прочность картона.

6. Впервые исследована реакция карбоксилирования выделенного лигнина и получены лигнокарбоновые кислоты.

7. Показано, что лигнин и его производные (смолы и карбоксилированный лигнин) являются активными усилителями каучуков на стадии латекса, а лигнинные смолы и шлам-лигнин - и при введении на резино-смесительном оборудовании. Полученные вулканизаты по прочности не уступают сажевым. Кроме того возможно получение прочных цветных резин.

а) Модифицированные лигнины могут быть использованы для получения латексных изделий, каркасных резин, для пропитки корда и др. целей.

б) Лигнин, осажденный углекислотой, позволяет получать медленнораспадающиеся битумные эмульсии для дорожного строительства.

8. Изучен впервые полученный в результате биологической и химической очистки сточных вод сульфатно-целлюлозного производства промышленный отход - шлам сточных вод.

а) Разработана рецептура и режим поликонденсации смол-

клея для фанеры с использованием шлама сточных вод Байкальского ЦЗ. Полученные смолы обладают высокими клеящими свойствами и жизнеспособностью. Замена 40% фенола шламом сточных вод позволит снизить стоимость смолы на 17,5%.

б) Разработаны оптимальные условия склеивания фанеры шламфенолформальдегидными смолами и получена в заводских условиях партия фанеры, удовлетворяющая требованиям ГОСТ.

в) Применение шламфенолформальдегидных смол позволит полностью отказаться от сушки шпона со смолой, набирать пакеты и склеивать фанеру сразу после нанесения смолы. Это также снизит себестоимость производства фанеры.

г) Использование шлама сточных вод позволит не только полезно утилизировать накапливающийся на предприятиях отход, но и снизить стоимость очистки сточных вод на 20%.

Проведенная работа позволяет заключить, что сульфатный лигнин и шлам сточных вод – отходы производства – могут стать товарными продуктами и использоваться как ценное химическое сырье.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ СТАТЬЯХ:

1. Никитин В.М., Оболенская А.В., Скачков В.М., Иваненко А.Д. "Осаждение щелочного лигнина углекислотой под давлением". Бум.пром., 1963, II, 14.
2. Иваненко А.Д., Свительский В.П., Верховская А.З., Оболенская А.В., Никитин В.М., Даровских Г.Т., Жаворонок С.Г. "Шлам-лигнин сточных вод – эффективный усилитель резиновых смесей". Бумажная пром., 1965, II, 5.
3. Иваненко А.Д., Никитин В.М., Оболенская А.В., Скачков В.М. "Щелочной лигнин – заменитель фенольного сырья при конденсации феноло-формальдегидных смол для склеивания фанеры". Деревообраб.пром., 1966, 4, 9.
4. Иваненко А.Д., Верховская, Оболенская А.В., Никитин В.М., Петрова С.С., Даровских Г.Т., Кусов А.А. "Применение лигнинфенолформальдегидных смол в резиновых смесях", ХПД, 1966, 23, 4.

5. Иваненко А.Д., Никитин В.М., Оболенская А.В., Еркова Л.Н., Качан Н.П., Кцоева Т.И., Смирнов Н.И. "Усиление синтетического каучука на стадии латекса лигнином сточных вод" ХПД, 1966, 28, 5.
6. Иваненко А.Д., Никитин В.М. Авт.свидет. № 159841, "Способ получения о-оксилигнокарбоновых кислот".
7. Иваненко А.Д., Никитин В.М. "О взаимодействии сульфатного щелочного лигнина с фенолом в щелочной среде". ИзвВУЗ Лесной журнал, 1966, 5, 125.
8. Иваненко А.Д., Никитин В.М., Получение лигнокарбоновых кислот" Материалы научно-технической конференции ХТФ Лесотехн.академии, Л., 1966, вып.4.
9. Зимницкая В.П., Иваненко А.Д., Оболенская А.В., "Получение лигнинформальдегидных смол-клея для фанеры". Материалы научно-технической конференции ХТФ Лесотехн.академии, Л., 1967, часть 2, 123.
10. Иваненко А.Д., Свительский В.П., Верховская А.З., Зимницкая В.П., Оболенская А.В., Никитин В.М., Еркова Л.Н., Даровских Г.Т., Качан Н.П., Кцоева Т.И. "Применение щелочного лигнина, его производных и лигнина сточных вод в фанерной и резиновой промышленности". Кн.Химия древесины, I, Рига, 1968, 367.
11. Иваненко А.Д., "Получение и исследование карбоксилированных лигнинов". Научные труды лесотехнич.академии., Л., 1967, вып.100.
12. Иваненко А.Д., Никитин В.М. "Об опытах сушки щелочного лигнина в кипящем слое". Материалы к научно-технической конференции ХТФ Лесотехн.академии., Л., 1970, 18.
13. Иваненко А.Д., Никитин В.М. "Шлам сточных вод – новый промышленный продукт". Бум.пром., 1970, 5, 23.
14. Никитин В.М., Иваненко А.Д. "Об использовании лигнина черных щелоков сульфатно-целлюлозного производства", Материалы НТС Минбумпрома, М., 1970.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ДОКЛАДЫВАЛИСЬ:

1. Всесоюзное совещание по вопросам исследования и использо-

- вания лигнина, АН Латв.ССР., Рига, октябрь 1966.
2. Советско-финский симпозиум по очистке сточных вод ЦБП. Ленинград, ЛТА, май 1967.
 3. Семинар руководящих работников научно-исследовательских лабораторий и групп предприятий ЦБП, Ленинград, ВНИИБ, май 1970.
 4. Расширенный научно-технический Совет Министерства целлюлозно-бумажной промышленности СССР по вопросу "Об увеличении производства лесохимических продуктов сульфатно-целлюлозного производства", Москва, октябрь 1970.

Отзывы на автореферат
просим присылать в 2-х экземплярах по адресу:
Ленинград, К-18, Институтский пер., 5,
ЛТА имени С.М.Кирова
Ученый Совет.

Подп. к печати 25/ХП-70 г. М-17984 Заказ №151 Изд. №387
Объем I п.л. Тираж 130 экз.
Бесплатно

Отпечатано в фотоофсетной лаборатории ЛолЛТА имени
С.М.Кирова. Ленинград К-18, Институтский пер.3.