

Скорости реакций при варке дерева натронным способом.

А. R u b y. «Le papier». 1926, № 8.

Себестоимость бумажной массы в значительной степени зависит от условий варки исходных материалов. Выход целлюлозы, расход химических продуктов и пара и общие расходы тесно связаны с тем способом варки, который применяется на заводе. Руководитель предприятия, заинтересованный в улучшении результатов работы, должен проверить, насколько хорош применяемый на его заводе способ варки.

Результаты варки зависят от многих факторов, но при исследовании ограничиваются тем, что принимают во внимание лишь наиболее важные из них в различных сочетаниях: температуру, концентрацию варочной кислоты, время реакции. Даже для осуществления всего этого нужны весьма продолжительные испытания, которые очень редко производятся, так как на заводах и в лабораториях для этого не всегда хватает времени.

Я обращаю внимание на метод расчета, применение которого позволяет значительно сократить число опытов; достаточно двух варок, проведенных с большой тщательностью, чтобы определить, каковы будут результаты при любом сочетании главнейших факторов, играющих роль в процессе варки.

Например, в случае варки дерева натронным способом, после того, как определены относительные веса инкрустирующих веществ, разложившихся в течение двух варок—А и В, и известны характеристики последних: кривая температуры, продолжительность варки, концентрация варочной кислоты, то при помощи этого метода можно вычислить вес инкрустирующих веществ, разложившихся в течение любой третьей варки С (фиг. 1). Нетрудно проследить ряд возможных на практике сочетаний из температуры, концентрации, продолжительности варки; это позволяет быстро определить наиболее подходящий способ работы. Хотя полученные таким путем результаты и приблизительны, и должны быть потом проверены на опыте, но все же благодаря им получается значительный выигрыш времени.

Сущность метода.

Метод основан на том факте, что выделение целлюлозы в процессе варки дерева натронным способом совершается по законам, управляющим мономолекулярными реакциями.

Вопрос об инкрустирующих веществах и в частности о лигнине, разработан известным шведским ученым Сванте-Аррениусом в его статье, напечатанной в шведском журнале «Svensk Pappers Tidning» (31/V 1924).

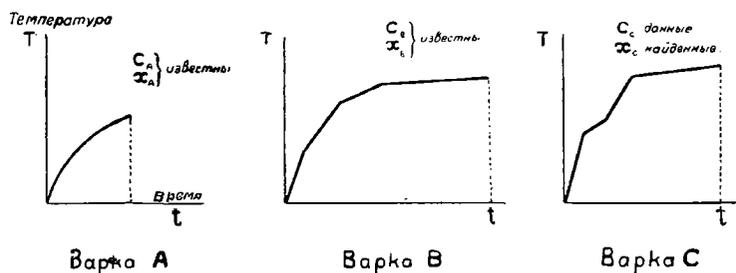
Чтобы уяснить себе, что такое мономолекулярная реакция, вспомним сначала общее выражение закона действия масс: «При постоянной температуре и в однородной среде скорость реакции в момент t пропорциональна произведению отдельных молекулярных концентраций в этот момент». Таким образом, если молекула тела A реагирует с молекулой тела B , то скорость реакции в момент t выразится равенством:

$$v = K_T \cdot C_A \cdot C_B,$$

где C_A и C_B молекулярные концентрации этих тел в момент t , а K_T — постоянная скорость реакции при температуре T .

Но, если одно из двух тел, например B , находится в очень большом излишке по сравнению с другим, можно считать, что его концентрация C_B остается постоянной во все время реакции, и скорость мономолекулярной реакции выразится уравнением:

$$v = K_T \cdot C_A \dots \dots \dots (1)$$



Фиг. 1.

Это выражение применимо для многих явлений, например, для явления набухания в присутствии воды (гидратации), а также для случая варки дерева натронным способом.

Если M — начальная молекулярная концентрация тела A и x — число молекул, разложившихся за время t , то можно написать, что концентрация C_A в момент t будет равна $C_A = M - x$, и формула (1) примет вид:

$$v = K_T \cdot (M - x) \dots \dots \dots (2)$$

С другой стороны, если выразить среднюю скорость реакции v через частное от деления количества видоизмененного вещества (Δx) на время, необходимое для видоизменения (Δt), то получим следующее выражение:

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}.$$

При стремлении Δt к нулю мы получим скорость в момент t , алгебраическое выражение которой будет $v = \frac{dx}{dt}$ и формула (2) после подстановки превратится в $\frac{dx}{dt} = K_T \cdot (M - x)$.

Это дифференциальное уравнение после преобразования получает следующий вид: $K_T \cdot dt = \frac{dx}{(M-x)}$; интегрируя его, получаем:

$$K_T \cdot t = -\log(M-x) + C$$

Чтобы определить постоянную C , достаточно заметить, что при $t=0$, очевидно, и количество разложившихся инкрустирующих веществ x будет равно 0. Тогда имеем: $0 = -\log(M-0) + C$, откуда $C = \log M$ и тогда:

$$K_T \cdot t = \log M - \log(M-x) = \log \frac{M}{M-x} \dots \dots \dots (3)$$

Заменяв натуральные логарифмы десятичными, получим:

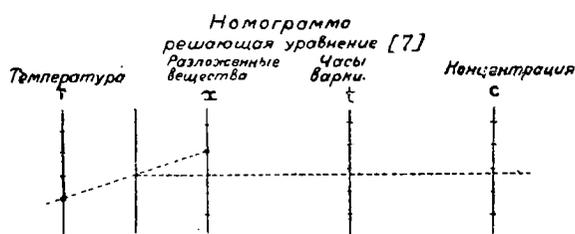
$$K_T \cdot t = 2.303 \log \frac{M}{M-x} \dots \dots \dots (4)$$

Это — общая формула мономолекулярных реакций, позволяющая определить число разложившихся молекул, если известны начальная молекулярная концентрация и продолжительность реакции.

Применение формулы к варке дерева натронным способом.

Применяя формулу (4) к варке дерева натронным способом, Аррениус ввел в нее на фактор C , представляющий начальную концентрацию содового щелока NaOH в граммах на куб. сантиметр. Тогда имеем:

$$2.203 \log \frac{M}{M-x} = K_T \cdot C \cdot t, \dots \dots \dots (5)$$



Фиг. 2.

где M — вес инкрустирующих веществ, содержащихся в 100 г дерева, t — продолжительность варки в часах; x — вес в граммах инкрустирующих веществ, разложившихся к концу времени t ; K_T — постоянная реакции при темпера-

туре T ; ее выводят из формулы (5), задаваясь соответств. значениями C и t ; M и x даны или определяются из опыта.

Влияние температуры.

Постоянная реакции K_T изменяется в зависимости от температуры T . Обозначим через K_{T_0} величину постоянной K_T при температуре T_0 и через K_{T_1} величину, которую примет K_T при температуре T_1 ; K_{T_0} и K_{T_1} связаны выражением:

$$K_{T_1} = K_{T_0} \cdot e^A \frac{(T_1 - T_0)}{(273 + T_0)(T_1 + 273)} \dots \dots \dots (6)$$

Величина A зависит от природы вещества, разложившегося в течение реакции. Ее выводят из формулы (6); K_{T_0} и K_{T_1} определяются посредством двух опытов, произведенных соответственно при температурах T_0 и T_1 .

Чтобы определить изменения K_T соответственно температуре, напомним формулу (5) в форме (7):

$$2,303 \log \frac{M}{M-x} = \left[K_{T_0} \cdot e^A \frac{(T_1 - T_0)}{(273 + T_0)(T_1 + 273)} \right] \cdot C \cdot t \dots (7)$$

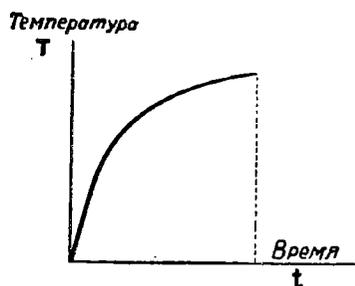
С помощью этой формулы можно вычислить одну из величин x , C t и T , если известны три других.

С целью облегчения этого вычисления полезно для решения уравнения (7) построить монограмму с параллельными скалами (фиг. 2).

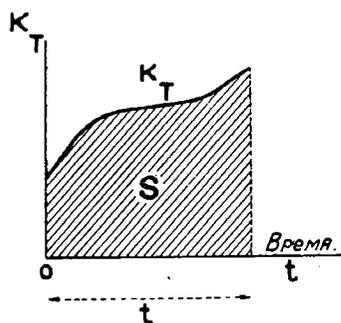
Случай, когда изменяется температура.

На практике температура варки непостоянна. Она изменяется в зависимости от времени (фиг. 3), следовательно, точно также и K_T — функция времени; в выражение (5) нужно тогда ввести среднюю величину K_T .

$$2,303 \log \frac{M}{M-x} = (\text{средн. величина } K_T) \cdot C \cdot t \dots (8)$$



Фиг. 3.



Фиг. 4.

Если площадь, заключенную между осью абсцисс, кривой K_T и ординатами 0 и t (фиг. 4) назовем через S , то средняя величина K_T будет $K_T = S/t$; подставляя ее в формулу (8), получаем:

$$2,303 \log \frac{M}{M-x} = S \cdot C \dots (9)$$

Так как S есть функция времени, то уравнение (9) решается номограммой, изображенной на фиг. 5, что дает возможность легко определить веса инкрустирующих веществ, разложившихся к концу времени t , с начальной концентрацией C , зная кривую температуры варки в зависимости от времени ¹⁾.

¹⁾ Если кривая K_T , в зависимости от времени в пределах рассматриваемой температуры, близка к прямой, то можно ввести без большой погрешности среднюю температуру T_m за время варки и взять коэффициент K_{Tm} , соответствующий этой температуре, не вычисляя средней величины коэффициента K_T . Тогда приближенно имеем:

$$2,303 \log \frac{M}{M-x} = K_{Tm} \cdot C \cdot t.$$

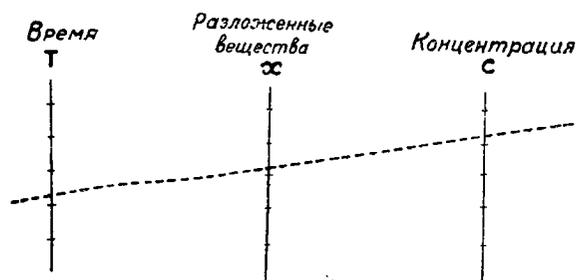
Примеры.

Несколько примеров, приведенных ниже, значительно облегчают понимание этого метода.

В качестве первого примера приведем вычисления, посредством которых Аррениус показал, что взаимодействие инкрустирующих веществ со щелоком при варке дерева совершается по закону, управляющему мономолекулярными реакциями. Опыты, произведенные в 1923 г. инж. И. Брууном под наблюдением профессора высшей технической школы в Дронштейне Шмидта Нельсона, послужили исходным пунктом для наблюдений Аррениуса.

И. Бруун произвел много варок с древесными опилками при различных температурах и со щелоками разного состава и различных концентраций.

Древесные опилки содержали 57,5% инкрустирующих веществ. Они подогревались горелками в закрытых склянках в течение 6—10 часов в автоклаве при температуре от 140°—170°. После каждого опыта определялся состав инкрустирующих разложившихся веществ.



Фиг. 5.

На основании результатов двух варок мы можем построить номограмму и с ее помощью вычислить вес вещества, разложившегося при других опытах Брууна. Совпадение цифр, найденных Аррениусом, с результатами опытов Брууна позволили шведскому ученому утверждать, что освобождение дерева от инкрустирующих веществ щелоком подчиняется закону мономолекулярных реакций.

Характеристики двух варок, послуживших исходным пунктом для Аррениуса, приведены в таблице 1.

Характеристики двух варок, послуживших исходным пунктом для Аррениуса, приведены в таблице 1.

Таблица 1.

	Темпер. варки	Продолжит. варки	Концентр. щелока	Разложивш. вещества в %%	M
Первая варка (знак 0)	140°	10 часов	0,1	49,4	57,5
Вторая » (» 1)	170°	6 »	0,1	57,1	57,5

1) Определение K_{T1} и K_{T0} :

Вычисляем K_{T0} и K_{T1} по формуле (5): $K_{T0} = 1,94$; $K_{T1} = 8,47$.

2) Определение A .

Вставляя эти значения K_{T0} и K_{T1} в формулу (6), вычисляем $A = 9,004$.

3) Построение номограммы.

Строим номограмму, решающую уравнение:

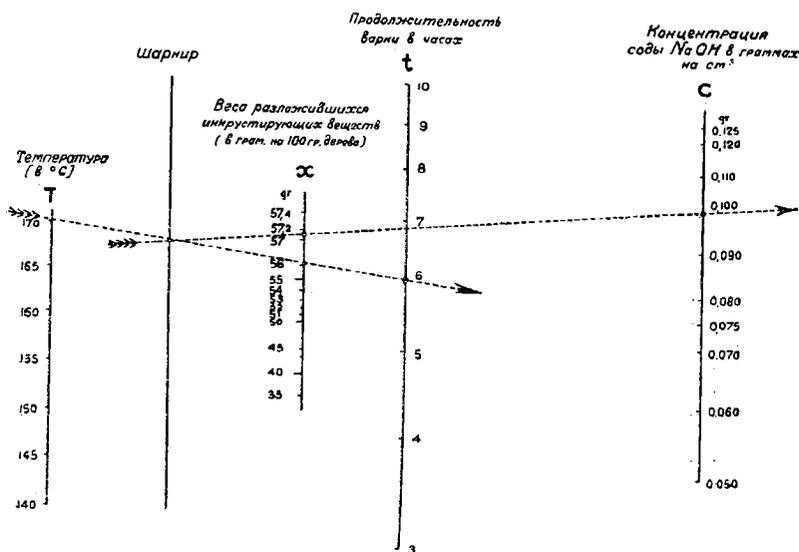
$$2,303 \log \frac{M}{M-x} = \left[K_{T_0} \cdot e^A \frac{(T_1 - T_0)}{(273 + T_0)(T_1 + 273)} \right] \cdot C \cdot t$$

Заменяя буквенные обозначения их численными значениями, имеем:

$$2,303 \log \frac{57,5}{57,5-x} = \left[1,94 \cdot 2,718^{9,004} \frac{(T-140)}{413(T+273)} \right] \cdot C \cdot t$$

Это уравнение позволяет построить номограмму с параллельными скалами (фиг. 6), с помощью которой мы можем вычислить, например, веса веществ, разложившихся к концу времени t , зная температуру варки и начальную концентрацию щелока. Если проделать это вычисление для

Номограмма, решающая уравнение: $2,303 \log \frac{57,5}{57,5-x} = \left[1,94 \cdot e^{\frac{9,004(T-140)}{413(T+273)}} \right] \cdot C \cdot t$



Фиг. 6.

варок, произведенных И. Бруном, то найдем довольно хорошее совпадение, как это можно видеть из таблицы 2.

Второй пример покажет нам, что описанный выше метод применим при изучении растворения лигнина в процессе варки дерева натронным способом.

Рассмотрим опыты, произведенные профессором Эриком Хегглундом в Або¹⁾.

Хегглунд произвел в лаборатории большое число щелочных варок с елью при переменных условиях температуры, продолжительности варки

1) „Pappers-och Trävaru Tidskrift for Finland“. 1925 г., № 13 и 14.

Таблица 2.

Температура в град. Ц	Время в часах	Концентра- ция NaOH в г на литр	Вес разложенных веществ	
			Наблюд.	Вычисл.
140	10	50	44,5	35,7
160	6	50	48,2	45,7
160	10	50	54,9	53,1
170	6	50	50,6	53,0
140	10	75	46,4	44,0
160	6	75	54,9	52,2
160	10	75	55,1	56,5
170	6	75	55,7	56,2
140	10	100	48,0	49,4
160	6	100	55,0	55,1
160	10	100	55,6	57,2
170	6	100	56,2	57,1
140	10	125	51,8	52,4
160	10	125	56,8	57,4

Таблица 3.

	Время варки в часах	Количество раз- ложенного лигнина в грам. на 100 г дерева	
A	1	1,8	Щелок 5 г соды NaOH. Температура макс. 160°
B	2	4,8	
C	3	7,4	
D	4	10,3	
E	5	12,7	
F	6	17,68	
G	7	18,90	
H	8	20,10	
I	9	21,24	
J	7	20,2	
K	8	20,9	Щелок 6 г соды NaOH. Температура макс. 160°
L	9	23,1	
M	10	23,65	

Таблица 4.

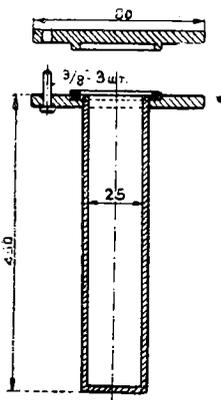
В а р к а	Средняя температура <i>T</i>	Продолжит. варки <i>t</i>	Концен- трация <i>C</i>	Разложен. лигнин <i>x</i>	<i>M</i>
A (знак 0)	52,5°	1	0,0415	1,8	28,4
I (знак 1)	137°	9	0,0415	21,24	28,4

и состава щелока. После каждого опыта он определял количество полученной массы и ее точную характеристику (содержание в ней лигнина, золы и т. д.). Ель, которую он употреблял, содержала 28,4% лигнина.

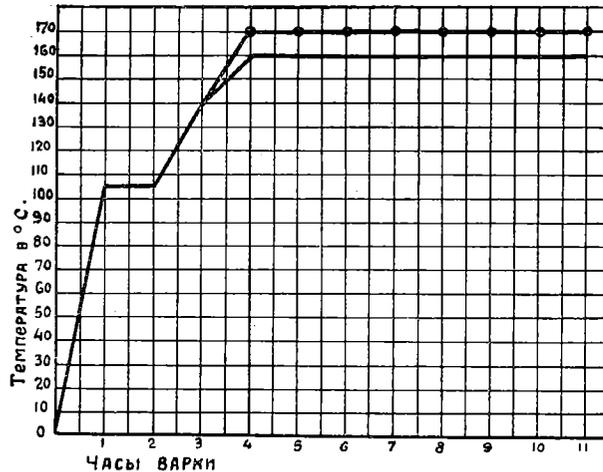
Варки производились в железной трубке длиной 45 см и емкостью 220 куб. см (фиг. 7). В эту трубку вводилось 20 г дерева в пересчете на абсол. сухой вес и 120 куб. см щелока.

Повышение температуры совершалось по кривой, изображенной на фиг. 8.

В таблице 3 приведены данные, выбранные из таблиц, составленных Хегглундом на основании его опытов.



Фиг. 7.



Фиг. 8.

Рассмотрим для примера 2 варки *A* и *I* и вычислим, основываясь на их результатах, количество лигнина, разложившегося в течение всех других варок: *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, *H*, *J*, *K*, *L*, *M*, после чего сравним полученные данные с результатами опытов Хегглунда.

Поступаем согласно указанному ранее методу:

1) Вычисление K_{T_1} и K_{T_0} .

Составляем таблицу 4.

Средняя температура получается делением двух площадей S_0 и S_1 (фиг. 9 и 10) на время продолжительности варки. Продолжительность варки и количество разложенного лигнина взяты из таблицы 3.

Концентрация щелока в граммах на куб. см получается из 5 г:120 куб. см = 0,0415. *M*—содержание лигнина в дереве—дано Хегглундом.

Имея все данные для вычисления K_{T_0} и K_{T_1} по формуле (5), находим:

$$K_{T_0} = 1,56 \text{ и } K_{T_1} = 3,32.$$

2) Вычисление *A*.

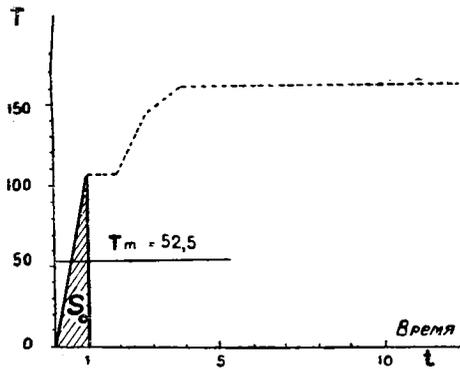
Определяем по формуле (6): $A = 1,195$.

3) Построение номограммы.

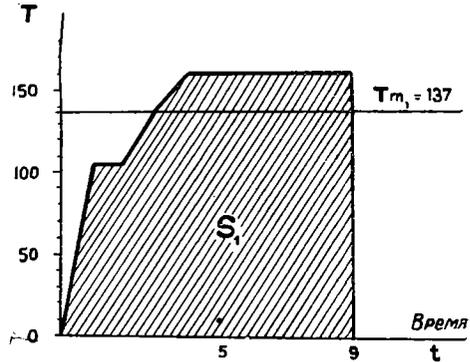
Строим номограмму (фиг. 11), решающую уравнение

$$2,303 \log \frac{28,4}{28,4 - x} = \left[1,56 \cdot 2,718 \frac{1,195 (T_m - 52,5)}{325,5 (T_m + 273)} \right] \cdot C \cdot t,$$

где T_m — средняя температура в течение всей варки.

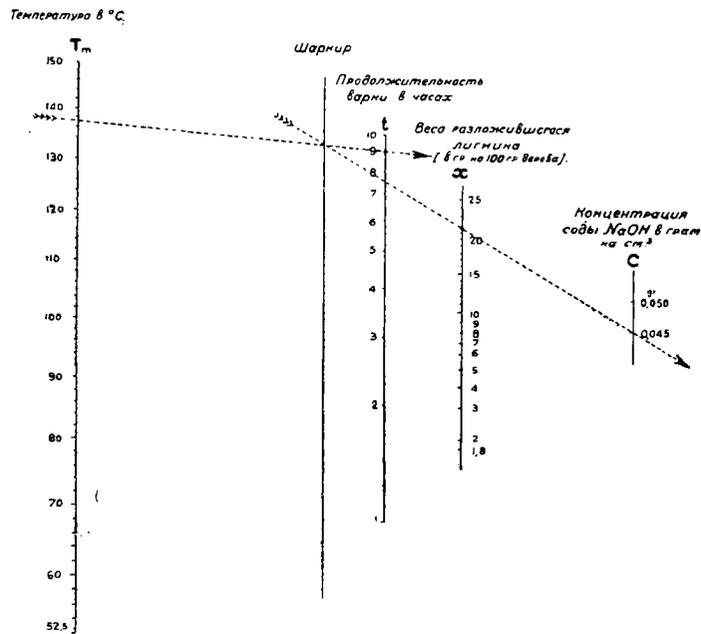


Фиг. 9.



Фиг. 10.

Номограмма, решающая уравнение $2,303 \log \frac{28,4}{28,4 - x} = \left[1,56 \cdot e^{\frac{1,195 (T_m - 52,5)}{325,5 (T_m + 273)}} \right] t \cdot C$



Фиг. 11.

По кривой температур варок определим средние температуры опытов и составим следующую таблицу.

Таблица 5.

Опыт	Время варки в часах	Средняя температура	Концентрация
A	1	52,5	0,0415
B	2	78,5	0,0415
C	3	93	0,0415
D	4	108	0,0415
E	5	118	0,0415
F	6	125	0,0415
G	7	130	0,0415
H	8	134	0,0415
I	9	137	0,0415
J	7	130	0,050
K	8	134	0,050
L	9	137	0,050
M	10	139	0,050

При помощи номограммы вычислим количества разложившегося лигнина и сравним их с величинами, найденными Хегглундом (табл. 6).

Таблица 6.

Варки	Количества разлож. лигнина	
	вычисленные с помощью монограммы	наблюдаемые Хегглундом
A	1,8	1,8
B	4,6	4,8
C	7,5	7,4
D	10,6	10,3
E	13,5	12,7
F	16	17,68
G	18	18,90
H	20	20,10
I	21,24	21,24
J	20,2	20,2
K	21,6	20,9
L	23,1	23,1
M	24,0	23,65

Совпадение полное.

Отсюда видно, что метод этот, более трудный в изложении, чем в его применении, позволяет значительно сократить число опытов, которое потребовалось бы произвести, чтобы узнать результаты действия различных факторов варки при различных условиях. Получив с помощью метода указание на наиболее благоприятные результаты, необходимо их проверить опытом, которому, естественно, должно принадлежать решающее слово.

Л. Д.