

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.1.022.6.001.5

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ
И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ***Р. З. ПЕН, С. И. СУВОРОВА, М. О. ЛЕОНОВА*

Сибирский технологический институт

Низкотемпературное окисление органическими надкислотами является одним из перспективных способов получения волокнистых полуфабрикатов из растительного сырья. Этот способ привлекает внимание прежде всего по следующим причинам:

а) процесс технологичен, протекает при относительно низкой температуре и атмосферном давлении в течение непродолжительного времени, что делает его простым в реализации. В связи с этим может быть значительно снижена его энергоемкость и материалоемкость оборудования;

б) процесс селективен — глубокая делигнификация сочетается с высоким выходом целлюлозы из древесины, что позволяет экономить сырьевые ресурсы;

в) процесс экологически более безопасен, чем применяемые в настоящее время в промышленности сульфитные и сульфатные методы получения волокнистых полуфабрикатов. Это обусловлено тем, что на стадии варки не используют серо- и хлорсодержащие реагенты, а на стадии отбелики снижен расход отбеливающих реагентов.

Хорошо изучены способы делигнификации надкислотами, образующимися при взаимодействии органических кислот с пероксидом водорода (H_2O_2). Процесс идет как без катализаторов, так и в присутствии катализатора — серной кислоты [2]. В последнем случае делигнификация значительно ускоряется, однако при этом происходит заметная деструкция углеводов древесины, что проявляется в снижении выхода получаемой целлюлозы по сравнению с аналогичным способом варки, но без добавок серной кислоты.

Нами использованы новые катализаторы этого процесса «мопок» и «вопок», лишенные указанного недостатка серной кислоты.

Первая серия экспериментов выполнена с целью сравнить эффективности катализаторов окисления в процессе делигнификации хвойной древесины муравьиной и уксусной надкислотами.

Варкам подвергали древесину пихты в виде опилок. Варочный раствор состоял из равных объемов ледяной органической кислоты (уксусной или муравьиной) и 25 %-го водного раствора пероксида водорода. Варки проводили как без катализатора, так и с добавками катализаторов (серная кислота, мопок и вопок в количестве 1 % от массы варочного раствора). Остальные условия варок: жидкостный модуль 10; температура 80 °С; продолжительность 60 мин. По окончании варки твердый остаток промывали, высушивали и анализировали на содержание остаточного лигнина сернокислотным способом. Условия эксперимента и результаты (средние из нескольких опытов) приведены в табл. 1.

Таблица 1
Влияние вида катализатора и органической кислоты
на выход и свойства полуфабрикатов

| Катализатор | Органи- ческая кислота | Выход полу- фабрика- та из древе- сины, % | Массо- вая доля лигнина в полуфаб- рикате, % |
|------------------|------------------------------|--|--|
| Без катализатора | Уксусная | 78,43 | 13,24 |
| » » | Муравьиная | 65,30 | 5,19 |
| Серная кислота | Уксусная | 57,30 | 2,22 |
| » » | Муравьиная | 56,66 | 4,18 |
| Вопок | Уксусная | 76,06 | 3,66 |
| » » | Муравьиная | 64,14 | 3,84 |
| Мопок | Уксусная | 79,20 | 5,01 |
| » » | Муравьиная | 63,62 | 3,30 |

Таблица 2

Результаты дисперсионного анализа

| Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Приве- денный квად- рат | F-отно- шение |
|--------------------|--------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------|
|--------------------|--------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------|

Выход волокнистых полуфабрикатов

| | | | | |
|--------------------------|---------|----|--------|-------|
| Вид катализатора | 640,76 | 3 | 213,58 | 35,7 |
| Вид органической кислоты | 605,66 | 1 | 605,66 | 101,2 |
| Парное взаимодействие | 144,62 | 3 | 48,21 | 8,1 |
| Остаток | 71,80 | 12 | 5,98 | — |
| Общая сумма | 1462,84 | 19 | — | — |

Содержание лигнина

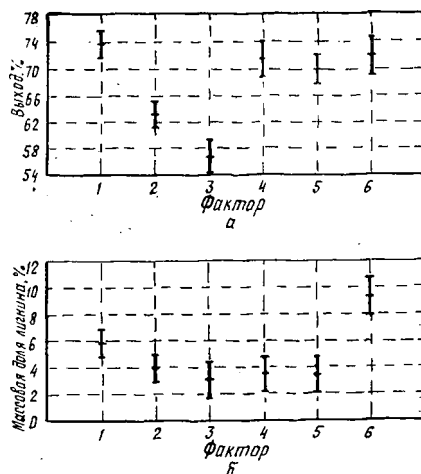
| | | | | |
|--------------------------|--------|----|-------|------|
| Вид катализатора | 102,51 | 3 | 34,17 | 17,4 |
| Вид органической кислоты | 19,54 | 1 | 19,54 | 9,9 |
| Парное взаимодействие | 60,14 | 3 | 20,04 | 10,2 |
| Остаток | 23,58 | 12 | 1,96 | — |
| Общая сумма | 205,77 | 19 | — | — |

Обработку результатов проводили по схеме многофакторного дисперсионного анализа (пакет STATGRAF, программа ANOVA). Результаты вычислений представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Из представленных данных видно, что на выход полуфабриката сильное влияние оказывают как вид органической кислоты, так и катализаторы. Эффект парного взаимодействия этих факторов и остаточная дисперсия статистически незначимы при 95 %-м доверительном интервале. Без катализатора получен полуфабрикат с хорошим выходом, но имеющий высокое содержание лигнина. Серная кислота ускорила процесс делигнификации, но одновременно привела к значительному снижению выхода. Катализаторы мопок и вопок позволили получить полуфабрикаты с высокой степенью делигнификации, как и при использовании серной кислоты, с сохранением почти такого же высокого выхода продукта, как при варке без катализаторов.

Вид применяемого катализатора оказывает значительное влияние на селективность процесса делигнификации. Это проявляется, в частности, в отсутствии корреляционной связи между выходом полуфабриката и содержанием в нем остаточного лигнина (коэффициент парной линейной корреляции равен 0,504). Наименьшей селективностью отличаются варки без катализатора и в присутствии серной кислоты. Катализаторы мопок и вопок в этом отношении примерно равноценны и обеспечивают лучшую селективность делигнификации.

Рис. 1. Средние значения выхода (а), массовой доли лигнина (б) и 95 %-е доверительные интервалы по факторам: 1 — уксусная кислота; 2 — муравьиная кислота; 3 — серная кислота в качестве катализатора; 4 — катализатор мопок; 5 — катализатор вопок; 6 — без катализатора



Вторая серия экспериментов выполнена с целью выявить влияние расхода пероксида водорода и катализатора на выход и свойства волокнистых полуфабрикатов.

Исходным сырьем служила древесина ели в виде стружки толщиной 0,5... 1,0 мм. Варки проводили в смеси ледяной уксусной кислоты и 25 %-го водного раствора пероксида водорода в присутствии катализатора вопок при жидкостном модуле 10 и температуре 80 °С в течение 1 ч. Переменные факторы варок — расход катализатора (от 0,05 до 5,00 % от массы древесины) и объемную долю пероксида водорода в варочном растворе (от 20 до 50 % по объему) — варьировали в соответствии с планом Коно второго порядка [1].

Полученные волокнистые полуфабрикаты размалывали в аппарате ЦРА до 60 °ШР и испытывали по стандартным методикам. Условия и результаты варок приведены в табл. 3.

Зависимость каждого из выходных параметров от переменных факторов варки аппроксимировали уравнениями регрессии второго порядка. Влияние переменных факторов варки на выход и свойства полуфабрикатов представлено на рис. 2, 3. Для расхода катализатора принята логарифмическая шкала, для доли пероксида — линейная.

Как показали результаты эксперимента, увеличение расхода катализатора вопок в изученном диапазоне сопровождается весьма значительным ускорением процесса варки, особенно при малых расходах

Таблица 3

Условия и результаты реализации плана Коно-2

| Условия варки | | Характеристика продукта | | | | |
|------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Расход катализатора, % | Объемная доля пероксида, % | Выход полуфабриката, % | Массовая доля лигнина, % | Разрывная длина, км | Сопротивление раздиранью, мН | Сопротивление излому, ч. д. п. |
| 5,00 | 50 | 61,3 | 1,3 | 10,5 | 310 | 700 |
| 0,05 | 50 | 88,4 | 19,6 | 4,5 | 275 | 8 |
| 5,00 | 20 | 73,3 | 5,3 | 10,3 | 510 | 250 |
| 0,05 | 20 | 86,4 | 16,7 | 3,6 | 235 | 3 |
| 5,00 | 35 | 61,8 | 0,4 | 10,4 | 200 | 1760 |
| 0,05 | 35 | 86,5 | 8,6 | 6,5 | 275 | 8 |
| 0,50 | 50 | 84,2 | 4,1 | 8,0 | 275 | 240 |
| 0,50 | 20 | 91,3 | 12,7 | 4,6 | 310 | 100 |
| 0,50 | 35 | 83,3 | 8,8 | 7,4 | 350 | 60 |

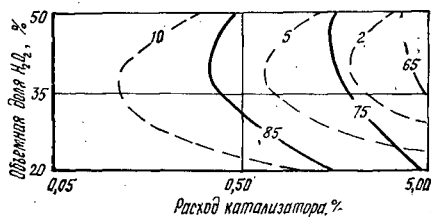


Рис. 2. Изолинии выхода волокнистого полуфабриката (сплошные линии) и массовой доли лигнина (пунктирные линии). Цифры на графике приведены в процентах

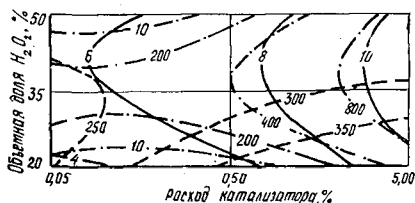


Рис. 3. Изолинии прочностных свойств полуфабрикатов: разрывная длина (сплошные линии); сопротивление раздиранию (пунктирные); сопротивление излому (штрихпунктирные). Цифры на графике для разрывной длины приведены в километрах, для сопротивления раздиранию — в миллионтонах, сопротивления излому — в числах двойных перегибов

катализатора. Аналогичное влияние пероксида водорода выражено в меньшей степени. Зависимость прочностных свойств полуфабрикатов от тех же переменных факторов носит более сложный характер, в отдельных случаях поверхности отклика имеют несколько (более двух) условных экстремумов. Эти полуфабрикаты не уступают по прочности полуфабрикатам с такой же степенью делигнификации, полученным сульфатным и сульфитными методами.

Выводы

1. Разработан способ низкотемпературной катализируемой окислительной делигнификации, имеющий существенные преимущества перед варкой с органическими надкислотами в присутствии серной кислоты. Способ позволяет получать легкосепарируемые волокнистые полуфабрикаты в широком диапазоне выхода, с низким содержанием остаточного лигнина и высокими прочностными характеристиками.

2. Дальнейшие исследования должны быть направлены на оптимизацию варочного процесса, более глубокое изучение химических и кинетических закономерностей, а также на решение всего комплекса технологических задач по промывке, очистке и отбелке полуфабрикатов, регенерации химикатов и растворителей, утилизации отходов, очистке стоков и газовых выбросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Пен Р. З., Менчер Э. М. Статистические методы в целлюлозно-бумажном производстве.— М.: Лесн. пром-сть, 1973.— 119 с. [2]. Симхович Б. С., Зильбергейт М. А., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины растворами уксусной кислоты // Химия древесины.— 1986.— № 3.— С. 15—19.

Поступила 23 марта 1993 г.

УДК 542.943:547.992.3+539.19

КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ ЛИГНИНА

Э. И. ЧУПКА, Н. В. ХОДЫРЕВА, С. Г. СЕМЕНОВ

ВНИИ ЦБП

В настоящее время положение в целлюлозно-бумажной промышленности характеризуется обострением экологической обстановки, ухудше-