

УДК 676.1.023.1

А.В. Федоров, О.Ю. Деркачева, Д.А. Сухов

Деркачева Ольга Юрьевна родилась в 1965 г., окончила в 1987 г. Ленинградский государственный университет, инженер кафедры физики С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Область научных интересов – спектроскопия растительных полимеров.



Сухов Дмитрий Александрович родился в 1944 г., окончил в 1966 г. Ленинградский государственный университет, кандидат физико-математических наук, доцент, зам. проректора по научной работе С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Область научных интересов – молекулярная физика и строение полимеров.



К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ОТБЕЛКИ

Показано, что для целлюлозных образцов (сульфатные лиственная и хвойная, а также сульфитная хвойная) делигнифицирующее действие отбеливающих реагентов по данным ИК-Фурье спектроскопии выше, чем по данным, полученным по методу числа Каппа. Это свидетельствует о наличии в обработанном волокне структурных фрагментов, способных наряду с лигнином реагировать с перманганатом калия. Предложен метод оценки вклада таких реакционноспособных структур в величину числа Каппа. Выявлена универсальность воздействия стадий CE, DE и P на все три вида полуфабрикатов и зависимость характера воздействия стадий O и ZE от вида целлюлозы.

Ключевые слова: волокнистый полуфабрикат, первая стадия отбеливания, хлор- и кислородосодержащие отбеливающие реагенты, степень делигнификации, число Каппа, полоса поглощения C=C колебаний ароматического кольца в ИК-спектре.

Известно, что основной целью отбеливания химического волокнистого полуфабриката является придание ему стабильной белизны, что невозможно без полного удаления остаточного лигнина и продуктов его деструкции. Поэтому совершенствование традиционных и разработка новых отбельных процессов должны основываться на заслуживающих доверия методах определения степени делигнификации полуфабриката на всех стадиях его обработки.

В мировой практике для определения степени делигнификации в ходе варки наиболее часто используют метод определения числа Каппа. Однако многие исследователи полагают, что из-за особенностей компонентного состава волокон полученные таким путем результаты не всегда являются точными [6–8]. Считают, что при действии перманганата калия в волокне

происходят два типа реакций: быстрое окисление собственно лигнина и медленное разложение перманганата калия гемицеллюлозами и другими нелигнинными структурами. В научной литературе такие органические соединения иногда называют «фальшивым лигнином». Предполагают, например, что вклад гексуроновой кислоты и продуктов ее разложения при оценке содержания остаточного лигнина в целлюлозных образцах листовых пород древесины может составлять десятки процентов. Поэтому для получения более точных данных рекомендуют перед определением числа Каппа проводить предварительный гидролиз с целью удалить гексуроновую кислоту, а время самого анализа сократить с 10 до 2 ... 3 минут. Имеются также и другие предложения. Так, в работе [4] предлагается заменить стадию титрования УФ-спектрофотометрическим сопоставлением интенсивности полос в спектрах поглощения используемого раствора перманганата калия без образца и после нахождения его там в течение 2 ... 3 минут. Но, несмотря на совершенствование этого косвенного метода, его результаты зависят от состояния капиллярно-пористой структуры образца, температуры, при которой проводится анализ, квалификации экспериментатора.

В последнее время для оценки степени делигнификации в качестве альтернативы все чаще начинают использовать методы молекулярной спектроскопии – инфракрасную спектроскопию поглощения и спектроскопию комбинационного рассеяния света. Эти физические методы позволяют напрямую оценивать степень делигнификации по изменению интегральной интенсивности полосы валентных колебаний C=C связей ароматического кольца остаточного лигнина. Пригодность и эффективность такого подхода показана на примере анализа значительного числа образцов, прошедших различные стадии варки [1–3, 5, 9]. Так, в работе [9] проведено сопоставление данных химического и ИК-спектроскопического методов оценки степени делигнификации на разных стадиях сульфатной варки хвойной древесины. Выявлено наличие корреляции полученных данных, но при этом уменьшение содержания ароматических колец остаточного лигнина на основной стадии лабораторной варки спектральный параметр оценивал в 10 раз, тогда как величина числа Каппа изменилась только в 2,5 раза. Столь значительные расхождения в оценке степени делигнификации свидетельствуют не только о высокой чувствительности спектроскопического метода, но и позволяют также утверждать о наличии в волокне компонентов, которые, наряду с остаточным лигнином, дают свой вклад в величину числа Каппа.

С научной и практической точек зрения представлялось интересным использование этого неразрушающего физического метода для анализа образцов с более низким содержанием остаточного лигнина и сравнение полученных результатов с данными оценки степени делигнификации, проведенной по методу числа Каппа. Для этого были изучены образцы, обработанные различными отбеливающими реагентами в одну стадию. Известно, что первая стадия отбеливания носит делигнифицирующий характер.

Использовали хлорсодержащие (хлор, диоксид хлора) и кислородсодержащие (пероксид водорода, кислород и озон) реагенты. После действия хлора, диоксида хлора и озона проводили щелочную экстракцию. Условия проведения отбельных обработок соответствовали промышленным. Для получения более полной информации о делигнифицирующей способности реагентов были исследованы следующие волокнистые полуфабрикаты: сульфатная лиственная (Светогорский ЦБК), сульфатная хвойная (Швеция) и сульфитная хвойная (Сясьский ЦБК) целлюлоза.

Число Каппа определяли традиционным способом, для проведения спектроскопического анализа использовали ИК-Фурье спектрометр IFS-113v фирмы «Брукер» (Германия). Образцы для спектроскопического исследования готовили в виде тонких таблеток, полученных методом прямого прессования без использования KBr, спектры поглощения регистрировали в диапазоне 3000 ... 400 см⁻¹. Перед съемкой для удаления остатков влаги, препятствующей получению спектров высокого качества, образцы вакуумировали. Интегральную интенсивность полосы поглощения остаточного лигнина (1500 см⁻¹) нормировали на величину интегральной интенсивности всего спектра поглощения лигноцеллюлозного образца.

Результаты анализов делигнифицирующей способности отбеливающих реагентов для трех образцов технической целлюлозы представлены в таблице, где L_x (L_c) – относительное содержание остаточного лигнина, определенное химическим (спектроскопическим) методом.

Из таблицы видно, что у сульфатной лиственной целлюлозы по спектроскопическим данным делигнифицирующее действие рассмотренных отбеливающих реагентов, как правило, выше, чем это дает химический анализ. Это указывает на то, что в волокне после стадии отбеливания, кроме остаточного лигнина, также присутствуют структурные компоненты, которые в ходе проведения анализа вступают в реакции с перманганатом калия, что может приводить к серьезным ошибкам при оценке степени делигнификации. Наибольшие расхождения при этом наблюдались после стадий SE, DE и P. Прямые данные об уменьшении содержания в образце основных фрагментов лигнина показывают, что в качестве самого активного делигнификатора выступает хлор, а не озон, как это следует из результатов химического анализа. Стадия ZE, являясь второй по делигнифицирующей

Влияние различных обработок целлюлозы на показатели делигнификации (%)

Вариант обработки	СФА								СФИ			
	лиственная				хвойная							
	L_x	L_c	$L_x - L_c$	$\frac{L_x - L_c}{L_c}$	L_x	L_c	$L_x - L_c$	$\frac{L_x - L_c}{L_c}$	L_x	L_c	$L_x - L_c$	$\frac{L_x - L_c}{L_c}$
Исходный образец	100	100	–	–	100	100	–	–	100	100	–	–
SE	35	5	30	6,0	40	5	35	7,0	50	10	40	4,0
DE	65	35	30	0,9	50	30	20	0,7	35	20	15	0,8
P	65	50	15	0,3	75	70	5	0,1	80	60	20	0,3
O	50	50	0	0	60	20	40	2,0	70	50	20	0,4

ZE | 25 | 20 | 5 | 0,3 | 55 | 15 | 40 | 2,7 | 45 | 30 | 15 | 0,5
 способности в этом случае, эффективнее стадии DE, что не противоречит химическим данным. Обработка DE эффективнее стадий O и P.

Для сульфатной хвойной целлюлозы делигнифицирующая способность использованных отбеливающих реагентов, определенная на основе спектроскопических данных, также выше, чем по данным химического анализа. Причем эти расхождения даже значительнее, чем в случае лиственной целлюлозы, а это, на наш взгляд, свидетельствует о том, что не только гемицеллюлозы играют роль «фальшивого лигнина». Оба метода подтвердили, что лучшее делигнифицирующее действие присуще хлору, а наименьшей способностью к делигнификации обладает пероксид водорода. В отличие от данных химического анализа, спектроскопия указывает на высокую делигнифицирующую способность озона и кислорода, которая при этом даже выше, чем у стадии DE.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что и для сульфитной хвойной целлюлозы делигнифицирующую способность реагентов оба метода оценивают по-разному. Так, спектроскопический анализ показывает, что содержание лигнина в волокне изменяется существенно всего, как и в случае остальных видов целлюлозы, в процессе хлорирования, а не в ходе обработки диоксидом хлора, как это следует из результатов химического анализа. Среди кислородсодержащих отбеливающих реагентов, по данным обоих методов, лучшим делигнифицирующим действием обладает озон, а меньшим – стадия P. В отличие от сульфатной хвойной целлюлозы, действие кислорода на лигнин сульфитной целлюлозы менее эффективно, чем действие диоксида хлора.

Сопоставление данных прямого и косвенного методов определения степени делигнификации позволило также оценить вклад в величину числа Каппа продуктов деструкции волокна, способных, наряду с лигнином, к окислению перманганатом калия. Для этого в третьем (7-м, 11-м) столбце таблицы приведена разность между величинами, представленными в первом и втором (5-м и 6-м, 9-м и 10-м) столбцах. Таким образом, это полностью отражает относительный вклад образующихся в ходе отбеливания реакционноспособных структурных фрагментов в величину числа Каппа. В четвертом (8-м, 12-м) столбце приведено отношение $\frac{\ddot{E}_{\delta} - \ddot{E}_{\bar{n}}}{\ddot{E}_{\bar{n}}}$, которое

можно считать коэффициентом, позволяющим количественно оценить вклад «фальшивого лигнина» в величину числа Каппа.

Данные, представленные в таблице, демонстрируют, что вклад «фальшивого лигнина» в величину числа Каппа может быть существенным. Например, после действия стадии SE на лиственную целлюлозу в волокне по данным числа Каппа остается 35 % лигнина от его содержания в исходном образце. В то же время, по данным спектроскопии его содержание составляет только 5 %. Таким образом, можно считать, что в

данные химического анализа остаточный лигнин дает 5-процентный вклад, а остальные 30 % приходятся на побочные реакционноспособные структуры.

Следовательно, после стадии СЕ вклад этих продуктов в величину числа Каппа в лиственной целлюлозе в 6 раз превышает долю остаточного лигнина. Для образцов сульфатной хвойной целлюлозы это соотношение равно 7, для сульфитной – 4. Очевидно, что эти коэффициенты позволяют сравнивать эффективность окислительного воздействия реагента, приводящего к образованию реакционноспособных продуктов деструкции. В нашем случае, скорее всего, ароматических колец лигнина, так как, если учитывать высокую селективность делигнификации хлора, его окислительное воздействие на углеводную часть волокна не должно быть значительным. Полученные данные указывают, что именно обработка хлором дает самые высокие значения этих коэффициентов для всех образцов. Это означает, что на данной стадии процессы деструкции лигнина сопровождаются возникновением наиболее значительного числа побочных продуктов, вносящих основной вклад в величину числа Каппа. Близкие значения этого параметра для всех образцов целлюлозы позволяют утверждать, что механизм воздействия хлора на их волокна один и тот же.

На стадии DE продуктов деструкции лигнина образуется в несколько раз меньше. Данные таблицы позволяют также предположить, что механизмы воздействия этого хлорсодержащего реагента на образцы целлюлозы достаточно близки.

Среди кислородсодержащих реагентов наиболее универсальным для исследованных образцов является воздействие пероксида водорода. При этом малые значения рассматриваемых коэффициентов (0,3 ... 0,1) указывают на иной характер реакций этого реагента с волокнистым полуфабрикатом.

Интересно, что при обработке лиственной целлюлозы кислородом и озоном данные по относительному содержанию лигнина, полученные двумя методами, практически совпадают. Это свидетельствует не только об отсутствии в волокне продуктов деструкции, склонных к взаимодействию с перманганатом калия, но и о схожести их механизмов делигнификации, приводящих, очевидно, к удалению лигнина без разрушения его ароматических фрагментов.

В отличие от лиственной целлюлозы, обработка сульфатной целлюлозы из сосны кислородом и озоном сопровождается образованием значительного количества продуктов деструкции лигнина и углеводного комплекса волокна (селективность делигнификации этих реагентов в несколько раз ниже, чем в случае хлорсодержащих окислителей), дающих вклад в величину числа Каппа (коэффициенты 2,0 и 2,7 соответственно). Можно говорить о том, что характеры воздействия этих реагентов на волокно достаточно близки и отличаются от процессов их взаимодействия с лиственной целлюлозой.

Сравнение химических и спектроскопических данных, характеризующих делигнифицирующую способность стадий O и ZE при обработке

образцов сульфитной хвойной целлюлозы, показывает не столь большие различия, как в предыдущем случае. Возможно, механизмы воздействия этих кислородсодержащих реагентов на сульфитную и лиственную сульфатную целлюлозу близки.

Таким образом, показаны преимущества ИК-спектроскопии перед химическим методом при решении проблем оценки степени делигнификации на начальной стадии отбелки. Полученные спектроскопические данные позволили уточнить имеющиеся сведения о делигнифицирующей способности хлор- и кислородсодержащих отбеливающих реагентов. Показано, что в большинстве случаев значения числа Каппа завышены из-за присутствия в волокне продуктов деструкции, которые, наряду с остаточным лигнином, способны к взаимодействию с раствором перманганата калия. Проведена оценка вклада подобных продуктов в величину числа Каппа. Следовательно, результаты работы позволяют сопоставить характер воздействия на волокнистый полуфабрикат различных отбеливающих реагентов. Выявлена зависимость механизма действия кислорода и озона от вида полуфабриката.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изменение состава и структуры основных компонентов стенки волокна хвойной древесины в процессе сульфатной варки / Д.А. Сухов, О.Ю. Деркачева, В.И. Комаров, Я.В. Казаков // Лесн. журн. – 1994. – № 3. – С. 100–104. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Исследование методом ИК-спектроскопии изменения содержания лигнина в целлюлозе в процессе кислородно-щелочного облагораживания / П.И. Зеликман, И.Ю. Левдик, Л.Г. Давыдовская, Г.Л. Аким // Химия древесины. – 1984. – № 4. – С. 35–37.
3. Карклин В.Б., Трейманис А.П., Громов В.С. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов. VI. Определение содержания лигнина в препаратах сульфатной целлюлозы по ИК-спектрам // Химия древесины. – 1975. – № 2. – С. 45–52.
4. Chai X.S., Luo Q., Zhu J.Y. A simple and practical pulp Kappa test method // Proceed. of the 11-th Int. Symposium on Wood and Pulping Chemistry, June 11-14, 2001. – Nice, France. – Vol. III. – P. 527–531.
5. FT-Raman spectroscopic studies of a novel wood pulp bleaching system / I. Weinstock, R.H. Atalla, U.P. Agarwal et al. // Spectrochimica Acta. – 1993. – Vol. 49A. – P. 819–829.
6. Influence of Hexenuronic acids on U.S. bleaching operations / F.S. Chakar, L. Allison, A.J. Ragauskas et al. // Tappi Journal. – 2000. – Vol. 83, N 11. – P. 62.
7. Li J., Gellerstedt G. Kinetics and mechanism of kappa number determination // Nordic Pulp and Paper Research Journal. – 1998. – Vol.13, N 2. – P.147–152.
8. Li J., Gellerstedt G. On structural significance of the kappa number measurement // Nordic Pulp and Paper Research Journal. – 1998. – Vol.13, N 2. – P.153–158.
9. Michell A.J. Kappa number determination in kraft pulping by FTIR spectroscopic measurements on spent liquors // Tappi Journal. – 1990. – Vol. 73, N 4. – P. 235–236.

С.-Петербургский государственный

технологический университет растительных полимеров

Поступила 19.07.02

A.V. Fedorov, O.Yu. Derkacheva, D.A. Sukhov

On Assessment of Pulp Delignification Degree in Bleaching

Delignification effect of bleaching reagents for pulp samples (sulfate hardwood and softwood, as well as sulfite softwood pulp) is shown to be higher according to IR-Furje spectroscopy data than according to data obtained by Kappa number method. It speaks about the presence of structural fragments in the treated fiber able to react with potassium permanganate alongside with lignin. Method of assessing input of such reactive structures in the value of Kappa number is proposed. The versatility of the influence of CE, DE and P stages on all three types of semi-finished products and dependence of the influence character of O and ZE stages on pulp type are revealed.
