

УДК 661.45.03

Л.П. Майорова

Майорова Людмила Петровна родилась в 1947 г., окончила в 1973 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, доцент, зав. кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности Тихоокеанского государственного университета. Имеет более 180 печатных работ в области рационального и комплексного использования древесного сырья и глубокой химической переработки древесины.



О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ХИМИЗМА СУЛЬФИТНОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКИ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Приведены уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс сульфитной щелочной варки березовой древесины.

Ключевые слова: сульфитная щелочная варка, березовая древесина, лигнин, углеводы, делигнификация, сульфонирование, инактивация, растворение лигнина, избирательность.

Одной из актуальных задач лесопромышленного комплекса России является увеличение доли глубокой химической переработки в структуре ЛПК, что отвечает мировым тенденциям [1]. В настоящее время в производстве целлюлозы преобладает сульфатный способ, позволяющий перерабатывать низкокачественную хвойную и лиственную древесину с получением полуфабрикатов достаточно высокого качества, но сопровождающийся значительным воздействием на природную среду. Большой интерес при производстве полуфабрикатов с высокими показателями механической прочности представляет способ сульфитной щелочной варки при pH 8,0 ... 11,0 (в «горячем» состоянии), предложенный канадскими исследователями Ингрубером и Аллардом [2–7], которые показали возможность получения широкого ассортимента полуфабрикатов из хвойной и лиственной древесины. В России исследования сульфитного щелочного процесса практически не проводились.

С учетом актуальности переработки лиственной древесины и ужесточения требований к охране окружающей среды цель данной работы – исследование процесса делигнификации березовой древесины по сульфитному щелочному способу (рис. 1).

Изучение зависимости pH варочного раствора от молярного соотношения SO_2 и NaOH показало, что в области pH 13,0 ... 14,0 (в «горячем» состоянии – 9,0 ... 10,0) эти растворы обладают значительной буферностью, обеспечивая небольшое снижение pH во время варки. Дальнейшие исследования проводили при pH 13,0 с варочными растворами постоянного состава, содержащими 3,9 % всей SO_2 . Концентрация Na^+ (в пересчете на NaOH)



Рис. 1. Схема проведения исследований

составляла 80 г/л. Снижение рН во время варки не превышало 0,25 ед. При исследовании закономерностей делигнификации применяли предварительную глубокую пропитку щепы сначала водой до полного насыщения, а затем варочными растворами при атмосферном давлении в течение 12 ч. Для лабораторных варок использовали щепу размерами $20 \times 20 \times 3$ мм и опилки фракции 0,5 мм. Комплекс исследовательских методов и методик базировался как на стандартных методах анализа, принятых в целлюлозно-бумажной промышленности, а также на общих инструментальных методах (УФ- и ИК-спектроскопия, гель-фильтрация, хроматография). При оценке содержания лигнина в древесном остатке учитывали «кислоторастворимый» лигнин (КРЛ), переходящий в фильтрат при анализе по методике Кениг–Комарова. КРЛ определяли спектрофотометрическим методом при длине волны $\lambda = 203$ нм, что позволяло исключить влияние поглощения сахаров и продуктов их деградации, которое сильно проявлялось в области $\lambda = 280$ нм; углеводный состав древесных остатков – методом нисходящей бумажной распределительной хроматографии в гидролизатах после определения редуцирующих веществ (РВ). В качестве растворителя использовали систему *n*-бутанол–ацетон–вода в соотношении 2:7:1. Относительная погрешность опытов не превышала 3 %. Фракционирование выделенного из щелоков лигнина проводили на колонке с сефадексом G-75. В качестве растворителя и элюента был выбран диметилсульфоксид.

На первом этапе исследований изучали интенсивность и избирательность делигнификации по сульфитному щелочному способу (рис. 2). При построении графиков учитывали продолжительность подъема температуры, приведенную к значению конечной.

Как видно из рис. 2, максимальное снижение выхода древесного остатка, отмеченное уже в первые 15 ... 40 мин варки (с учетом приведенного времени подъема до конечной температуры), связано, по-видимому, с развитием реакций щелочного гидролиза полисахаридов в условиях высокой

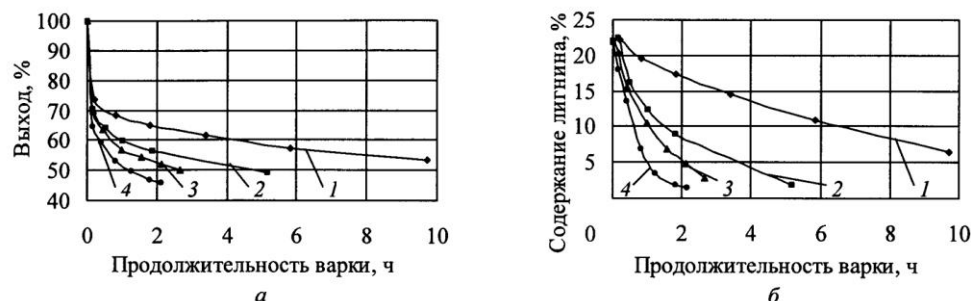


Рис. 2. Изменение выхода древесного остатка (а) и содержания в нем лигнина (б) в зависимости от продолжительности варки при температуре 150 (1), 160 (2), 170 (3), 180 °С (4)

концентрации гидроксильных ионов. Повышение температуры варки существенно ускоряет процесс делигнификации. В целом можно выделить два периода: в первом – при повышении температуры до конечной – происходит интенсивное растворение углеводов, лигнин при этом практически не растворяется; во втором – при варке на конечной температуре – избирательно удаляется лигнин при незначительном (около 5 % от исходной древесины) растворении углеводов.

Полученные данные хорошо согласуются со схемой щелочной варки, когда первыми подвергаются разрушению легкогидролизуемые гемицеллюлозы, затем начинает быстрее растворяться лигнин; в последнюю очередь происходит деструкция трудногидролизуемых полисахаридов и клетчатки. Разграничение периодов преимущественного удаления углеводов и лигнина свидетельствует о том, что сульфитная щелочная варка при рН 13,0 более целесообразна для получения полуфабрикатов с глубокой степенью провара.

Увеличение расхода SO_2 от 4 до 30 % от абс. сухой древесины оказывает существенное влияние на процесс делигнификации: снижаются как выход древесного остатка от 74,6 до 44,8 %, так и содержание в нем лигнина от 17,94 до 1,04 % (табл. 1).

Таблица 1

Влияние расхода SO_2 на процесс делигнификации при рН 13,0

Показатель	Значение показателя при расходе SO_2 , % от абс. сухой древесины					
	4	10	12	15	20	25
Выход древесного остатка, %	74,6	56,3	52,2	49,8	47,2	44,8
Содержание общего лигнина (ОЛ), % от древесного остатка	17,94	9,12	4,75	1,56	1,20	1,04
рН после варки	7,85	12,35	12,50	12,55	12,85	12,95
Избирательность ОЛ/У	0,581	0,682	0,742	0,786	0,728	0,680

Примечания. 1. Варки проводили при температуре 170 °С и соотношении $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH} = 1$; время подъема температуры до конечной – 1,5 ч; стоянка на конечной температуре – 5 ч. 2. У – углеводы.



Рис. 3. Зависимость степени сульфирования лигнина в процессе сульфитной щелочной варки от ее продолжительности (а) и доли нерастворившегося лигнина (б) при температуре 150 (1), 160 (2), 170 °С (3)

Высокое содержание лигнина в древесном остатке при расходе 4 ... 10 % SO_2 от абс. сухой древесины, возможно, связано как с недостатком химикатов на реакции с лигнином, так и с развитием процессов щелочной инактивации лигнина, которая имеет место в условиях дефицита варочных реагентов. Избирательность варочного процесса, определяемая как отношение количества растворившегося лигнина (Л) к количеству растворившихся углеводов (У), улучшается при увеличении расхода SO_2 от 4 до 15 %, затем начинает снижаться за счет опережающего растворения трудногидролизуемых полисахаридов.

Известно, что основными реакциями сульфитной делигнификации являются сульфонирование лигнина, его растворение и конкурирующий с ними процесс инактивации. Химизм делигнификации по сульфитному щелочному способу имеет свои особенности:

а) Степень сульфирования лигнина не превышает 0,5 % до удаления 60 % лигнина, а затем несколько увеличивается при достижении глубокой степени провара. Введение в березовый лигнин около 1 % серы связано с растворением 80 % содержащегося в древесине лигнина. Повышение температуры варочного процесса способствует увеличению степени сульфирования (рис. 3).

б) Предварительная инактивирующая обработка березовой древесины буферными растворами с рН 1,8 ... 10,5 при 150 °С не оказывает существенного влияния на последующую сульфитную щелочную варку (табл. 2).

В процессе инактивирующих обработок происходит частичное растворение лигнина и углеводов, максимальное – при рН 1,8. В этом случае имеет место интенсивный гидролиз полисахаридов до олиго- и моносахаридов. Анализ ИК-спектров исходной древесины и обработанной буферным раствором с рН 1,8 позволил предположить также развитие гидролитических процессов разрыва фенолгликозидных лигнин-углеводных и эфирных лигнин-лигнинных связей. В то же время происходит, вероятно, образование новых С-С связей и конденсация лигнина с формированием трехмерной сетки, что косвенно подтверждается низкой долей кислоторастворимого лигнина. Содержание лигнина в древесных остатках после варки березовой

Таблица 2

Влияние инактивирующих обработок на последующую сульфитную щелочную варку

Состав буферной смеси	рН	Древесный остаток после обработки			КРЛ/ ОЛ, %	Древесный остаток после варки			
		Вы- ход, %	ОЛ, %			Выход, %		ОЛ, %	
			от дре- весного остат- ка	от ис- ходной древе- сины		обра- ботан- ной	ис- ход- ной	от дре- весного остат- ка	от ис- ходной древе- сины
Универсальная буферная смесь	1,8	64,4	25,3	16,3	9,7	40,0	25,8	1,1	0,3
Бура + янтарная кислота	4,1	81,7	23,6	19,3	12,8	46,1	37,7	1,1	0,4
Двузамещенный фосфорнокислый натрий + лимон- ная кислота	7,2	88,9	24,1	21,4	15	51,2	45,5	1,5	0,7
Бура + NaOH	10,5	81,8	21,0	17,2	11,9	58,7	48,0	2,9	1,4
—	—	—	—	—	—	49,1	49,1	2,6	1,3

Примечание: Использовали опилки фракции 0,5 мм; обработку буферными растворами производили при температуре 150 °С; подъем температуры до конечной – 1 ч 45 мин, стоянка – 2 ч; конечная температура варки – 170 °С; стоянка на конечной температуре – 1 ч 45 мин.

древесины, предварительно обработанной буферными растворами с рН 1,8 ... 7,2, не превышает 1,5 % (0,7 % от исходной древесины). Низкий выход древесного остатка связан с удалением углеводов при предварительных обработках с рН 1,8, в меньшей степени – с рН 4,1. Предварительные обработки с рН 7,2 и 10,5, наоборот, способствуют стабилизации углеводного комплекса (рис. 4, кривая 1) и не вызывают замедления растворения лигнина при последующей щелочной варке (табл. 2).

в) Лигнин при сульфитной щелочной варке растворяется, по-видимому, как в виде щелочного лигнина, так и лигносульфонатов. Для подтверждения этого предположения было проведено последовательное выделение из щелока после варки при температуре 170 °С щелочного и сульфонируемого лигнина. Осаждение щелочного лигнина производили путем предварительного подкисления щелока до рН 3,0, центрифугирования, промывки и сушки осадка в ва-

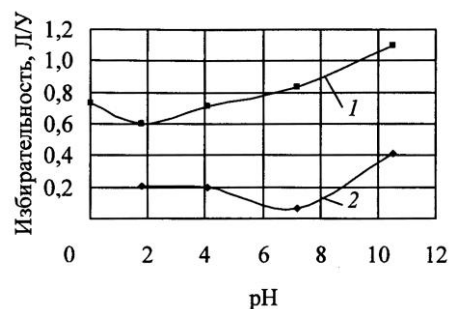
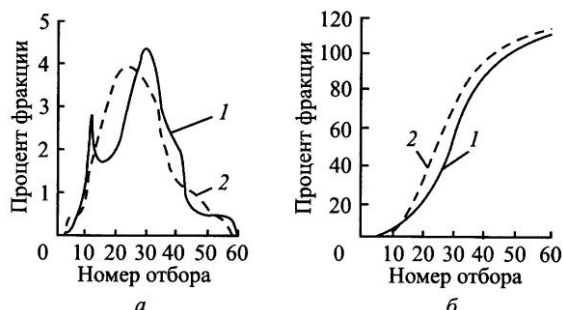


Рис. 4. Избирательность предварительных инактивирующих обработок (1) и последующей сульфитной щелочной варки (2)

куумном шкафу. Сульфонированный лиг-

Рис. 5. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кривые гель-фильтрации щелочного (1) и сульфонированного (2) лигнинов, выделенных из щелока после сульфитной щелочной варки



нин выделяли из маточного раствора после осаждения щелочного лигнина реакцией с гексааминокобальтихлоридом. При продолжительности варки 1 и 2 ч выход древесного остатка соответственно составил 55,4 и 51,5 %, содержание в нем лигнина – 7,7 и 4,2 %, соотношение щелочного и сульфонированного лигнина – 43:1 и 33: 1.

Приведенные данные показывают, что в принятых условиях варки основную часть растворившегося лигнина составляет щелочной. С увеличением степени провара доля сульфонированного лигнина несколько повышается, что соответствует увеличению степени сульфирования лигнина в твердом остатке и согласуется с предыдущими данными. Дифференциальная кривая гель-фильтрации щелочного лигнина имеет два максимума: первый – в высокомолекулярной области, второй – в области средних молекулярных масс. Сульфонированный лигнин показал один максимум. Интегральная кривая гель-фильтрации щелочного лигнина сдвинута в область более низких молекулярных масс (рис. 5). Преобладание фракций со средней молекулярной массой свидетельствует о развитии деструкционно-полимеризационных процессов.

Реализация плана Бокса ($m = 3$) позволила получить уравнения регрессии, адекватно описывающие процессы удаления лигнина и углеводов при сульфитной щелочной варке. Уровни факторов и интервалы их варьирования были выбраны на основании предыдущих исследований (табл. 3)

Таблица 3

Параметры и уровни их варьирования

Параметр	Код	Уровень варьирования			Шаг варьирования
		верхний	нижний	нулевой	
Температура, °С	X_1	180	150	165	15
Расход химикатов, % в ед. Na_2O от абс. сухой древесины	X_2	20	12	16	4
Продолжительность варки, мин	X_3	240	60	150	90

7*

В результате статистической обработки результатов эксперимента получены следующие уравнения регрессии выходных параметров:

выход, %

$$B = 60,29 - 6,41X_1 - 6,28X_2 - 2,62X_3 - 1,76X_1^2 + 2,17X_2^2 - 1,16X_3^2 - 0,855X_1X_2 + 0,76X_1X_2X_3 - 0,11X_2X_3; \quad (1)$$

содержание лигнина, %

$$Л = 11,26 - 5,29X_1 - 5,36X_2 - 0,86X_3 + 2,14X_1^2 + 1,59X_2^2 - 1,91X_3^2; \quad (2)$$

содержание общих полисахаридов, %

$$ОП = 44,26 - 1,32X_1 - 1,19X_2 - 0,69X_3 - 0,71X_1^2 - 0,86X_2^2 + 0,24X_3^2; \quad (3)$$

содержание глюкозы, % от исходного

$$Г = 74,56 - 0,71X_1 - 0,54X_2 - 0,88X_3 - 0,056X_1^2 - 0,31X_2^2 - 0,256X_3^2; \quad (4)$$

содержание ксилозы, % от исходного

$$К = 33,78 - 2,0X_1 - 2,42X_2 - 1,16X_3 + 1,06X_1^2 + 1,565X_2^2 + 0,365X_3^2; \quad (5)$$

содержание галактозы, % от исходного

$$Г = 56,544 - 12,56X_1 - 12,54X_2 - 2,66X_3 + 1,41X_1^2 + 1,21X_2^2 - 1,394X_3^2. \quad (6)$$

Анализируя уравнения регрессии, можно отметить, что наибольшее влияние на ход варочного процесса оказывает увеличение температуры варки, несколько меньшее – увеличение расхода химикатов на варку. На последнем месте по влиянию на варочный процесс стоит продолжительность варки. В большей степени повышение температуры и расхода химикатов на варку сказывается на удалении галактозы из твердых остатков. Величины коэффициентов при квадратичных членах свидетельствуют о значительной нелинейности зависимостей. Из экспериментальных данных следует, что снижение выхода древесного остатка в интервале 100 ... 75 % происходит в основном за счет удаления углеводов, а в интервале 75 ... 45 % – за счет удаления лигнина. Наиболее быстро из древесного остатка удаляется ксилоза, затем галактоза. Глюкоза удаляется менее интенсивно. Содержание ее мало изменяется при изменении параметров варки и находится в пределах 71 ... 76 % от исходного содержания. По-видимому, эта часть в основном представляет собой собственно клетчатку.

Выводы

1. Сульфитный щелочной варочный процесс протекает в 2 этапа: на первом происходит интенсивное растворение углеводов, на втором – относительно избирательное удаление лигнина.

2. Разграничение периодов преимущественного удаления углеводов и лигнина свидетельствует о том, что сульфитная щелочная варка при рН 13,0 более целесообразна для получения полуфабрикатов с глубокой степенью провара.

3. При увеличении расхода химикатов на варку от 10 до 25 % SO_2 от абс. сухой древесины наблюдается резкое снижение выхода древесного остатка и содержания в нем лигнина. Избирательность варочного процесса улучшается.

4. При сульфитной щелочной варке процессы сульфонирования не получают существенного развития; растворение лигнина происходит преимущественно в виде более низкомолекулярного щелочного лигнина; доля сульфонированного лигнина несколько возрастает с увеличением степени провара полуфабриката; предварительные инактивирующие обработки в интервале pH 1,8 ... 10,5 практически не оказывают воздействия на удаление лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кондратюк, В.А.* Лесопромышленный комплекс: состояние, проблемы, решения [Текст] / В.А. Кондратюк. – М: МГУЛ, 2004. – 204 с.
2. *Ingruber, O.V.* Alkalische Sulfitaufschlüsse [Text] / O.V. Ingruber // *Papier*. – 1970. – N 10. – P. 711–727.
3. *Ingruber, O.V.* Alkalische Sulfitaufschlüsse [Text] / O.V. Ingruber // *Das Papier*. – 1970. – Vol. 24, N 10 A. – S. 711–727.
4. *Ingruber, O.V.* Alkaline sulphite pulping for (kraft) strength [Text] / O.V. Ingruber, G.A. Allard // *Pulp and Paper Magazine of Canada*. – 1973. – Vol. 74, N 11. – P. 84–99.
5. *Ingruber, O.V.* A.S-Alkaline sulphite pulping [Text] / O.V. Ingruber, G.A. Allard // *Paper Trade Journal*. – 1972. – Vol. 156, N 48. – P. 9.
6. *Ingruber, O.V.* Progress in pulping [Text] / O.V. Ingruber // *Pulp and Paper International*. – 1971. – Vol. 13, N 6. – P. 10.
7. *Ingruber, O.V.* Pulping with SO_3OH at hot pH 8...11 [Text] / O.V. Ingruber // *Pulp and Paper Magazine of Canada*. – 1970. – Vol. 71, N 22. – P. 23.

Тихоокеанский государственный
университет

Поступила 21.12.06

L.P. Majorova

On Some Peculiarities of Chemism of Sulphite Alkaline Cooking of Birch Wood

The regression equations are provided describing adequately the process of sulphate alkaline cooking for birch wood.