

мни древесины и целлюлозы // Учеб. пособие для вузов.—М.: Экология, 1991.—320 с. [7]. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз.—М.: Лесн. пром-сть, 1972.—440 с. [8]. Clark J. A. Properties and treatment of pulp for paper // Cellulose and Cellulose Derivatives. Part 2.—New York; London: Ed. Enterscience Publ. Inc., 1954.—P. 666—668. [9]. Clark J. A. Pulp technology and treatment for paper.—San Francisco: Ed. Miller Freeman Pulp. Inc., 1974.—784 p. [10]. Molecular weight distribution of cellulose by on-line size exclusion chromatography low angle laser light scattering. Part 1. / J. M. Lauriol, P. Froment, F. Pla, D. Robert // Holzforschung.—1987.—Vol. 42, N 2.—P. 109—112. [11]. Neto C. P. Delignification par les procedes alcalins et par solvolyse oxidante en milieux ethanol-eau et acid acetique-eau // These doctoral d'INPG. 26 Fev.—Grenoble, 1992.—298 p. [12]. Neto C. P., Robert A. Delignification du bois d'Eucalyptus en milieu acid acetique-eau. Effect d'addition d'oxygen sous pression. // Holzforschung.—1992.—Vol. 46, N 1.—P. 69—76. [13]. Polysaccharides behaviour during oxygen delignification in organic solvent-water media / Neto C. P., Evtugin D. V., Zarubin M. Ya, Robert A. // Extended Abstract of 2-nd EWLP, 2—4 Sept.—Grenoble, France, 1992.—P. 73—74. [14]. Ранбу В. Г. «Weak links» in polysaccharides chains as related to modified groups // J. Polym. Sci.—1961.—Vol. 53.—P. 131—140. [15]. Rozmarin Gh. Fundamentari macromoleculare ale chimiei Lemnului. Bucuresti: Editura Cechnica, 1984.—P. 370—375. [16]. Szejtli J. Saurehydrolyse glycosidischer Bindungen. Leipzig: VEB Fashbuchverlag, 1976.

Поступила 31 мая 1994 г.

УДК 676.1.022.6.001.5

М. О. ЛЕОНОВА, Л. Ф. ЛЕВИНА, С. И. СУВОРОВА, И. Л. ШАПИРО, Р. З. ПЕН



Леорова Марина Олеговна родилась в 1970 г., окончила в 1992 г. Сибирский технологический институт, аспирант кафедры технологии целлюлозы, бумаги и химических волокон СТИ. Имеет 4 печатных труда.



Левина Лариса Федоровна родилась в 1941 г., окончила в 1964 г. СТИ, кандидат технических наук, доцент кафедры ТЩБ и ХВ СТИ. Имеет более 30 печатных трудов в области технологии целлюлозы и изучения свойств волокнистых полуфабрикатов.



Суворова Светлана Ивановна родилась в 1936 г., окончила в 1959 г. СТИ, кандидат технических наук, доцент кафедры ТЩБ и ХВ СТИ. Имеет более 30 печатных трудов в области химии и технологии целлюлозы.

Шапиро Ида Львовна родилась в 1941 г., окончила в 1963 г. СТИ, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры ТЦБ и ХВ СТИ. Имеет более 40 печатных трудов в области химии лигнина, изучения технологии и свойств целлюлозы из древесины лиственницы; разработки новых методов делигнификации.



Пен Роберт Зусьевич родился в 1936 г., окончил в 1959 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры технологии целлюлозы, бумаги и химических волокон СТИ. Имеет более 180 печатных трудов в области химии делигнификации; технологии и свойств целлюлозы из древесины лиственницы; математического моделирования технологических процессов.



НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ. 2. ВАРКА ОСИНОВОЙ ЩЕПЫ С ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ ПРОПИТКОЙ И НИЗКИМ ЖИДКОСТНЫМ МОДУЛЕМ

В лабораторных условиях решена проблема пропитки производственной осиновой щепы варочным реагентом. Применен метод планирования эксперимента Коно-2. За основной фактор варьирования приняты продолжительность варки и расход катализатора (серной кислоты).

Under laboratory conditions a problem of cooking agent impregnation of industrial aspen chips has been solved. Method of experiment planning, KONO-2 has been applied. Cooking time and catalyst consumption (sulphuric acid) are taken as a main varying factor.

Выполненное ранее исследование делигнификации древесины в системах органическая кислота — пероксид водорода — вода — катализатор [3] выявило принципиальную возможность получения указанным способом волокнистых полуфабрикатов с широким диапазоном варьирования выхода и свойств. Однако из-за трудностей протекания массообменных процессов опыты проводили в условиях, далеких от промышленных: варкам подвергали древесину в виде опилок или тонкой стружки при высоком жидкостном модуле (10 и выше). Дальнейшие исследования показали, что варка щепы нормальных размеров при жидкостном модуле, приближенном к производственным условиям, возможна только с применением принудительной пропитки варочным раствором.

Древесную щепу можно рассматривать как пористое тело со сквозными и квазитупиковыми капиллярами. Пропитка таких тел затрудняется тем, что давление находящегося в капиллярах воздуха возрастает по мере проникновения жидкости. Скорость пропитки определяется движущей силой процесса — перепадом давлений ΔP .

При атмосферном давлении защемленный газ в капиллярах находится под давлением, равным сумме капиллярного и атмосферного давлений ($P_k + P_0$), и движущий перепад давлений ΔP равен нулю [1]:

$$\Delta P = P_k + P_0 - P_0 \frac{l_0}{l_0 - l} - \rho g l. \quad (1)$$

где l_0 — длина капилляра;
 l — длина пропитанного участка капилляра;
 ρ — плотность жидкости;
 g — ускорение свободного падения.

Предельная степень пропитки характеризуется следующим соотношением:

$$\varphi_\infty = \frac{l_\infty}{l_0} = \frac{P_k}{P_k + P_0} l_0 / l_0 = \frac{P_k}{P_k + P_0}. \quad (2)$$

При произвольных давлениях, когда внешнее давление на жидкость P_n и давление газа в капиллярах перед началом пропитки P_1 отличается от атмосферного, предельную степень пропитки находят из условия равенства давления защемленного газа и внешнего давления в момент установления капиллярного равновесия:

$$\varphi_\infty = (P_k + P_n - P_1) / (P_k + P_n). \quad (3)$$

Анализируя выражение (3), можно сделать вывод о возможности использования предварительного вакуумирования образцов или нагнетания жидкостей под действием избыточного внешнего давления для существенного повышения полноты и скорости пропитки.

Варкам с принудительной пропиткой путем предварительной вакуумизации подвергали древесину осины в виде щепы нормальных размеров (производственной рубки). Варочный раствор состоял из равных объемов ледяной уксусной кислоты и 18 %-го водного раствора пероксида водорода. В качестве катализатора использовали серную кислоту [4].

Для принудительной пропитки щепы варочным раствором использовали лабораторную установку, состоящую из толстостенного стеклянного сосуда для древесины, емкости для варочного раствора и водоструйного вакуум-насоса. Необходимое для варки количество древесины помещали в пропиточный сосуд, эвакуировали воздух до достижения остаточного давления около 60 мм рт. ст., выдерживали в течение 10 мин и открывали кран на шланге, соединяющем пропиточный сосуд с емкостью варочного раствора, который быстро заполнял сосуд и частично впитывался в щепу. Спустя 10 мин избыточное количество жидкости сливали. При пропитке вакуумированной щепы впитавшийся варочный раствор составлял две части на одну часть щепы (по массе). Без предварительной вакуумизации за то же время варочный раствор лишь смачивал поверхность щепы, почти не проникая внутрь.

К подготовленным образцам прибавляли варочный раствор до достижения жидкостного модуля 4. Варки проводили в изотермических условиях при температуре 80 °С. Переменные факторы (продолжительность варки и расход катализатора) варьировали в соответствии с планом эксперимента Коно-2 второго порядка (для последнего фактора принята логарифмическая шкала) [2]. Условия и результаты эксперимента приведены в табл. 1 (данные в числителе). Кроме общепринятых характеристик, вычисляли степени конверсии лигнина и углеводов в виде отношения количества растворившегося в ходе варки компонента к его количеству в исходной древесине.

Зависимость каждого из выходных параметров от переменных факторов варки аппроксимировали уравнениями регрессии второго поряд-

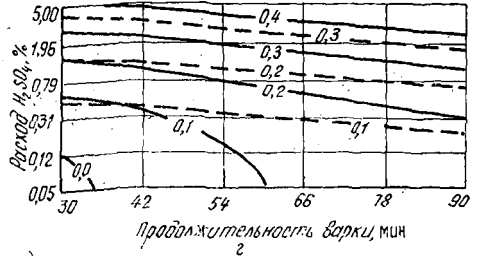
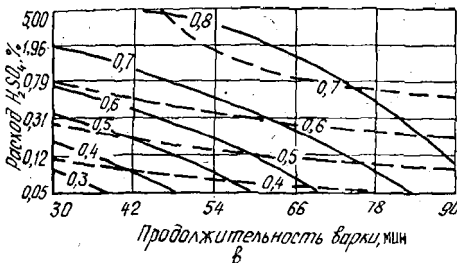
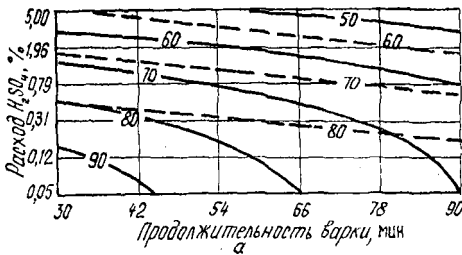
Таблица 1

Условия и результаты эксперимента при жидкостном модуле 4 (числитель) и 2 (знаменатель)

Продолжительность варки, мин	Расход катализатора, %	Выход полуфабриката, %	Содержание остаточного лигнина, %	Степень конверсии	
				лигнина	углеводов
90	5,00	45,8/52,2	7,2/8,6	0,85/0,79	0,46/0,58
30	5,00	54,7/59,8	9,5/11,9	0,76/0,72	0,37/0,33
90	0,05	68,6/93,3	7,4/13,9	0,76/0,41	0,19/0,00
30	0,05	97,9/97,5	18,1/16,0	0,17/0,27	0,00/0,00
90	0,50	64,6/67,9	6,0/9,2	0,82/0,71	0,23/0,22
30	0,50	79,1/82,9	10,9/11,9	0,59/0,57	0,11/0,08
60	5,00	46,9/54,0	8,3/11,1	0,82/0,72	0,51/0,39
60	0,05	83,9/96,2	12,5/13,4	0,51/0,40	0,07/0,00
60	0,50	72,9/76,7	8,6/10,2	0,71/0,63	0,15/0,13

ка, которые использовали для построения изолиний свойств (см. рисунок, сплошные линии).

Увеличение продолжительности процесса и расхода катализатора приводит к снижению выхода, причем уже небольшие количества серной кислоты (0,05... 0,10 %) дают заметный каталитический эффект. Дальнейшее увеличение расхода катализатора менее эффективно, хотя проявляется во всем изученном диапазоне варьирования (см. рисунок а). При больших расходах серной кислоты (3... 5 %) проявляется ее отрицательное влияние на варку: увеличивается деструкция полисахаридов (см. рисунок г) и, вероятно, появляются конденсационные процессы в лигнине. На это указывает замедление его растворения (см. рисунок в) и наблюдавшееся визуально явное потемнение целлюлозы. В результате содержание остаточного лигнина в целлюлозе при варках с повышенным расходом серной кислоты оказывается даже выше, чем при варках с малыми и умеренными расходами катализатора (см. рисунок б).



Зависимость выхода волокнистого полуфабриката (а), содержания лигнина (б), степени конверсии лигнина (в) и углеводов (г) от переменных факторов варки при жидкостном модуле 4 (сплошные линии) и 2 (пунктирные линии)

Анализ результатов позволил выявить область изученного факторного пространства с хорошими технологическими характеристиками: продолжительность варки 1 ч, расход серной кислоты 0,5 %. В этих условиях делигнификация протекает достаточно селективно, практически без деструкции углеводов. Получен волокнистый полуфабрикат с выходом из древесины 73 % и содержанием лигнина 10 %, имеющий следующие прочностные свойства, определенные по стандартным методам: разрывная длина 5100 м, удлинение 1,4 %, сопротивление продавливанию 137 кПа.

С учетом высокой эффективности принудительной пропитки древесины варочным раствором была сделана попытка провести варочный процесс при сверхнизком жидкостном модуле. С этой целью выполнена серия опытов в тех же условиях, которые описаны выше, но без добавок дополнительного количества варочного раствора к пропитанной щепе после отбора свободно стекающей жидкости. Жидкостный модуль при этом равнялся 2. Значения переменных факторов и выходных параметров приведены в табл. 1 (данные в знаменателе). Результаты обработки отражены на рисунке (пунктирные линии). Уменьшение модуля замедляет варочный процесс, однако практически не изменяет селективности делигнификации. При интерполяции по времени к одной и той же степени конверсии лигнина (табл. 2) и одинаковом расходе катализатора (0,5 %) продолжительность варки увеличивается с 57 до 90 мин. Остальные характеристики процесса остаются практически неизменными.

Таблица 2
Результаты интерполяции характеристик варки

Показатели	Значения показателей для жидкостного модуля	
	4	2
Продолжительность варки, мин	57	90
Выход полуфабриката, %	72,9	72,0
Содержание лигнина, %	8,8	8,9
Степень конверсии:		
лигнина	0,70	0,70
углеводов	0,15	0,16

Полученные результаты открывают возможность практической реализации варки как в котлах периодического действия (при жидкостном модуле 4,0...4,5), так и в установках непрерывного действия (при модуле 2...3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Аксельруд Г. А., Альтшулер М. А. Введение в капиллярно-химическую технологию.— М.: Химия, 1983.— 264 с. [2]. Пен Р. З., Менчер Э. М. Статистические методы в целлюлозно-бумажном производстве.— М.: Лесн. пром-сть, 1973.— 119 с. [3]. Пен Р. З., Суворова С. И., Леонова М. О. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины и свойства волокнистых полуфабрикатов // Лесн. журн.— 1993.— № 2—3.— С. 57—60.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Зильберглейт М. А., Резников В. М. Изучение основных закономерностей делигнификации древесины водными растворами органических надкислот.— Минск, 1981.— 15 с.— Деп. в ОНИИТЭХИМ 22.06.81, № 503 ХП-Д81.