

тографии с пламенно-фотометрическим детектированием // Химия делигнификации и целлюлозы.— Рига: Зинатне, 1991.— С. 57—61. [3]. Образование летучих соединений серы при полисульфидном методе получения целлюлозы / А. П. Драчев, В. А. Рудакова, Т. Ф. Личутина, Ю. А. Малков // Бум. пром-сть.— 1987.— № 6.— С. 20—21. [4]. Привалова Т. А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы.— М.: Лесн. пром-сть, 1984.— С. 236. [5]. Чупка Э. И., Че Сан Гун, Бутаева И. Л. Влияние ингибиторов на изменение состава парогазовой фазы при натронном и модифицированных способах делигнификации древесины. 3. Изменение состава основных компонентов парогазовой фазы при натронном и модифицированных способах делигнификации // Химия древесины.— 1992.— № 1.— С. 70—75.

Поступила 16 июля 1993 г.

УДК 676.1.022

СУЛЬФАТНАЯ ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДОБАВКАМИ ПРОДУКТОВ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ВОДНЫМ РАСТВОРОМ СУЛЬФИДА НАТРИЯ

Г. Ф. ПРОКШИН, Ю. А. МУХИН, Л. А. ПОПОВА

Архангельский лесотехнический институт

Широкое использование антрахинона как наиболее эффективного катализатора процесса делигнификации сдерживается высокой стоимостью и недостатком мощностей для его производства.

Хинонные производные могут быть получены при окислении гидролизного лигнина [7]. Добавка 1...3 % окисленного гидролизного лигнина повышает на 2 % выход целлюлозы при одинаковой степени делигнификации [6]. В качестве добавки при сульфатной варке применяют щелочной экстракт, получаемый обработкой гидролизного лигнина белым щелоком [1]. Образование хинонных структур в лигнине происходит также при взаимодействии гидролизного лигнина с водным раствором сульфида натрия [4].

Эффективность использования деметилированных продуктов деструкции гидролизного лигнина в качестве добавки при сульфатной варке была показана нами ранее [5].

В данной работе поставлена задача изучить возможности получения и использования добавки гидролизного лигнина при низкой температуре путем обработки его доступным щелочным реагентом, содержащим сульфид натрия. Таким реагентом является зеленый щелок цикла регенерации варочных реагентов сульфатно-целлюлозного производства.

Образец гидролизного лигнина Онежского завода (ГЛТО), использованный для получения добавок, имеет следующие показатели: влажность 62,5 %; кислотность (в пересчете на серную кислоту) 0,71 %; концентрации неотмытых сахаров и трудногидролизуемых полисахаридов соответственно 3,88 и 4,44 %.

Активную добавку получали путем обработки технического гидролизного лигнина зеленым щелоком при температуре 85...95 °С, т. е. как в технологическом цикле регенерации щелоков на целлюлозно-бумажном производстве.

К образцу влажного лигнина массой 87,1 г (54 г в пересчете на абс. сухой лигнин) в фарфоровый стакан приливали 200 мл зеленого щелока (концентрация активной и общей щелочи соответственно 40,3 и 110,36 г Na₂O/л) до получения кашеобразной массы. Содержимое стакана нагревали в течение 120 мин на водяной бане при температуре 95 °С, периодически помешивая, массу фильтровали через бумажный фильтр на воронке Бюхнера и получали фильтрат I (Ф1). Оставшийся

на воронке лигнин промывали горячей водой в три приема и собирали фильтрат 2 (Ф2). Промытый на фильтре лигнин (ГЛТОЗЩ) сушили в сушильном шкафу при 105 °С.

В фильтрах определяли содержание сульфида натрия и эффективной щелочи титрованием до рН 8,4, общих сухих веществ [3], а также ионизирующихся фенольных веществ лигнинного происхождения [2] (табл. 1).

Таблица 1
Характеристика состава фильтратов

Номер фильтра	Сульфид натрия	Эффективная щелочь	Фенольные вещества лигнинного происхождения	Общие сухие вещества
	г/л в ед. Na ₂ O			
Ф1	6,70	2,48	8,02	172
Ф2	0,73	0,62	2,18	36

Объемы фильтратов, добавляемых к варочному раствору при варке целлюлозы, рассчитывали по содержанию общих сухих веществ и 1,5 %-му расходу их по отношению к абс. сухой древесине. Варки проводили в стальных автоклавах на электрообогреваемой глицериновой бане. В каждый автоклав загружали еловую щепу, содержащую 30 г абс. сухого вещества древесины, и заливали приготовленным варочным раствором без добавок или с добавками фильтра. Нерастворимый исходный необработанный гидролизный технический лигнин (ГЛТ), используемый в качестве добавки, помещали внутри слоя щепы.

Продолжительность варки при конечной температуре была одинаковой (табл. 2) или различной (табл. 3). Продолжительность и скорость нагрева автоклава до конечной температуры в обоих случаях была одинаковой.

Сульфидность белого щелока при варке устанавливали на двух уровнях: 12,75 и 25,50 %. В случае низосульфидной (12,75 %) варки использовали щелок, состоящий из 1/2 расчетного объема белого щелока и 4,18 г NaOH с расчетным объемом воды и фильтра. Для компенсации сульфидности на дно автоклава вносили 0,51 г порошка кристаллической серы (табл. 2). В случае варки на белом щелоке с

Таблица 2
Результаты низосульфидных сульфатных варок с различными добавками

Вид добавки	Добавляемое количество		Выход, %			Число Каппа	Концентрация, г/л, в черном щелоке	
	г абс. сухого вещества	% от абс. сухой древесины	X _с	X _н	X _о		остаточной щелочи	сульфида натрия
—	—	—	45,8	—	45,8	27,1	12,4	4,3
—	—	—	46,4	—	46,4	26,1	11,2	5,2
ГЛТОЗЩ	0,30	1,0	47,2	—	47,2	19,1	10,2	4,8
ГЛТОЗЩ	0,30	1,0	45,9	—	45,9	25,6	11,5	5,2
Ф1	0,45	1,5	44,8	—	44,8	26,4	11,2	5,0
Ф1	0,45	1,5	45,7	0,03	45,7	26,8	11,2	4,8
Ф2	0,45	1,5	44,1	0,34	44,4	27,7	11,5	5,2
Ф2	0,45	1,5	45,0	0,64	45,6	30,7	12,4	4,8

Таблица 3

Результаты полносульфидных сульфатных варок
с добавками Ф2

Продолжительность варки при 170 °С, мин	Добавляемое количество, г абс. сухого вещества	Выход, %			Число Каппа	Концентрация, г/л, в черном щелоке	
		X _с	X _н	X _о		остаточной щелочи	сульфида натрия
40	—	42,0	11,10	53,1	45,7	10,4	2,4
80	—	43,7	5,40	49,1	40,3	12,5	2,8
120	—	45,8	3,60	49,4	31,3	14,4	2,8
150	—	45,6	—	45,6	26,5	15,4	2,8
40	0,45	45,6	8,50	54,1	47,2	7,8	2,8
80	0,45	47,0	2,13	49,1	41,3	14,4	2,8
120	0,45	45,8	0,74	46,5	31,7	20,0	2,8
150	0,45	43,9	0,50	44,4	27,2	18,8	2,6

полной сульфидностью (25,50 %) серу не добавляли (табл. 3). Процесс варки контролировали по остаточному содержанию в черном щелоке эффективной щелочи, титруемой 0,5 н. HCl до pH 8,4, и сульфида натрия, определяемого с помощью 0,1 н. [Ag (NH₃)₂]NO₃ потенциометрически, а также по выходу сортированной целлюлозы X_с, непровара X_н и общему выходу X_о древесного остатка относительно исходной навески древесины с применением стандартных методик. В отсортированной целлюлозе определяли степень делигнификации и число Каппа [3].

Варку проводили при жидкостном модуле 6:1 с расходом активной щелочи 22 (табл. 2) и 18 % (табл. 3) по отношению к абс. сухой древесине (в единицах Na₂O).

Температурный график варки: подогрев до температуры $t = 170$ °С в течение 120 мин; варка при $t = (170 \pm 2)$ °С — 120 мин и сульфидности 12,75 % с добавкой серы (табл. 2) и 40, 80, 120 и 150 мин — при сульфидности 25,50 % (табл. 3).

При варке с добавками исходного лигнина без нагревания с зеленым щелоком наблюдали засорение целлюлозы частицами нерастворившегося набухшего лигнина. Такая целлюлоза непригодна для дальнейшей обработки, поэтому в данной статье результаты этих варок не приведены.

Анализируя данные, представленные в табл. 2, видим, что при расходе 22 % активной щелочи более высокий выход сортированной целлюлозы, имеющей лучшую степень делигнификации (19,1), получен при низкосульфидной варке с добавкой 1,0 % ГЛТОЗЦ. Концентрация остаточной эффективной щелочи и сульфида натрия при этом находится на одинаковом уровне.

Так как эта варка проводилась при расходе активной щелочи значительно больше, чем нормальная сульфатная варка (22 против 18 %), и имела повышенную продолжительность (120 мин), то можно сделать вывод о существенной стабилизации углеводов и активации делигнификации, вызываемой добавкой ГЛТОЗЦ. Добавки фильтратов в условиях продолжительной варки оказались неэффективными. Для оценки влияния продолжительности варки на эффективность добавки фильтра были проведены полносульфидные варки (табл. 3) без добавки и с добавкой 0,45 г (1,5 %) сухих веществ Ф2 по отношению к древесине с извлечением автоклавов по ходу варки.

Как видно из табл. 3, при варках с добавкой сухих веществ Ф2 получали наибольший выход сортированной целлюлозы (47,0 против 43,7 % без добавки) уже после 80 мин варки. Другие контролируемые

параметры (концентрация остаточной щелочи и сульфида натрия) были практически равны как для варок с добавкой, так и без нее.

Поскольку общий выход оказался одинаковым, то весь прирост сортированной целлюлозы получен за счет снижения количества непровара с 5,40 до 2,13 %. Число Каппа для целлюлозы с добавкой было несколько выше (41,8 против 40,8). Эта разница соответствует примерно 0,15 % остаточного содержания лигнина. Следовательно, весь эффект прироста выхода целлюлозы за счет углеводной части составляет около 3 %.

Таким образом, можно утверждать, что щелочерастворимые продукты низкотемпературной обработки гидролизного лигнина водным раствором сульфида натрия (зеленым щелоком) могут быть получены и использованы как добавки в процессе сульфатной варки с целью увеличения выхода сортированной целлюлозы и снижения непровара.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гелес И. С., Агеева М. И., Васильева М. И. Гидролизный лигнин как источник получения побочных продуктов при сульфатной варке // Химия и технология целлюлозы: Межвуз. сб. науч. тр.—Л.: ЛТА, 1981.— Вып. 8.— С. 76—19. [2]. Закис Г. Ф., Можейко Л. И., Телышева Г. Л. Методы определения функциональных групп лигнина.—Рига: Знание, 1975.— С. 176. [3]. Привалова Т. А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы.—М.: Лесн. пром-сть, 1984.— С. 256. [4]. Прокшин Г. Ф. Исследования диметилирования лигнина и деструкции гидролизного лигнина при нагревании с водой растворами сульфида натрия: Дис. . . канд. техн. наук.—Рига, 1969.— С. 9. [5]. Прокшин Г. Ф., Надеин А. Ф., Богомолов Б. Д. Щелочная варка с добавками диметилированного лигнина // Химия древесины.—1984.— № 6.— С. 106—107. [6]. Чудаков М. И. и др. Образование хинонных структур в гидролизном лигнине // Химия древесины.—1982.— № 2.— С. 50—51. [7]. Чудаков М. И. Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины // Химия древесины.—1981.— № 6.— С. 3—18.

Поступила 16 июля 1993 г.

УДК 676.16.022.13

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH НА СТАБИЛИЗАЦИЮ И ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИСАХАРИДОВ ПРИ КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКЕ ДРЕВЕСИНЫ

Ю. С. ИВАНОВ, Л. О. ИОФФЕ, Ш. Ф. ДВОСКИН,
А. Б. БРОДЕРЗОН, Ю. П. ВОРОБЬЕВ, В. В. СЕРГЕЕВА,
Л. К. ЛУКАНИНА, Г. Г. БАКИНА

ВНИИБ

Исследования процесса кислородно-щелочной варки древесины, проведенные ранее [1—4], доказали, что pH варочного раствора значительно влияет на селективность. Делигнификация ускоряется благодаря избытку щелочного реагента, однако параллельно с этим усиливается дегградация полисахаридов, что приводит к снижению выхода, вязкости и прочности целлюлозы.

Для уменьшения нежелательного влияния избытка щелочи рекомендуется проводить варку при непрерывном вводе реагента, обеспечивающем pH варочного раствора в пределах 7...9.

На рисунке представлена принципиальная схема установки для кислородно-щелочной делигнификации древесины в лабораторных условиях с поддержанием необходимого уровня pH варочного раствора.

Пульсационный автоклав (13) предназначен для проведения варки целлюлозы из стружки, щепы ручной и промышленной рубки в широком диапазоне давлений, температур, интенсивностей пульсации, pH