

УДК 676.16.022.62

КАТАЛИЗ 1, 10-ФЕНАНТРОЛИНОМ КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ВАРКИ

Э. И. ГЕРМЕР

ВНИИБ

Кислородно-щелочная (КЩ) варка — весьма эффективный экологически безопасный способ получения целлюлозы из древесины. Отработанные щелока от этой варки содержат в 6,3 раза меньше фенольных соединений, в 2,5 — лигнина, газовые выбросы не имеют токсичных и дурнопахнущих соединений [5]. Перечисленные достоинства в сочетании с высокой белизной получаемой целлюлозы (до 60...70 % ИСО) позволяют отказаться от использования при отбелке соединений хлора и делают этот способ хорошей основой для создания производства с замкнутым или полузамкнутым циклом по воде. Проблемы, возникающие при КЩ варке нормальной щепы [1, 6], являются серьезным препятствием для ее промышленной реализации. Эти проблемы успешно решаются путем создания оригинальной пульсационной варочной аппаратуры и технологии варки в ней [5]. Также не прекращаются исследования химии КЩ делигнификации древесины и ее катализа.

Нами изучен катализ 1,10-фенантролином КЩ делигнификации древесины при низких температурах и на начальной стадии варки.

Эффективность 1, 10-фенантролина и механизм его действия

Как известно [3, 8], 1,10-фенантролин (далее фенантролин) ускоряет КЩ делигнификацию древесины в 1,5—2,0 раза при добавках 0,05...0,50 % от массы абс. сухой древесины и сохраняет эффективность при всех обычно используемых в КЩ варке агентах, породах древесины, температурах (изучено до 160 °С) и рН варочных растворов. Его использование приводит к некоторому повышению выхода целлюлозы (на 0,5...1,0 % от массы абс. сухой древесины) при сохранении ее прочностных свойств. Все это делает фенантролин самым эффективным из всех известных в настоящее время катализаторов КЩ делигнификации. Наибольшее каталитическое действие фенантролина наблюдается при получении целлюлозы с числом Каппа около 20.

В табл. 1 содержатся примеры действия фенантролина в условиях КЩ варок. Как видно из результатов исследований, эффективность фенантролина тем выше, чем лучше массообмен. Поэтому недостаточный массообмен в автоклавах лабораторной установки вследствие незначительного перемешивания был компенсирован повышением давления кислорода и гидромодуля. В наших экспериментах фенантролин используется лишь как удобная модель для изучения закономерностей катализа КЩ делигнификации древесины. При указанных выше небольших расходах фенантролина концентрация его в сточных водах (даже без регенерации) составит 0,2...2,0 мг/л, что не превышает ПДК на многие весьма токсичные соединения.

Согласно сформировавшейся концепции [2], каталитическое действие фенантролина при КЩ делигнификации древесины реализуется че-

Таблица 1

Влияние 1, 10-фенантролина на ускорение делигнификации в одноступенчатых кислородно-щелочных варках древесины

Продолжительность варки, мин	Массовая доля 1,10-фенантролина, % от массы абс. сухой древесины	Число Каппа	Выход, % от массы абс. сухой древесины	pH щелока
80	—	62,7	...	8,93
80	0,04	50,2	65,1	8,80
120	—	40,4	65,5	8,00
120	0,04	25,3	62,9	7,75
120	0,50	15,9	61,6	...
65	—	83,9	68,4	...
65	0,50	62,5	66,0	...

Примечание. Условия варок: навеска воздушно сухих осинового опилок 2,111 г; фракция 2...3 мм; концентрация варочного раствора Na_2CO_3 10 г/л; температура 150 °C; гидродуль 30; начальное давление кислорода 2,94 МПа.

рез образование комплексов с металлами переменной валентности (M), содержащимися в лигнине древесины. При окиснении лигнина в процессе КЩ варки во внутреннюю сферу такого комплекса внедряется кислород с образованием аддукта $[\text{Phen} \dots \text{M}^{n+1} \dots \text{R} \dots \text{O}_2]$. В его составе фенольные структуры лигнина (R), связанные с катионами металла, активируются, присоединяя кислород, и далее разрушаются до относительно стабильных продуктов, образуя различные интермедиаты.

Эффективность действия 1, 15-фенантролина при низких температурах делигнификации

Одним из важных вопросов, связанных с катализом делигнификации фенантролином, является оценка его активности при относительно низких температурах (70...100 °C). Нас интересовал тот минимальный уровень изменений в протолигнине при низких температурах под действием катализатора, который в результате последующей делигнификации при обычной для КЩ варки температуре (140...160 °C) приводит к ускорению катализированной варки по сравнению с контрольной. В настоящее время отсутствуют критерии, которые хотя бы приблизительно позволяли характеризовать такое воздействие количественно. Поэтому для решения поставленной задачи был выбран технологический подход. Вначале проводили достаточно длительную (120 мин) низкотемпературную КЩ обработку в интервале температур 70...100 °C при тех же параметрах (кроме температуры), что и обычные одноступенчатые КЩ варки, выполняемые на одной лабораторной установке, затем — обработку для разрушения комплексов фенантролина с металлами древесины и отмывку фенантролина. Далее следовала варка в условиях, аналогичных низкотемпературной обработке, но при обычной для КЩ варки температуре 150 °C. Варки (табл. 2) проводили парами: контрольная, включающая промежуточную промывку (числитель), и с добавкой фенантролина на первой стадии (знаменатель). Эффективность действия фенантролина при низких температурах оценивали по разности значений числа Каппа (K) целлюлоз, полученных после доварки

Таблица 2

Эффективность действия I, 10-фенантролина
при низких температурах на последующую
кислородно-щелочную делигнификацию древесины

Номер варки	I стадия*		II стадия**			
	Добавка фенантролина	Температура, °С	Продолжительность, мин	Выход, % от абс. сухой древесины	Число Каппа (K)	Эффективность действия фенантролина (ΔK)
1	—	100	50	61.1	53.5	13
	+			...	40.8	
2	—	80	50	61.5	61.7	9
	+			62.3	53.0	
3	—	70	50	...	74.3	8
	+			...	66.3	
4	—	90	65	61.7	52.0	8
	+			59.4	44.2	
5	—	50	65	65.5	61.9	—
6	—	40	65	71.3	76.9	—
7	—	22	65	71.0	76.2	—

* Продолжительность I стадии 120 мин, остальные условия — см. примечание к табл. 1.

** Температура II стадии 150 °С; остальные условия те же, что на I стадии.

при отсутствии и наличии фенантролина на низкотемпературной стадии (ΔK). Специальной серией из шести пар одно- и двухстадийных варок (также с промежуточной обработкой древесного остатка) установлено, что расхождение чисел Каппа древесных остатков, связанное со степенью воспроизводимости результатов параллельных варок, колеблется от 0,1 до 3,5 при среднем значении 1,4. Для надежности выводов было решено достоверными считать только значения $\Delta K \geq 3,5$.

Специальными опытами подтверждена достаточность обработки между стадиями КЩ варки, принятой для разрушения комплексов металлов древесины с фенантролином и отмывки последнего (табл. 2, 3). Показано, что эта промежуточная обработка не влияет на скорость делигнификации, хотя включает в себя кипячение древесного остатка в воде и 12-часовую обработку его при pH 2.

Из табл. 2 можно видеть, что уже при температуре 70 °С наблюдается ускоряющее действие добавки фенантролина. Эта температура заметно ниже той, которая используется при традиционных способах делигнификации для хорошей пропитки щепы перед варкой. Полученные результаты позволяют количественно оценить характерную особенность КЩ варки древесины. Окислительное превращение лигнина древесины, способное влиять на скорость ее последующей делигнификации, начинается уже при температуре около 30 °С. Это хорошо видно по уменьшению числа Каппа древесного остатка при переходе температуры предварительной обработки (I стадия) от 40 к 50 °С ($\Delta K = 13$), тогда как при повышении температуры I стадии от 22 до 40 °С ΔK еще равна нулю (варки 5—7).

Эти данные позволяют предположить, что комплексы фенантролина с металлами переменной валентности, ответственные за ускорение фрагментации лигнина при КЩ варках с добавкой фенантролина, по-видимому, способны оказывать окисляющее действие на лигнин и при температуре ниже 70 °С. Однако вследствие незначительного содержания

этих металлов в древесине их действие недостаточно, чтобы проявиться в процессе последующей делигнификации, проводимой уже после разрушения комплексов при температуре, типичной для КЩ варки древесины.

Действие 1, 10-фенантролина на начальной стадии варки

Результаты, представленные выше, позволяют ожидать ускоряющее действие фенантролина на делигнификацию уже на ранней стадии КЩ варки. Однако гарантировать такой эффект нельзя, поскольку в наших экспериментах продолжительность действия низких температур была 120 мин, что значительно больше продолжительности начальной стадии при выбранных условиях КЩ варки. В случае добавки фенантролина за 120 мин получают полностью сваренную целлюлозу с числом Каппа 15,9 (см. табл. 1). Кроме того, при температуре около 100 °С возможно разрушение комплексов фенантролина с металлами переменной валентности, что может исключить их действие на делигнификацию. Для выяснения, с какого момента варки фенантролин начинает оказывать ускоряющее действие на делигнификацию, было проведено специальное исследование, включающее промежуточную обработку древесного остатка между стадиями для разрушения комплексов и отмывку фенантролина, аналогичную упомянутой в предыдущем разделе. Различие заключалось лишь в том, что вместо низкотемпературной стадии использовали нагрев автоклава в бане при температуре варки 150 °С, где он находился различные промежутки времени. Доварку проводили со свежим раствором, имеющим концентрацию щелочного агента, равную той, которую определяли в щелоче при прерывании варки. Длительность доварки составляла разность между общей продолжительностью варки (120 мин) и ее продолжительностью до прерывания. Эффективность действия фенантролина оценивали по разности чисел Каппа

Таблица 3

Эффективность 1, 10-фенантролина в зависимости от продолжительности его действия в процессе кислородно-щелочной варки

Номер варки	Начальная стадия*			Доварка**				
	Добавка фенантролина	Продолжительность, мин	pH щелоча	Концентрация Na ₂ CO ₃ , г/л	Продолжительность, мин	Выход, % от массы абс. сухой древесины	Число Каппа (K)	Эффективность действия фенантролина (ΔK)
8***	—	—	—	—	—	65,5	40,4	25
	+					61,6	15,9	
9	—	50	8,70	2,65	70	61,5	38,0	22
	+		8,40	2,65		59,1	16,2	
10	—	35	8,81	3,50	85	60,7	39,3	17
	+		8,72	3,50		58,8	22,7	
11	—	10	9,13	5,10	110	63,5	41,3	14
	+		...	5,10		60,4	27,5	
12	+	5	...	10,0	115	58,1	27,9	13

* См. примечание к табл. 1.

** Концентрация варочного раствора равна концентрации Na₂CO₃ в щелоче после начальной стадии; для варки 12 (с добавкой фенантролина) — 10 г/л; остальные условия те же, что в начальной стадии, но без добавки фенантролина.

*** Варки 8 проведены в одну стадию; продолжительность 120 мин; остальные условия те же, что в начальной стадии.

па целлюлозы, полученной в результате контрольной варки и варки с фенантролином в начальной стадии (ΔK).

Из табл. 3 видно, что максимальная эффективность ($\Delta K = 25$) добавки фенантролина достигается при его действии на протяжении всей варки (варка 8); фактически такая же ($\Delta K = 22$) сохраняется и при удалении его через 50 мин (варка 9). Через 35 мин варки активность фенантролина реализуется примерно на 68 %. Что касается начального участка варки (5 и 10 мин после опускания автоклава в нагретую баню), то более точные результаты получены при предварительной пропитке опилок варочным раствором комнатной температуры (варки 11, 12), при этом активность фенантролина реализуется на 52 % ($\Delta K = 13 \dots 14$).

На основе кинетической кривой изменения температуры внутри автоклава установлено, что через 5 мин после опускания автоклава в баню, нагретую до температуры варки (150 °С), его содержимое имело температуру 126 °С. Эти результаты согласуются с предыдущими и подтверждают определяющую роль начальной стадии в последующей делигнификации древесины, установленную нами ранее на основе изучения изменения функционального состава лигнина при КЩ варке [4, 9]. Однако эти же данные говорят о том, что половина общей эффективности фенантролина проявляется при температуре выше 126 °С.

Это может быть объяснено следующим образом. Вся активность фенантролина по окислительной фрагментации лигнина реализуется очень быстро при подъеме температуры на конечную. Однако вследствие того, что удаление лигнина из древесины в процессе варки любого типа по ряду известных причин носит кинетический характер, т. е. растянуто во времени, действие фенантролина проявляется не сразу, а уже на развитых стадиях делигнификации при варке на конечной температуре. Такое предположению противоречит целый ряд известных фактов. Прежде всего, установлено [6], что фронт КЩ варки движется в глубь делигнифицируемого материала постепенно, по мере окислительной фрагментации лигнина в наружных слоях. Это связано с высоким градиентом концентрации кислорода по толщине делигнифицируемого материала, вызванным его высокой реакционной способностью по отношению к лигнину в сочетании с низкой растворимостью кислорода в водных растворах. Указанный градиент, по-видимому, имеет место даже на микроуровне. Поэтому трудно предположить присутствие кислорода во всем объеме делигнифицируемого материала на самой ранней стадии варки. Однако ускоряющее действие фенантролина на КЩ делигнификацию реализуется только при наличии кислорода.

В то же время известно [7], что фенантролин активно ускоряет варку щепы нормальных размеров, осуществляемую при высоких температурах (140 ... 160 °С). Следовательно, гораздо вероятнее другое предположение, согласно которому ускоряющее действие фенантролина реализуется через его комплексы, способные (по крайней мере, частично) сохранять стабильность в условиях варки на конечной температуре. Не исключено, что между процессами образования и разрушения активных комплексов существует в данном случае динамическое равновесие. Чем выше температура и щелочность варочного раствора, тем больше оно смещено в сторону разрушения комплексов, и наоборот. В те моменты, когда фенантролин координируется с атомом (ионом) активного металла, соединенного и с фрагментом лигнина, он (точнее, его комплекс) реализует с участием кислорода свое действие, активирующее окислительную фрагментацию лигнина. Вероятно, чем тоньше будет делигнифицируемый материал, тем выше следует ожидать на ранней стадии варки степень реализации ускоряющего действия фенантролина от его общей эффективности.

Методическая часть

Варки выполняли* в стальных автоклавах вместимостью 130 мл, помещенных в глицириновую баню, совершающую возвратно-поступательное движение (74 в 1 мин) в горизонтальной плоскости. Кислород закачивали в автоклавы однократно перед варкой; фенантролин использовался в виде $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ марки «ч» (фирма «Хемапол», ЧССР) в количестве 0,5 % от массы абс. сухой древесины. Остальные условия варок приведены в таблицах.

Условия обработки опилок между ступенями варок (см. табл. 2, 3) для разрушения комплексов фенантролина и его отмывки следующие: по окончании первой ступени варки щелок от древесного остатка отделяли в горячем (90...95 °С) виде; остаток промывали 1 л горячей (90...95 °С) воды, кипятили в воде в течение 30 мин, выдерживали 12...14 ч в 0,012 н. HCl (pH 1,95), промывали свежим раствором HCl той же концентрации, кислоту отмывали водой сначала с температурой 20 °С, затем 90...95 °С.

Выводы

1. Добавка фенантролина в каталитических количествах значительно ускоряет делигнификацию древесины при обычной (140...160 °С) температуре КЩ варки.

2. Воздействие фенантролина на лигнин, приводящее к заметному ускорению последующей делигнификации при 150 °С, наблюдается уже при 70 °С.

3. Через 5 мин от момента помещения автоклава в баню, нагретую до температуры 150 °С (температура внутри автоклава 126 °С), реализуется 52 %, а через 50 мин (41 % общей продолжительности варки) — 88...100 % ускоряющего влияния фенантролина на делигнификацию при КЩ варке.

4. При обычной КЩ варке (без добавок) при температуре 50 °С лигнин древесины протерпевает изменения, отражающиеся на скорости последующей делигнификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гермер Э. И., Бутко Ю. Г. Исследование технологических особенностей одноступенчатой кислородно-содовой варки сосны // Межвуз. сб. науч. тр.— Л.: ЛТА, 1981.— Вып. 7.— С. 78—86. [2]. Гермер Э. И. Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 4. Влияние pH варочного процесса на кинетику делигнификации // Химия древесины.— 1992.— № 4—5.— С. 46—55. [3]. Гермер Э. И., Онохин С. А., Бутко Ю. Г. Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 2. Влияние основных факторов варки на эффективность действия *o*-фенантролина // Химия древесины.— 1982.— № 3.— С. 31—35. [4]. Гермер Э. И., Шагаев О. В. Экологически безопасный кислородно-щелочной способ варки: повышение прочностных свойств и выхода полуфабриката при сокращении расхода кислорода // Бум. пром-сть.— 1989.— № 2.— С. 8—9. [5]. Кислородно-щелочная делигнификация древесины / Л. О. Иоффе, Ю. С. Иванов, Ю. П. Воробьев и др. // Бум. пром-сть.— 1989.— Спец. выпуск.— С. 10—13. [6]. Неравномерность делигнификации древесины по толщине щепы при кислородно-щелочной варке / Л. О. Иоффе, П. И. Зеликман, Ю. С. Иванов // Химия древесины.— 1984.— № 6.— С. 49—53. [7]. Повышение качества целлюлозы при кислородно-щелочной варке / Ю. С. Иванов, Л. О. Иоффе, Ю. П. Воробьев и др. // Бум. пром-сть.— 1991.— № 12.— С. 8—9. [8]. Germer E. I., Oxygen-alkali delignification catalysis with 1,10-phenanthroline // 6-th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry.— Melbourne, 1991.— Vol. 2.— P. 143—149. [9]. Germer E. I., Shagaev O. V. Conversion of lignin in a process of real oxygen-alkali pulping // 5-th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry.— Raleigh, NC, USA. Poster session, 1989.— P.— 71—82.

Поступила 19 мая 1993 г.

* В эксперименте участвовала Н. А. Белякова.

УДК 676.088

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ МЕТИЛСЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НИЗКОСУЛЬФИДНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Г. Ф. ПРОКШИН, Ю. А. МУХИН, А. Ф. ТРОЯНСКАЯ,
Н. М. КОКРЯТСКАЯ

Архангельский лесотехнический институт
Институт экологических проблем Севера УрО РАН

Существенным недостатком сульфатного способа варки целлюлозы является загрязнение окружающей среды дурнопахнущими метилсернистыми соединениями (МС), такими как метилмеркаптан (ММ), диметилсульфид (ДМС) и диметилдисульфид (ДДС).

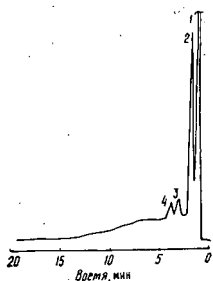
Добавки антрахинона и замена части сульфида натрия белого щелока на полисульфид позволяют снизить количество МС на 35...40% [3]. К аналогичным результатам приводит добавка сульфита натрия [1]. Исследования в этой области продолжаются [5].

Нами изучено влияние добавок элементарной серы в автоклав на образование МС при низкосульфидной сульфатной варке целлюлозы. Данный процесс можно рассматривать как модификацию полисульфидного способа варки. Сведения об изменении состава и количестве МС, образующихся в этом модифицированном процессе, отсутствуют.

При проведении опытных варок добавляли серу в виде кристаллического порошка ($S_{кр}$) и смесь (TS), состоящую из серы и поверхностно-активного вещества.

Навеску абс. сухой еловой щепы массой 30 г и влажностью 5,5% загружали в автоклавы вместимостью 0,3 л, на дно которых предварительно помещали навеску $S_{кр}$ или TS. Для варок использовали белый щелок с сульфидностью 25,50 и 12,75%. Щелок с пониженной сульфидностью готовили из исходного путем разбавления и добавки гидроксид натрия в целях компенсации содержания активной щелочи.

Эффективную щелочь (ЭФА) в белом и черном щелоках определяли титрованием кислотой до pH 9, сульфид натрия (СН) — азотнокислым серебром с потенциометрическим установлением точки эквивалентности [4]. Содержание МС в черном щелоке определяли методом газодсорбционной хроматографии с пламенно-фотометрическим детектиро-



Типичная хроматограмма компонентов черного щелока сульфатной варки: 1 — сероводород; 2 — метилмеркаптан; 3 — диметилсульфид; 4 — пик неидентифицированного вещества X