

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).

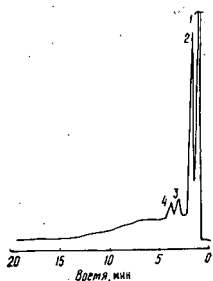
Добавки антрахинона и замена части сульфида натрия белого щелока на полисульфид позволяют снизить количество МС на 35...40 % [3]. К аналогичным результатам приводит добавка сульфита натрия [1]. Исследования в этой области продолжаются [5].

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 рН 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

ванием на хроматографе «Цвет-164» со стеклянной колонкой размером 3 м × 3 мм, заполненной полисорбом-1. Температура колонки (160 ± 5) °С, испарителя 200 °С [2]. Перед введением в испаритель хроматографа анализируемую пробу подкисляли 30 %-й H_3PO_4 .

На рисунке приведена хроматограмма черного щелока контрольной варки. Кроме пиков ММ, ДМС на хроматограмме выявлен пик неизвестного вещества X. Пик ДДС не обнаружен ни в одной из проб. Концентрацию МС определяли методом абсолютной калибровки. При доверительной вероятности 0,95 относительная погрешность метода в исследуемом диапазоне концентраций для ММ составляла ± 18 %, для диметилсульфида ± 7 %.

В табл. 1 приведены характеристики исходного и черного щелоков сульфатной варки с сульфидностью 25,50 % без добавок (строка 1) и низосульфидной сульфатной варки с компенсацией сульфидности добавкой серы (строки 2, 3) по одинаковому температурно-временному графику (120 мин подогрев до температуры 170 °С, 120 мин стоянка при 170 °С), при гидромодуле 6 и расходе активной щелочи 22 % от абс. сухой древесины (в ед. Na_2O).

Таблица 1

Содержание МС в черных щелоках сульфатной варки без добавки и низосульфидных варок с добавками серы в форме $S_{кр}$ и TS

Добавка		Исходный щелок		Черный щелок				
Вид	Массовая доля серы, % от абс. сухой древесины	ЭФА	СН	ЭФА	СН	ММ	ДМС	X
		г/л		г/л		мг/л		
—	—	36.60	9.35	18.60	6.18	98.80	7.11	7.60
1,7 % $S_{кр}$	1.7	36.60	4.67	14.35	5.65	78.00	7.11	2.07
5,0 % TS	1.7	36.60	4.67	14.72	5.90	69.85	12.08	Следы

В табл. 2 приведены характеристики исходного и черного щелоков низосульфидных сульфатных варок с добавкой серы при пониженном расходе активной щелочи (18 %), гидромодуле 5 и различной продол-

Таблица 2

Влияние продолжительности низосульфидных варок с добавками серы в форме TS и $S_{кр}$ на содержание МС в черных щелоках

Продолжительность выдержки при 170 °С, мин	Добавка		Исходный щелок		Черный щелок				
	Вид	Массовая доля серы, % от абс. сухой древесины	ЭФА	СН	ЭФА	СН	ММ	ДМС	X
			г/л		г/л		мг/л		
60	5,0 % TS	1.7	36.60	4.67	14.23	2.50	56.23	4.56	18.45
120		1.7	36.60	4.67	14.72	2.50	81.00	12.08	8.20
180		1.7	36.60	4.67	14.72	3.00	150.84	11.15	10.45
60	1,7 % $S_{кр}$	1.7	36.60	4.67	14.70	3.00	93.89	4.56	17.78
120		1.7	36.60	4.67	12.40	3.50	86.18	24.52	8.06
180		1.7	36.60	4.67	13.10	2.25	86.28	29.41	4.01

жительности выдержки автоклавов на температуре 170 °С. Снижение расхода активной щелочи до 18 % и соответствующее понижение гидромодуля произведено в целях поддержания начальных концентраций активных компонентов щелока в первой и второй сериях варок на одинаковом уровне.

Как видно из рисунка и табл. 1, 2, в черных щелоках как сульфатной, так и низкосульфидных варок не обнаружен пик ДДС, но всегда присутствует пик неидентифицированного вещества X.

Известно, что МС образуются в результате деметилирования лигнина гидросульфид-ионом. Низкая начальная концентрация СН в исходном щелоке (4,67 г/л) и его остаточная концентрация в черном щелоке после низкосульфидной варки с добавлением $S_{кр}$ и TS в течение 120 мин (5,65 и 5,90 г/л) показывают, что за весь период варки содержание активного реагента в процессе образования МС значительно ниже, чем при сульфатной варке с нормальной сульфидностью (см. табл. 1). Поэтому в черном щелоке после низкосульфидных варок с добавками серы содержание ММ оказалось на 20...30 % ниже, чем при сульфатной варке без добавок (78,00 и 69,85 мг/л против 98,80 мг/л), а X соединений более чем в 3,5 раза меньше. Содержание ДМС в щелоке оставалось на одном уровне при варке с добавкой $S_{кр}$ и возрастало до 12,08 мг/л при добавке TS.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают изменение содержания МС в черном щелоке низкосульфидных варок с добавками элементарной серы в форме TS и $S_{кр}$. Сопоставив результаты анализов щелоков после 120 мин варки (табл. 1, 2), можно оценить влияние расхода эффективной щелочи на содержание МС, так как начальная концентрация активных реагентов в щелоке была равной за счет изменения расхода и гидромодуля.

Щелок от варки с добавкой TS содержал максимальное количество X после 60 мин, ММ — после 180 мин, ДМС — после 120...180 мин. В щелоке от варки с добавкой $S_{кр}$ наблюдалось максимальное содержание ММ в начале варки, в последующем оно мало изменялось. Содержание X резко падало, а ДМС — возрастало. Так как заметных отклонений в остаточном содержании СН в черном щелоке при варках с добавками $S_{кр}$ и TS не обнаружено, то имеющиеся между ними различия в динамике образования МС следует отнести к влиянию поверхностно-активного вещества, входящего в состав TS.

Сравнивая результаты 120-минутной низкосульфидной варки с добавками $S_{кр}$, TS и расходом активной щелочи 18 % (табл. 2) с результатами таких же варок, но с расходом 22 % ЭФА (табл. 1), видим, что содержание ММ и ДМС в черном щелоке несколько ниже в случае варок с повышенным расходом реагентов и существенно (более чем в 4 раза) ниже содержания вещества X.

Обобщая результаты исследований, можно сделать вывод, что состав МС черного щелока сульфатной варки еловой щепы с нормальной сульфидностью не отличается от щелока низкосульфидной варки с компенсирующей сульфидность добавкой элементарной серы в автоклав. Содержания ММ, ДМС и неидентифицированного компонента в щелоке начальной стадии низкосульфидной варки с добавками серы в виде $S_{кр}$ или TS существенно различаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бобров А. И., Козловская З. Ф., Самсонов Н. В. Сульфатная варка целлюлозы из лиственной древесины с применением добавки сульфита натрия // Бум. пром-сть. — 1992. — № 2. — С. 9—11. [2]. Болотин Д. Б., Кокрятская Н. М., Файзулин В. Р. Определение серосодержащих соединений методом газовой хрома-

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