

окислительно-восстановительных превращениях полисахаридов, что уменьшает деструкцию последних. Проявление поверхностно-активных свойств предлагаемыми добавками может улучшать набухание клеточной стенки, делая более доступным подход реагентов для растворения лигнина.

Таким образом, показано, что использование лесохимической добавки Ашинского ЛХЗ, а также продуктов термоожижения сульфатного и гидролизного лигнинов позволяет сократить продолжительность процесса делигнификации и увеличить выход древесного остатка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гамидуллаев С. Н. Технология сульфатной целлюлозы из древесины березы с использованием лесохимических добавок: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.—С.-Петербург, 1993.—19 с. [2]. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.—М.: Экология, 1991.—320 с. [3]. Ожижение гидролизного лигнина методом суперкритического растворения в низших алифатических спиртах. Влияние строения спирта / Ф. Тегай, Е. М. Рыжков, А. В. Мишкина и др. // Химия древесины.—1989.—№ 4.—С. 81—85. [4]. Получение воздухоовлекающих добавок для бетона из сухоперегонных пироконденсатов / А. И. Киприанов, С. С. Сметанина, Е. В. Чупров, Н. Р. Колесов // Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов: Межвуз. сб. науч. тр.—Л.: ЛТА, 1981.—Вып. 7.—С. 11—15. [5]. Рихтер Н. Е., Леонович А. А., Гамидуллаев С. Н. Щелочная делигнификация с использованием лесохимических продуктов пиролиза древесины: Обзор. инф.—М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990.—40 с. [6]. Чудаков М. И. Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины // Химия древесины.—1981.—№ 6.—С. 3—18.

Поступила 1 марта 1994 г.

УДК 676.163.5.

**З. А. КОРЖИЦКАЯ, Л. В. ГОЛУБЕВА, М. А. КОРЖОВА**

Коржицкая Зоя Александровна родилась в 1938 г., окончила в 1961 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института леса КарНЦ РАН. Имеет 103 печатных труда в области исследования свойств низкокачественной древесины, коры и возможности их переработки в целлюлозно-бумажном производстве, а также влияния лесохозяйственных мероприятий на технологические свойства древесины.



Голубева Людмила Васильевна родилась в 1940 г., окончила в 1962 г. Ленинградскую лесотехническую академию, ведущий химик аналитической лаборатории Института леса КарНЦ РАН. Имеет 47 печатных трудов в области исследования свойств низкокачественной древесины, коры и возможности их переработки в целлюлозно-бумажном производстве, а также влияния экстрактивных веществ коры на процесс делигнификации.





Коржова Мария Андреевна родилась в 1945 г., окончила в 1968 г. Архангельский педагогический институт, главный химик аналитической лаборатории Института леса КарНЦ РАН. Имеет 26 печатных трудов в области исследования свойств тонкомерной древесины, коры.

## ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

Показана возможность получения сульфитной целлюлозы из тонкомерной березы для массовых видов бумаги для печати.

The possibility of obtaining sulphite birch pulp for producing consumer kinds of printing of paper has been revealed.

На северо-западе России имеются значительные ресурсы лиственной древесины. Только в Карелии ежегодно не используется 700... 800 тыс. м<sup>3</sup> березы и осины от рубок главного пользования и 200... 300 тыс. м<sup>3</sup> от рубок ухода. В то же время, сульфитное производство испытывает дефицит сырья. Проблема использования древесины березы в сульфитно-целлюлозном производстве не решена до сих пор из-за возникающих смоляных затруднений. Для небеленой целлюлозы она может быть решена за счет отделения мелкого волокна, что экономически невыгодно, но возникает вопрос с его утилизацией. Для беленой целлюлозы смоляные затруднения можно устранить путем использования дорогих и дефицитных ПАВ, замены молекулярного хлора на диоксид.

Известно [1], что щелочная обработка эффективно удаляет экстрактивные вещества из сульфитной целлюлозы. Омыление и превращение части «смолы» в растворимые мыла способствует дальнейшему удалению их при промывке массы. Они являются натуральными ПАВ и помогают удалять нерастворимые «смолы» путем неравновесных процессов эмульгирования и солюбилизации. Добавка пероксида водорода на

Таблица 1

### Химический состав тонкомерной древесины березы (% от абс. сухой навески)

Показатели	Значения показателей для свежесрубленной древесины
Вещества, экстрагируемые спиртобензолом	2,56
Лигнин	20,20
Полисахариды по РВ	75,54
Моносахариды (в пересчете на полисахариды):	
галактоза	1,05
глюкоза	45,42
манноза	3,49
арабиноза	1,83
ксилоза	23,85
Сумма моносахаридов	75,64

стадии щелочения способствует повышению белизны целлюлозы без уменьшения ее вязкости, несколько снижая содержание смолы в целлюлозе, а также цветность и токсичность сточных вод [4]. В Канаде два завода выпускают сульфитную целлюлозу, отбеленную пероксидом водорода без хлора или хлорсодержащих до белизны 83 % ИСО [3].

Исследована возможность получения из тонкомерной древесины березы от рубок ухода сульфитной целлюлозы, с невысоким содержанием смол и жиров и белизной, достаточной для выпуска массовых видов бумаги (типа газетной), без применения хлорсодержащих реагентов.

Тонкомерная древесина березы (возраст 35 лет) заготовлена на юге Карелии. Ее характеристика представлена в табл. 1.

Полученная из этой древесины щепка была разделена на две части: одна часть была подсушена и выдержана в течение 3 месяцев (выдержанная), другая — сразу использована для варки (свежесрубленная).

Подбор оптимальных условий варок не проводили, а использовали график, применяемый на Кондопожском ЦБК, с учетом возможной переработки тонкомерной древесины березы на этом комбинате.

Варки проводили в автоклавах вместимостью 400 мл на глицериновой бане по следующему режиму: подъем температуры до 120 °С — 120 мин; пропитка при 120 °С — 70 мин; подъем температуры до 155 °С — 80 мин; продолжительность варки на конечной температуре — 20...40 мин. Модуль варки 1 : 5. Кислота на смешанном натриево-кальциевом основании содержала 1,75 % связанного SO<sub>2</sub>, 5,5...5,8 % всего SO<sub>2</sub>.

Результаты варок представлены в табл. 2. Целлюлоза после варки имела повышенные выход (56,1...56,6 %) и показатели механической прочности. Разрывная длина колебалась от 9,3 до 9,4 км, сопротивление продавливанию — от 390 до 420 кПа, раздиранию — от 530 до 785 мН. Целлюлоза из свежесрубленной древесины (варка № 8) имела белизну ниже (41,6 %) и содержание экстрагируемых спиртобензолом веществ выше (2,04 %), чем целлюлоза из выдержанной древесины (варка № 9), т. к. выдержка древесины благоприятно сказалась не только на снижении содержания смолы, но и на повышении белизны целлюлозы.

Для снижения содержания смолы, которая является лимитирующим фактором при переработке лиственной древесины, целлюлозу подвергали обработке щелочью и пероксидом водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) при повышен-

Таблица 2

Характеристика небеленой целлюлозы из тонкомерной древесины березы

Показатели	Значения показателей для целлюлозы из древесины	
	свежесрубленной	выдержанной
Время варки на конечной температуре, мин	40	20
Выход, % от абс. сухой древесины	56,6	56,1
Степень делигнификации, ед. Каппа	28,2	40,3
Вещества, экстрагируемые спиртобензолом, %	2,04	1,48
Белизна, %	41,6	64,0
Механические показатели целлюлозы (степень помола 60° ШР, масса 75 г/м <sup>2</sup> ):		
а) объемная масса, г/см <sup>3</sup>	0,787	0,718
б) разрывная длина, м	9315	9390
в) удлинение, мм	2,60	2,05
г) сопротивление:		
излому, ч. д. п.	2400	1965
продавливанию, кПа	420	390
раздиранию, мН	785	530

ной температуре. Условия обработки были выбраны ранее для сульфитной целлюлозы из сосны [2]. После обработки щелочью массу отжимали, промывали водой, а затем добавляли  $H_2O_2$ , массу снова отжимали, разбавляли водой и проводили кислотку раствором  $SO_2$ .

Следует отметить, что обработка целлюлозы с расходом реагентов 1,0...1,2 % снижает содержание смолы на 29 %, но практически не повышает белизну (табл. 3). Увеличение расхода реагентов до 2 % способствует повышению белизны на 10 %, что вызвано снижением содержания лигнина почти в 2 раза. Обработка целлюлозы из выдержанной древесины (варка № 9) дала более благоприятные результаты по содержанию смолы и белизне. Целлюлоза из свежесрубленной древесины (варка № 8) имела более низкие показатели.

Механические показатели целлюлозы сохранились на довольно высоком уровне, уменьшились разрывная длина и сопротивление излому.

Таблица 3

## Характеристика целлюлозы после обработки

Показатели	Значение показателей для целлюлозы из древесины		
	свежесрубленной	выдержанной	
		Образец 1	Образец 2
Расход химикатов, %:			
NaOH	2,0	1,0	2,0
$H_2O_2$	2,0	1,2	2,0
Выход:			
% от исх. массы	94,0	95,4	91,4
% от абс. сухой древесины	53,2	53,5	51,2
Степень делигнификации, ед. Каппа	16,0	29,2	21,0
Белизна, %	50,8	65,3	74,4
Вещества, экстрагируемые спиртобензолом, %	1,57	1,05	1,02
Процент снижения содержания смолы при обработке	23,40	29,05	31,08
Механические показатели целлюлозы (степень помола 60 °ШР, масса 75 г/м <sup>2</sup> ):			
а) объемная масса, г/см <sup>3</sup>	0,746	0,717	0,735
б) разрывная длина, м	8420	9820	8870
в) удлинение, мм	2,82	2,22	2,31
г) сопротивление:			
излому, ч. д. а.	2220	1710	1530
продавливанию, кПа	435	425	430
раздиранию, мН	730	585	585

Таблица 4

## Изменение углеводного состава целлюлозы от варки № 9 в процессе обработки (% от абс. сухой навески)

Показатели	Значения показателей для целлюлозы		
	необработанной	обработанной по варианту	
		I	II
Полисахариды по РВ	95,35	97,39	98,87
Моносахариды (в пересчете на полисахариды):			
галактоза	—	—	—
глюкоза	71,60	76,24	82,41
манноза	4,05	4,17	3,98
ксилоза	18,21	16,14	11,11
Сумма моносахаридов	93,59	96,55	97,50

Определение изменения углеводного состава целлюлозы в процессе обработки (табл. 4) показало, что она способствовала растворению ксилана и довольно резкому снижению его содержания.

Преимуществом данного метода получения целлюлозы является отсутствие хлорорганических соединений в сточных водах, т. е. он является экологически более приемлемым, чем традиционная отбелка с использованием соединений хлора. Нами проведены опыты по использованию отработанных варочных растворов. Сточные воды, особенно после щелочения, содержат щелочь, смолу, лигнин. Сброс их нецелесообразен не только из-за их загрязненности, но и из-за потерь щелочи. Сточную воду после щелочения насыщали  $SO_2$ , вводили недостающую щелочь и использовали для варки древесины. Варка прошла без затруднений. Полученная целлюлоза не уступала контрольной по белизне, но содержала больше смолы. Экономия щелочи составила 35...40 %.

Таким образом, показана возможность получения из тонкомерной выдержанной древесины березы путем сульфитной варки и обессмоливания щелочью и пероксидом водорода целлюлозы, пригодной для массовых видов бумаги для печати (типа газетной), с минимальным сбросом загрязненных сточных вод и регенерацией щелочи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Иванов М. А. и др. Смолистые вещества древесины и целлюлозы.— М.: Лесн. пром-сть, 1968.— 349 с. [2]. Коржицкая З. А., Голубева Л. В., Коржова М. А. Получение небеленой сульфитной целлюлозы из древесины сосны // Лесн. журн.— 1993.— № 2—3.— С. 83—86.— (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Mason I. P. Sulphite mills capitalize on demand for chlorine free pulp // Pulp. a. paper J.— 1990.— N 6.— P. 27. [4]. Teodoresku G. et al. Bleaching and deresination of sulphite pulp // Pulp. a. paper Canada.— 1991.— Vol. 92, N 9.— P. 209—216.

Поступила 8 апреля 1994 г.

УДК 671.1.023.1 : 546.214

**Н. Н. КАЛИНИН, Э. И. ФЕДОРОВА, П. В. ОСИПОВ, Т. А. МЕРКУЛОВА**

Калинин Николай Николаевич родился в 1937 г., окончил в 1960 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет 86 научных трудов в области инженерного оформления процессов химической переработки целлюлозы.



Федорова Эльвира Ильинична родилась в 1940 г., окончила в 1963 г. Коми государственный педагогический институт, кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой целлюлозно-бумажного производства и общей химии Сыктывкарского филиала С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет 30 печатных трудов в области химии древесины.

