

[15]. Rozmarin Gh., Cazacu G., Macoveanu M. Caracterizarea fizico-chimicala unor celolignine modificate // Rev. padur. Ind lemn. Celul. si hirtie.— 1983.— 32, N 4.— P. 172—175. [16]. Schwabe K. Polarographie und chemische Konstitutivorganischer Verbindungen.— Akademie-Verlag, Berlin, 1957.— 447 S.

Поступила 16 ноября 1990 г.

УДК 676.164.8.022.6

## ВЛИЯНИЕ pH НА КИНЕТИКУ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ ПРИ КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКЕ ДРЕВЕСИНЫ

Э. И. ГЕРМЕР

ВНПОбумпром

В отличие от традиционных щелочных варок (сульфатная, натронная и др.), на всем протяжении которых сохраняются высокие значения pH (11...14), кислородно-щелочная (КЩ) варка может быть успешно проведена с варочными растворами при более низких pH, изменяющихся в довольно широких пределах, от щелочной области до нейтральной [9, 11, 13, 15]. При значениях pH, близких к нейтральным, идет и большая часть варки с понижающейся щелочностью [1]. От pH среды, в которой проходит КЩ варка, в значительной степени зависят развитие и пути окислительной фрагментации лигнина и полисахаридов. Это, в свою очередь, обуславливает скорость и селективность варочного процесса, а также качество и выход получаемого полуфабриката.

Данные о влиянии pH на ход КЩ варки, встречающиеся в литературе, недостаточны и зачастую трудно сопоставимы, что и явилось основанием для выполнения настоящего исследования.

Варки\* проводили в батарее из трех качающихся стальных автоклавов вместимостью 860 мл; материал — осиновая стружка толщиной 0,4...0,6 мм; температура варок 150 и 160 °С; степень заполнения автоклава 60 %; подача кислорода — однократная (перед варкой) до давления 1,96 МПа. Для достижения требуемых значений pH в качестве варочных растворов использовали буферные системы на основе тетрабората натрия при сохранении одинаковой концентрации (10 г/л) активного NaOH. В процессе варки отклонение значений pH составляло  $\pm 0,1...0,2$  от заданной (7,0; 8,5; 10,0), что обуславливалось высоким гидромодулем, равным 100.

Кинетические кривые снимали по окончании начального периода варки, соответствующего при выбранном режиме конечной температуре. Это связано с тем, что значительная окислительная фрагментация лигнина, происходящая в твердой фазе уже в начале варки, почти не влияет на скорость делигнификации в данный период. Реализацию этих глубоких превращений лигнина можно наблюдать в основном по окончании начальной стадии [10]. В начальный период варки фактически отсутствует растворение труднодоступных длинноцепных молекул полисахаридов, в то время как легко гидролизуемая часть гемицеллюлозы достаточно активно растворяется с самого начала варки.

Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых делигнификации и растворения полисахаридов достаточно точно могут быть изображены в виде прямых (в ряде случаев со вторым линейным участком на конечной стадии варки). Это позволяет рассчитывать эффективную энергию активации ( $E_d$ ) и другие кинетические характеристики, используя кинетическое уравнение для реакций первого порядка по субстрату [15].

Как видно из графиков (рис. 1), построенных в координатах «содержание лигнина в древесном остатке  $L$  — продолжительность варки

\* В выполнении экспериментальной части работы участвовала В. А. Иванова.

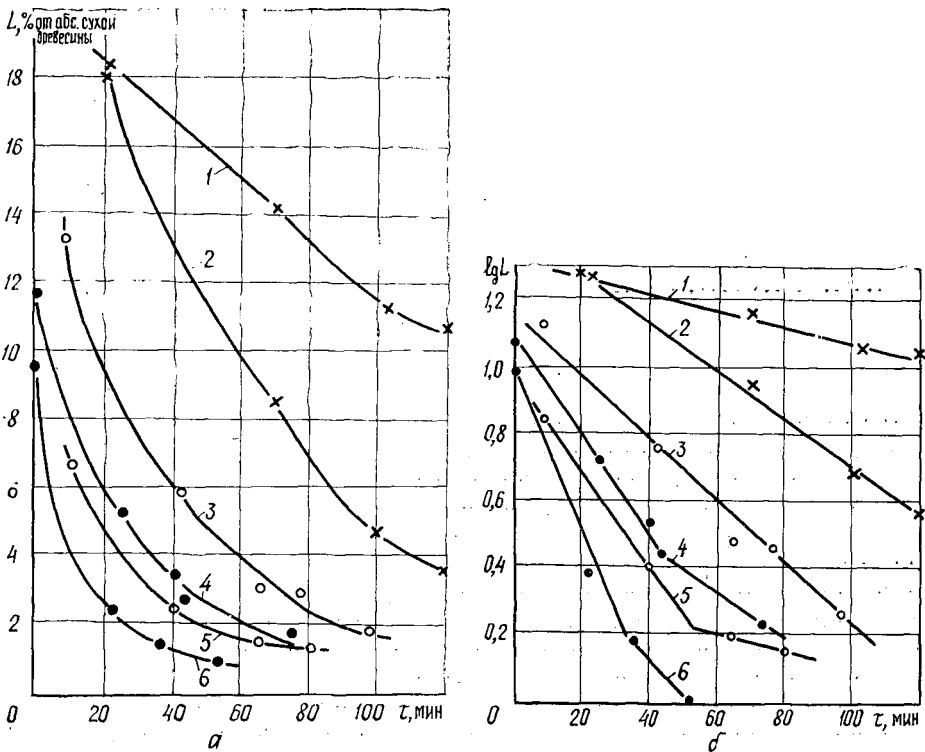


Рис. 1. Кинетические кривые кислородной делигнификации (а) и их полулогарифмические анаморфозы (б) при различных значениях рН: 1, 2 — рН 7,0; 3, 5 — рН 8,5; 4, 6 — рН 10,0 и температуре варок: 1, 3, 4 — 150 °С; 2, 5, 6 — 160 °С

на конечной температуре  $\tau$ , даже при рН 7, когда фактически не реализуется гидролитическое расщепление доминирующих в лигнине простых эфирных связей, а его фенольные группы практически не ионизированы [8], делигнификация идет, хотя и относительно медленно (константа скорости  $k_d$  при температуре варки 150 °С равна  $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ), при высоком значении эффективной энергии активации ( $163 \text{ кДж/моль}^{-1}$ ) и аномально высоком значении предэкспоненциального множителя  $k_0$  ( $8 \cdot 10^{17} \text{ мин}^{-1}$ ).

Значительное влияние на ускорение делигнификации при рН 7,0 оказывает температура варки. Температурный коэффициент  $k_{160^\circ}/k_{150^\circ}$  при этом составляет 2,9, что выше температурного коэффициента традиционных способов делигнификации, равного  $\sim 2,0$ , и в 1,8 раза больше, чем при рН 8,5 и 10,0. Необходимо также отметить, что увеличение рН (рис. 2) вызывает пропорциональный рост  $k_d$ . Прямые, характеризующие эти зависимости, можно описать следующими простыми уравнениями:

$$k_{160^\circ}^I = (12,65 \text{ рН} - 73,05) \cdot 10^{-3};$$

$$k_{150^\circ}^I = (9,67 \text{ рН} - 61,87) \cdot 10^{-3};$$

$$k_{160^\circ}^{II} = (11,73 \text{ рН} - 91,63) \cdot 10^{-3}.$$

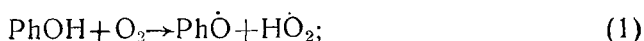
Кинетические характеристики, полученные при кислородных варках с различными значениями рН, приведены в таблице...

рН	$k_d \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}, \text{ при температуре варки, } ^\circ\text{C}$				$k_{160^\circ}/k_{150^\circ}$	$E_d, \text{ кДж/моль}$	$k_0, \text{ мин}^{-1}$
	150		160				
	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$			
7,0	5,8	—	16,7	—	2,9	163	$8 \cdot 10^{17}$
8,5	21,0	—	33,4	8,1	1,6	71	$12 \cdot 10^6$
10,0	34,3	15,3	54,8	25,7	1,6(1,7)	73(80)	$36 \cdot 10^6$ ( $115 \cdot 10^6$ )

Примечание. 1.  $k_2$  — значение константы скорости для конечного участка варки там, где он есть (см. рис. 1, б);  $k_1$  — для остальных.  
2. В скобках — показатель для участка замедленной делигнификации

Из таблицы видно, что особенно велика роль рН при варке с низкой щелочностью (рН 7,0...8,5) и при температуре 150 °С и ниже. Повышение рН от 7,0 до 8,5 приводит не только к значительному увеличению  $k_d$  (ускорению процесса делигнификации), но и к более существенному, чем для традиционных способов делигнификации [4], снижению  $E_d$  от 163 до 71...75 кДж/моль. Это позволяет предположить, что в данном диапазоне значений рН произошло изменение механизма процесса КЩ делигнификации. Дальнейший рост рН (от 8,5 до 10,0) практически не изменяет  $E_d$ . Близость значений  $k_d$  для варок при 160 °С, рН 7,0 и 150 °С, рН 8,5, а также при 160 °С, рН 8,5 и 150 °С, рН 10,0 показывает, что для КЩ делигнификации, по крайней мере в условиях данного исследования, выполняется принцип суперпозиции для рН и температуры.

Химия окисгенирования фенолов, основные положения которой справедливы и для окисгенирования лигнина [2, 12], допускает две неравнозначные реакции начальной стадии процесса [3, 6]:



Они реализуются с последующим образованием пероксидных (а затем и диоксетановых, эпоксидных, хинолидных) интермедиатов при превращении фенольных структур макромолекулы лигнина [2, 12] и дальнейшей их фрагментацией в более низкомолекулярные окисленные продукты. Энергии активации реакций (1) и (2) заметно различаются. Если реакция (1) для фенолов имеет  $E = 146$  кДж/моль [6], то энергия активации реакции (2) заметно ниже, так как отсутствуют затраты энергии на поляризацию ОН-связи. Применительно к лигнину эта разница будет еще больше из-за участия фенольных групп в образовании водородных связей.

В процессе варки при рН 7,0 весьма невелико число структур с ионизированными фенольными гидроксилами, поскольку ионизация последних достаточно активно происходит только в щелочной среде, а при рН 5,0...6,0 уже практически полностью отсутствует, следовательно, делигнификация, вероятнее всего, лимитируется реакцией (1), что подтверждается значением  $E_d$ , полученным нами для варок при рН 7,0.

При рН от 7,0 до 8,5 и выше существенно увеличивается в лигнине содержание фенольных структур с ионизированным фенольным гидроксидом, а начальной реакцией, определяющей окислительную фрагментацию лигнина в древесном матриксе, вероятнее всего, становится реакция (2). Косвенным подтверждением правильности этого предположения может служить сохранение фактически неизменной величины эффективной энергии активации (около 70 кДж/моль), с ростом рН от 8,5 до 10,0.

Увеличение константы скорости делигнификации пропорционально рН (рис. 2) подтверждает точку зрения, основанную на данных о строении лигнина и ряде его свойств. Фенольные группы различных структурных элементов макромолекулы лигнина ионизируются в широком диапазоне значений рН, в зависимости от вида и числа заместителей в ароматическом ядре, строения боковой цепи, характера связи фенольных групп с функциональными группами соседних структур и т. д.

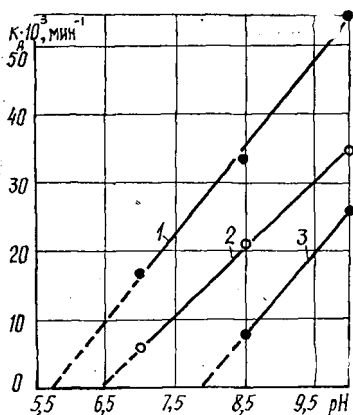


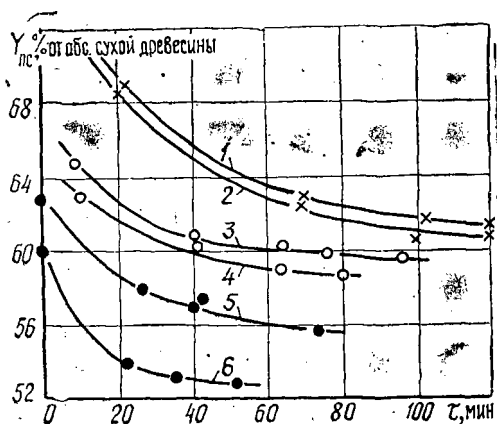
Рис. 2. Изменение константы скорости кислородной делигнификации в зависимости от рН варочного процесса при температурах 160 (кривые 1, 3) и 150 °C (кривая 2) на интенсивной (кривые 1, 2) и замедленной (кривая 3) стадиях

Доказательством того, что реакциями, лимитирующими КЩ делигнификацию, являются именно реакции (1) и (2) или только (2), иллюстрирующие инициирование процесса радикально-цепного окисления лигнина, являются значения энергий активации реакций продолжения цепи при окислении различных субстратов (17...50 кДж/моль) и рекомбинации радикалов (0...8,5 кДж/моль) [7], составляющих остальную часть схемы цепных радикальных превращений лигнина [2]. Полученные нами результаты (см. таблицу) выше, чем приведенные в литературных источниках.

Нельзя исключать вероятность лимитирования делигнификации при КЩ варке диффузией ввиду сложности морфологической структуры древесины, а также плохой растворимости кислорода в водных растворах и высокого градиента его концентрации по толщине делигнифицируемого материала, возможности сорбции различных продуктов на поверхности матрикса и лигнина, препятствующей контакту с кислородом и т. д. Однако из видов диффузии, имеющих место в варочных процессах, только энергия активации межглобулярной диффузии лигнина (71...92 кДж/моль) [14] близка по величине к полученной нами при варках с рН 8,5 и 10,0. Согласно [7] гетерогенное окисгенирование лигнина в щелочной среде имеет  $E = 54$  кДж/моль. Это вызывает сомнение в лимитирующей роли диффузии данного вида, но то, что она осложняет диффузионные процессы при окисгенировании лигнина в составе древесного матрикса, несколько повышая  $E_d$ , по-видимому, необходимо учитывать.

На рис. 3 приведены кинетические кривые растворения полисахаридной части древесины в процессе тех же варок, для которых изучалась кинетика делигнификации (см. рис. 1, а). Полулогарифмические анаморфозы этих кривых, в отличие от анаморфоз кинетических кривых делигнификации (см. рис. 1, б), почти во всех случаях показали наличие двух линейных участков. Вероятно, это связано с удалением низкомолекулярных гемицеллюлоз преимущественно в первой половине варок, после чего деструкция и растворение полисахаридов древесного остатка заметно замедляется. Причем, в отличие от традиционных

Рис. 3. Кинетические кривые растворения полисахаридов в процессе кислородной варки при различных значениях рН: 1, 2 — рН 7,0; 3, 4 — рН 8,5; 5, 6 — рН 10,0 и температуре варок: 1, 3, 4 — 150 °С; 2, 5, 6 — 160 °С



варок, значительного усиления деструкции полисахаридов не наблюдается даже на заключительной стадии, соответствующей получению целлюлозы с числом Каппа 9... 12.

Ввиду того, что количество растворенных полисахаридов в древесном остатке  $Y_{пс}$  оценивали приближенно — по разности между растворенным древесинным веществом и лигнином, то и полученные кинетические характеристики (применительно к полисахаридам) и селективности варок носят приближенный характер, но их анализ представляет заметный интерес.

При рН 7 на сопоставляемых участках варок при температуре 150 и 160 °С (число Каппа соответственно 106... 88 и 101... 58) константы скорости растворения полисахаридов  $k_{пс}$ , несмотря на существенную разницу в температуре варок, составляют около  $2 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>, а эффективная энергия активации этого процесса — примерно 230 кДж/моль, что указывает на стабильность полисахаридов.

Однако, если при 150 °С низкая скорость растворения полисахаридов сочетается с низкой скоростью делигнификации ( $k_{д}/k_{пс} = 3,1$ ), то при 160 °С это соотношение уже составляет 8,8. С увеличением рН при обеих исследованных температурах для основной части варок  $k_{пс}$  растет до  $(3... 7) \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>, а для другой части — от  $(0,4... 0,7) \times 10^{-3}$  до  $(0,6... 1,0) \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>. При этом соотношение  $k_{д}/k_{пс}$  для варок с рН 8,5 и 10,0 равно 7... 10.

С повышением рН варки до 8,5 и 10,0 эффективная энергия активации процесса растворения полисахаридов ( $E_{пс}$ ) снижается соответственно до 180 и 130 кДж/моль.

Анализ энергий активации процессов делигнификации и растворения полисахаридов КЩ варки показывает, что  $E_{пс}$  превосходит  $E_{д}$  в 1,4—2,6 раза (вышняя граница интервала достигается при рН 8,5), тогда как для сульфатной и натронной варок они близки [5]. Это обусловлено значительно более легкой окисляемостью лигнина, по сравнению с полисахаридами, тогда как для гидролитических реакций, доминирующих при традиционных варках, различия существенны. По нашему мнению, отмеченное является одной из основных причин значительно более высокой селективности КЩ варок.

Только во второй половине варки при рН 10  $E_{пс}$  уменьшается до 80 кДж/моль, становясь фактически равной  $E_{д}$ , что согласуется с наибольшей деструкцией полисахаридов в данном случае. Более высоким значениям  $E_{пс}$  соответствуют более высокие температурные коэффициенты растворения полисахаридов, снижающиеся от 4,4 и 3,3 при рН 7,0 и 8,5 до 1,6 при рН 10,0.

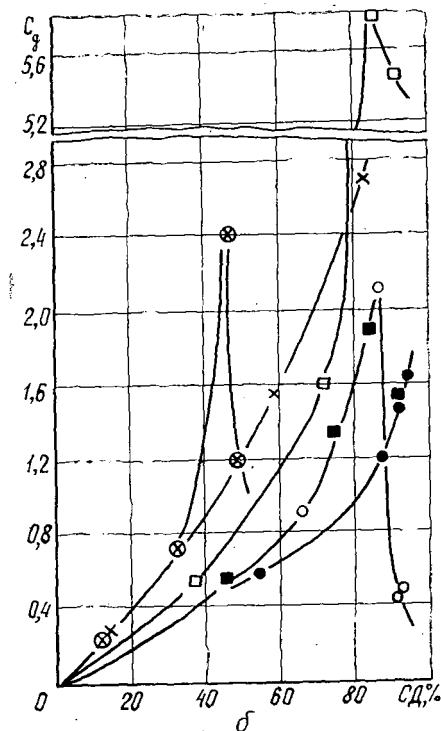
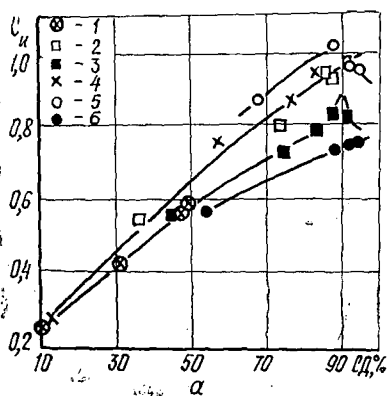


Рис. 4. Интегральная  $C_i$  (а) и дифференциальная  $C_d$  (б) селективности в процессе кислородных варок при различных значениях рН и температурах: 1 — рН 7,0 и 150 °С; 2 — рН 8,5 и 150 °С; 3 — рН 10,0 и 150 °С; 4 — рН 7,0 и 160 °С; 5 — рН 8,5 и 160 °С; 6 — рН 10,0 и 160 °С

На рис. 4, а представлено изменение интегральной (общей) селективности  $C_i$  варки по мере углубления делигнификации, характеризуемой массой растворенного лигнина, приходящейся на единицу массы растворенных полисахаридов к данному моменту варки ( $L_0 - L_i / C_0 - C_i$ ). Из рис. 4, а видно, что при достижении степени делигнификации (СД) 80...90 % наибольшую интегральную селективность обеспечивает варка при рН 8,5 и температуре 160 °С. Это, вероятно, связано с благоприятным сочетанием ее небольшой продолжительности (см. рис. 1, а) с относительно невысоким рН. Незначительно меньшую или практически одинаковую интегральную селективность имеют варки при рН 8,5 и 150 °С, а также при рН 7,0 и 160 °С, что указывает на соблюдение принципа суперпозиции для рН и температуры.

Интегральная селективность не позволяет, однако, наблюдать изменение избирательности на отдельных участках варки. Этот важный показатель можно охарактеризовать с помощью дифференциальной селективности  $C_d$ , представляющей собой массу растворившегося лигнина на единицу массы растворенных углеводов на конкретном участке варки ( $L_i - L_{i+1} / C_i - C_{i+1}$ , где  $L_i$ ,  $C_i$  и  $L_{i+1}$ ,  $C_{i+1}$  — содержание лигнина и углеводов в древесном остатке соответственно в начале и конце рассматриваемого участка варки).

Из рис. 4, б видно, что на ранней стадии варки (до степени делигнификации 30...40 %) наибольшая дифференциальная селективность достигается при рН 7,0 и 150 °С, после этого происходит падение селективности, тогда как для остальных варок сохраняется тенденция

к повышению  $S_d$  по мере углубления варки. Это говорит о том, что при варках, выполняемых в среде, близкой к нейтральной, и относительно низких температурах, по-видимому, нецелесообразно получать глубоко проваренную целлюлозу.

Для варок при pH 8,5 наиболее высокая селективность наблюдается на стадии, соответствующей степени делигнификации около 85 %. Причем для меньшей из использованных температур она заметно выше. Дальнейший процесс для варок с pH 8,5 и 10,0 приводит к снижению селективности. Это согласуется с многочисленными данными, по которым получение лиственной КЩ целлюлозы с числом Каппа ниже 20...25 (степень делигнификации около 85 %) обычно сопровождается снижением выхода и прочностных показателей целлюлозы.

### Выводы

1. Делигнификация и растворение полисахаридов на стадии развитой КЩ варки подчиняются кинетическим закономерностям реакций первого порядка по субстрату.

2. Лимитирующими делигнификацию при КЩ варке, вероятнее всего, являются преимущественно реакции, приводящие к образованию фенокси-радикалов в составе макромолекулы лигнина.

3. При возрастании pH КЩ варок от 7,0 до 8,5 происходит смена реакции, лимитирующей делигнификацию; при дальнейшем повышении pH до 10,0 этого не наблюдается.

4. Для КЩ варок, проводимых при постоянном pH 7...10, наблюдается прямая зависимость изменения константы скорости делигнификации от pH, а для делигнификации выполняется принцип суперпозиции между pH и температурой варочного процесса.

5. Кислородная варка целлюлозы успешно реализуется даже в нейтральной среде, поддерживаемой на протяжении всей варки.

6. Высокая селективность КЩ варок (в отличие от традиционных) обусловлена заметным превышением эффективной энергии активации растворения полисахаридов над этим же кинетическим показателем процесса делигнификации. Отношение значений констант скорости делигнификации и растворения полисахаридов для исследованных значений pH и температуры варки составляет 7...10. Исключением является варка при pH 7,0 и 150 °C, где этот показатель около трех.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гермер Э. И., Бутко Ю. Г. Исследование технологических особенностей одноступенчатой кислородно-содовой варки осины // Межвуз. сб. науч. тр.—Л.: ЛТА, 1981.—Вып. 7.—С. 78—86. [2]. Дейнеко И. П. Химические превращения лигнина при делигнификации древесины кислородом: Дис. ... докт. хим. наук.—Л., 1990.—438 с. [3]. Исследование реакции окисления фенола кислородом в водно-щелочной среде / А. В. Рагимов и др. // Кинетика и катализ.—1985.—Т. 26, вып. 1.—С. 37—41. [4]. Лендъел П., Морваи Ш. Химия и технология целлюлозного производства // Пер. с нем.—М.: Лесн. пром-сть, 1978.—544 с. [5]. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы.—2-е изд., перераб.—М.: Гослесбумиздат, 1990.—Т. 2.—600 с. [6]. Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность.—М.: Наука, 1988.—247 с. [7]. Шадынская О. В. Кинетика и механизм начальных стадий окисления лигнина в щелочных растворах: Дис. ... канд. хим. наук.—Братск, 1986.—192 с. [8]. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина.—М.: Наука, 1976.—368 с. [9]. Abrahamsson K., Samuelson O. Oxygen-alkali cooking of carbon dioxide at different concentrations of active alkali // Svensk papperstiding.—1975.—Vol. 78, N 11.—P. 417—421. [10]. Germer E. I. Shagaev O. V. Conversion of lignin in a process of real oxygen-alkali pulping // In: 5-th Intern. Symp. of Wood and Pulping Chemistry.—Raleigh, NC, USA. Poster sessions, 1989.—P. 71—82. [11]. Germer E. I. The effect of pH on oxygen-alkaline delignification catalysis by 1,10-phenanthroline // Тез. докл. 5-й междунар. конф. «Cellucon'90».—Bratislava, 1990.—P. 118—119. [12]. Gierer I. Mechanisms of

bleaching with oxygen containing species. Keynot adress // In: 4-th Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry.—Paris, 1987.—Vol. 1—P. 279—288. [13]. Landucci L., Sanyer N. Influence of metal and iodide ions in oxygen pulping of loblolly pine // Tappi.—1974.—Vol. 57, N 10.—P. 97—100. [14]. Molecular dynamics and polychronic kinetics of wood delignification / A. I. Michaylov, L. P. Belkova, V. S. Gromov, V. I. Goldanskii // In 2-th Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry.—1987.—P. 518. [15]. Sarkanen K. V., Johnson L. N. Use of oxygen in pulping // Chemical Engineer in Pulp and Paper Technology. AIChE Symposium Series.—1976.—Vol. 72, N 157.—P. 50—55.

---

Поступила 14 февраля 1991 г.



## ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

УДК 658. 155 : 630\*378.3

## АРЕНДА НА ЛЕСОСПЛАВНОМ РЕЙДЕ

Е. С. РОМАНОВ

Архангельский лесотехнический институт

Привлекательность арендных отношений для трудовых коллективов заключается в обретении большей самостоятельности в вопросах номенклатуры и объемов производства, оплаты труда, развития социальной сферы и т. д. Управленческие структуры (министерства, объединения, предприятия), освобождаясь от некоторых функций, в то же время видят в аренде угрозу своему существованию, особенно если трудовой коллектив сразу нацеливается на выкуп арендованного имущества. С этими противоречиями надо считаться. Передача в аренду должна быть выгодна и арендатору, и арендодателю.

Одним из требований арендодателя должно быть условие договора, что арендатор не уменьшит годовых объемов выпуска продукции по сравнению с теми, которые были до перехода на аренду. Это нужно для государства, для народа. Одновременно это условие не позволяет арендатору повышать среднюю оплату труда за счет простого сокращения численности работников, при котором объем производства снижается, но в меньшей степени, чем численность. Снижение объемов по объективным причинам должно быть четко зафиксировано в договоре аренды, что требует от арендодателя (и арендатора тоже) умения надежно прогнозировать ситуацию.

Из таких предпосылок исходили сотрудники кафедры экономики отраслей АЛТИ при изучении особенностей аренды на лесосплаве. Объектами исследований были Бобровский рейд и Маймаксанский лесной порт ПО Двинослав. В данной статье мы рассматриваем только первое предприятие.

Основная деятельность Бобровского рейда состоит в перестройке плотов, поступающих сверху по Северной Двине для доставки древесины конкретным потребителям Архангельского промузла. Кроме того, как и все сплавные предприятия, зимой рейд занимается лесозаготовками; есть небольшие цеха по производству пиломатериалов, технологической щепы, тары и др. Объемы лесосплава снижаются: в 1985 г.— 925, в 1989 г.— 671, в 1990 г.— 591 тыс. м<sup>3</sup>. Тем не менее в выручке от реализации лесосплавные работы и ныне занимают более 90 %.

Наша основная рекомендация коллективу — переход на аренду всем предприятием — сложилась, можно сказать, априори, т. е. до начала исследований (оно проводилось в 1989 г.— начале 1990 г.). К тому времени весь опыт свидетельствовал, что арендный подряд, как его осуществляют на практике, мера несерьезная, не приносящая ни эффекта государству, ни выгоды работникам. Научно-производственные обобщения [1] не опровергают этого вывода. Аренда всего предприятия, сразу ориентированная на выкуп, — вот что, по нашему мнению, действительно может заинтересовать трудовой коллектив и руководителей.

Однако вся обстановка в административной системе управления (в производственном и территориально-производственном объединениях)