

с различным наклоном, что указывает на зависимость энергии активации вязкого течения от содержания ЛСТ в растворах (табл. 6).

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Волькенштейн В. С. Скоростной метод определения теплофизических характеристик материалов.— Л.: Энергия, 1971. [2]. Дивин Н. П., Иванов Г. А. Калориметр для физических лабораторий // Тез. докл.: 2-е зональное научно-исследовательское совещание зав. кафедрами физики и ведущих лекторов по физике в вузах Сев.-Зап. зоны.— Л., 1978, с. 95—96. [3]. Некрасов В. В. О сольватации лигнина в растворах диоксиана // Лесн. журн.— 1973.— № 1.— С. 168—170.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Некрасов В. В., Соколов О. М., Боховкин И. М. О сольватации сульфатного лигнина в некоторых органических растворителях // Лесн. журн.— 1975.— № 2.— С. 114—117.— (Изв. высш. учеб. заведений).

УДК 676.1.022.1

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ ДОБАВКИ НА ПРОЦЕСС ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н. Е. РИХТЕР, Л. П. БИЧЕВАЯ, М. Н. КОКОРИНА, А. А. ЛЕОНОВИЧ

Ленинградская лесотехническая академия

Увеличение доли древесины лиственных пород в производстве целлюлозы обострило проблему «вредной» смолы. Снизить ее содержание можно технологическими мерами — сортированием, промывкой, использованием вспомогательных химических веществ: поверхностно-активных (ПАВ), комплексообразующих, диспергаторов на основе ПАВ и др. Лесохимические продукты пиролиза древесины — растворимая смола и ее нейтрализованные продукты — повышают выход целлюлозы в процессах щелочной варки [2].

В настоящей статье изложены результаты исследования сульфатной варки целлюлозы с поверхностно-активной добавкой ЛХД, являющейся товарным продуктом.

Использовали щепу березы и варочный белый щелок сульфатного завода № 2 Светогорского ЦБК, талловое масло сульфатного завода № 1 с содержанием смоляных кислот 38,0, жирных кислот 45,5 %. Добавка ЛХД Моломского лесохимического завода соответствовала ТУ 13—4000177—128—84. Перед варкой заданное количество ЛХД смешивали со щелоком.

Варки проводили по режиму: подъем температуры до 80 °С и прогрев автоклава — 45 мин, подъем до 140 °С — 70 мин, стоянка — 60 мин, подъем до 153 °С — 70 мин, стоянка — 145 мин; концентрация NaOH — 28 г/л. Целлюлозу промывали щелочью (концентрация NaOH — 5 г/л). Кислородно-щелочную отбелку (КЩО) проводили по режиму: расход NaOH — 3 % от массы волокна при температуре 110 °С, давлении кислорода 0,5 МПа в течение 60 мин. Образцы анализировали с определением жесткости (ГОСТ 10070—74), степени полимеризации (ГОСТ 25438—82). Смолистые вещества определяли в целлюлозной массе экстрагированием этанолом и эфиром в аппарате Э-8.

Добавка ПАВ в количестве 1 % при варке с модулем 1:8 улучшает показатели целлюлозы по сравнению с контролем в случае как ЛХД, так и таллового масла

Таблица 1

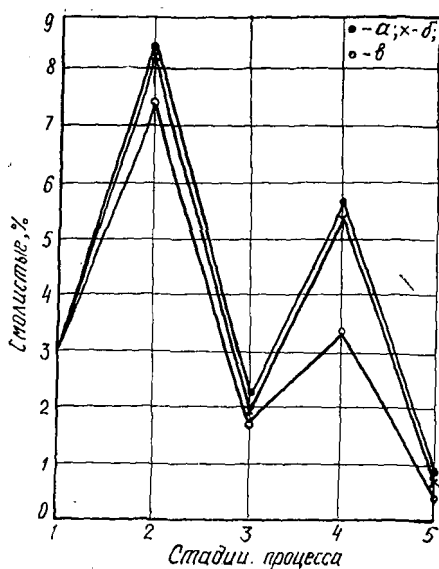
Характеристика целлюлозы небеленой и после КЩО,
полученной с двумя добавками

Добавка	Жесткость, п. е.	Остаточная щелочность, г/л	Степень полимеризации
ЛХ	$18,1 \pm 1,0$	$3,36 \pm 0,30$	1600 ± 100
	$8,0 \pm 0,4$	$0,82 \pm 0,10$	
Талловое масло	$19,7 \pm 1,0$	$2,72 \pm 0,30$	1300 ± 100
	$8,2 \pm 0,4$	$0,56 \pm 0,10$	
Контроль	$22,0 \pm 1,0$	$2,84 \pm 0,30$	1100 ± 100
	$8,6 \pm 0,4$	$0,84 \pm 0,10$	

Примечание. В числителе приведены данные для небеленой целлюлозы; в знаменателе — после КЩО.

(табл. 1). Делигнификация в присутствии ЛХД протекает полнее, и жесткость целлюлозы как небеленой, так и после отбелки оказывается ниже; снижается и деструкция углеводного комплекса.

Изменение содержания экстрактивных веществ в массе по стадиям при варке целлюлозы без ПАВ (а), с талловым маслом (б) и с ЛХД (в): 1 — исходная древесина; 2 — после варки без промывки; 3 — после слабощелочной промывки; 4 — после КЩО; 5 — после промывки горячей водой



Экстрактивные вещества, по содержанию которых косвенно судили о наличии «вредной» смолы, изменяются по стадиям процессов варки, промывки и КЩО с некоторым преимуществом для варианта варки с ЛХД (см. рис.); остаточное содержание их составляет 0,45 против 0,60 % для таллового масла. Смолистые вещества, сорбированные в основном на поверхности целлюлозных волокон, при слабощелочной промывке отмываются практически одинаково. На стадиях 4 и 5 при промывке горячей водой ЛХД способствует удалению смолистых веществ.

Результаты лабораторных исследований варки целлюлозы с ЛХД были подтверждены опытными выработками на Красногородском экспериментальном ЦБЗ (табл. 2). Режим варки соответствовал лабораторному с уменьшением модуля до 1:4.

Таблица 2

Расход ЛХД, %	Выход целлюлозы, %	Жесткость, п. е.	Содержание экстрагируемых эфиром веществ, %	
			в целлюлозе после сортировки и промывки	в щелоче после варки
0	53,9	21,3	0,57	0,16
1	54,9	20,7	0,58	0,17
2	56,5	18,9	0,55	0,14

Добавка ЛХД в количестве 2 % статистически достоверно увеличивает выход целлюлозы и способствует более полной делигнификации. Показатели механической прочности целлюлозы, как свидетельствуют физико-механические испытания, не ухудшаются. Анализ щелока после варки показал, что содержание эфирорастворимых веществ не увеличивается, следовательно, вводимая для варки березы добавка ЛХД не должна сказываться отрицательно на качестве образующегося таллового листовного масла.

Таким образом, введение лесохимической поверхностно-активной добавки ЛХД в варочный щелок увеличивает выход и улучшает качество целлюлозы в процессе щелочной делигнификации, включающей сульфатную варку щепы березы и кислородно-щелочную делигнификацию. С использованием ЛХД разработан новый способ получения целлюлозы [1].

ЛИТЕРАТУРА

[1]. А. с. 1266912 СССР, МКИ Д 21 С3/02. Способ получения целлюлозы / Н. Е. Рихтер, Л. П. Бичева, М. Н. Кокорина и др. (СССР).— № 39003690/29—12; Заявлено 29.05.85; Опубл. 31.11.86. Бюл. № 40 // Открытия. Изобретения.— 1986.— № 40.— С. 85—86. [2]. О возможности использования лесохимических продуктов в процессе щелочной делигнификации целлюлозосодержащих материалов / Н. Е. Рихтер, Л. П. Бичева, М. Н. Кокорина, А. А. Леонович // Химическая технология древесины: Межвуз. сб. науч.тр. / Л.: ЛТА.— 1986.— С. 101—104.

УДК 630*813

КИСЛОРОДНАЯ ВАРКА ЩЕПЫ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

И. П. ДЕЙНЕКО, О. В. НИКИТИНА

Ленинградская лесотехническая академия

Известно [4], что добавление к варочному раствору спирта существенно повышает селективность делигнификации при получении целлюлозы методом окислительного аммонолиза. Полученные данные [5] свидетельствуют о том, что и в отсутствие основания скорость окисления лигнина в низкомолекулярных спиртах заметно выше скорости окисления полисахаридов. Представляло интерес проверить возможность получения целлюлозы окислением древесины кислородом в водно-спиртовых растворах в отсутствие щелочного реагента.

Приведенные в таблице результаты исследования показывают, что при окислении как еловой, так и осиновой щепы (толщина щепы 3...10 мм) кислородом в водно-спиртовых средах удается получить достаточно глубоко проваренный волокнистый материал. Делигнификация осиновой щепы протекает значительно легче, что позволяет осуществить процесс при более низкой температуре. Меньшее термическое воздействие обеспечивает лучшую сохранность полисахаридов, поэтому при варке осиновой щепы выход волокнистого материала гораздо выше, чем при варке еловой.

Скорость делигнификации с увеличением молекулярной массы используемого для варки спирта возрастает. Об этом свидетельствуют данные как по выходу целлюлозы и содержанию в ней остаточного лигнина, так и по расходу кислорода и выходу конечного продукта окисления, CO_2 . Этот факт можно объяснить различной молярной концентрацией метанола, этанола, пропанола при одинаковом объемном соотношении вода — спирт (40 : 60) в растворе. Судя по данным предварительных опытов, скорость окисления лигнина сильно зависит от соотношения вода — спирт в варочном растворе, причем эта зависимость для отдельных спиртов различна.

При обработке древесины кислородом в водно-спиртовых средах делигнификация обеспечивается окислительной деструкцией лигнина. Часть лигнина (от 15 до 50 %) окисляется до низкомолекулярных продуктов. Однако, в отличие от кислородно-щелочных варочных процессов, глубина окисления при кислородно-спиртовой обработке сравнительно невелика. Число образующихся в данном случае оксидов углерода значительно меньше, чем, например, при кислородно-содовой варке [3]. Основные низкомолекулярные продукты окислительного распада лигнина — эфирорастворимые вещества (см. табл.). Большой выход водорастворимых веществ объясняется тем, что в их состав входят продукты частичной деструкции углеводных компонентов древесины.

Представленные данные свидетельствуют о возможности получения целлюлозных материалов окислением древесины кислородом в водно-спиртовых средах. Использование спирта в качестве компонента варочного раствора позволяет исключить из системы щелочной реагент и, в отличие от кислородно-щелочных варок, при получении целлюлозы рассмотренным способом в качестве сырья можно использовать обычную технологическую щепу. По сравнению со спиртовыми варками [1] введение кислорода в систему позволяет проводить процесс при более низкой температуре в отсутствие кислотных и щелочных реагентов и использовать в качестве сырья щепу как лиственных, так и хвойных пород.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Богомоллов Б. Д., Грошев А. С. Делигнификация древесины органическими растворителями // Химия древесины.— 1980.— № 3.— С. 3—16. [2]. Дейнеко И. П., Логинова Н. М. Делигнификация еловых опилок пероксидом водорода в присутствии вольфрамовой кислоты // Химия древесины.— 1986.— № 3.— С. 45—50. [3]. Изучение кинетики делигнификации древесины кислородом. I. О механизме окисления лигнина / И. П. Дейнеко, В. З. Слоним, С. Н. Никольский, М. Я. Зарубин // Химия древесины.— 1983.— № 5.— С. 25—31. [4]. Неравномер-