

**ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ**

УДК 630\*86

*Э.И. Гермер*

Гермер Эмиль Исаакович окончил Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности доктор химических наук, кандидат технических наук, заместитель генерального директора СПБОО «Экология и бизнес» по новым технологиям. Имеет около 180 печатных работ в области производства целлюлозы, преимущественно по химии, технологии и катализу кислородно-щелочной делигнификации, экологии и технологии целлюлозно-бумажного производства.



**ИЗУЧЕНИЕ СУПЕРАКТИВНОГО КАТАЛИЗА  
КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ  
КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛИ  
1,10-ФЕНАНТРОЛИНАТА МЕДИ (II).  
4. КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНАЯ ВАРКА С НИЗКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ  
ПАРАМЕТРОВ КАК ПУТЬ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ  
СУПЕРАКТИВНОГО КАТАЛИЗА**

Разработана новая кислородно-щелочная варка с низкими значениями параметров, позволяющая использовать аппаратуру, подобную той, которая применяется для кислородной делигнификации целлюлозы, и упростить производственную схему получения целлюлозы (совмещение варки, кислородной делигнификации, а иногда и отбелки). Отмечена экономическая эффективность КЩП-процесса по сравнению с традиционной сульфатной варкой, позволяющая компенсировать стоимость используемого суперкатализатора и его регенерации.

*Ключевые слова:* суперактивный катализ, кислородная делигнификация, разволокненное растительное сырье, низкие значения параметров.

Основной проблемой при промышленной реализации кислородно-щелочной (КЩ) варки древесины является высокий градиент концентрации кислорода по толщине щепы, вызванный его низкой растворимостью в воде и ее растворах в сочетании с высокой активностью кислорода при взаимодействии с лигнином. Эта особенность КЩ варки оказалась очень серьезным препятствием на пути создания производственной аппаратуры. Варочный пульсационный аппарат, созданный во ВНИИБе группой исследователей под руководством Л.О. Иоффе [6, 7], при всей оригинальности и продуктивности принципа его работы, успешных длительных испытаниях на уровне пилотной установки, тем не менее, был относительно сложен конструктивно, и, по мнению некоторых специалистов, реализовать его в промышленном масштабе (производительность по целлюлозе около 500 т/сут и выше) было бы достаточно затруднительно (к сожалению, дальнейшие работы над этим аппаратом были прекращены в период перестройки в связи с отсутствием требуемых для этого немалых средств).

Однако исключительно высокая каталитическая активность суперкатализаторов позволяет предложить новый путь реализации КЩ варки целлюлозы из растительного сырья, в которой проблемы с варочной аппаратурой могут быть сведены к минимуму. При этом еще раз следует оговориться, что сам фенантролинат меди (ФМ) по причине высокой стоимости и по экологическим соображениям (достаточно токсичное, трудно разлагаемое азотсодержащее соединение), к сожалению, не может быть рекомендован в качестве катализатора для промышленной реализации КЩ варки. Однако на примере его использования ниже будет показана реальность создания такого способа варки на основе иных суперкатализаторов, близких по активности ФМ, но лишенных недостатков, препятствующих его применению в промышленной практике.

Существо способа состоит в варке целлюлозы из разделенных на волокна полуфабрикатов высокого и сверхвысокого выхода (полуцеллюлоза, ТММ, ХТММ, рафинерная или древесная масса, массы взрывного автогидролиза и др.). При этом появляется возможность использовать для варки аппаратуру, подобную той, которая обычно применяется для широко распространенной КЩ делигнификации целлюлозы перед ее отбелкой (башни, смесители, насосы и др.). Это становится возможным благодаря упомянутой необычно высокой активности ФМ(I) и (II) или иных суперактивных катализаторов, позволяющих весьма существенно снизить значение основных параметров варки, доведя их до величины соответствующих параметров КЩ делигнификации целлюлозы. При этом продолжительность такого каталитического процесса удается сохранить на уровне обычной КЩ варки (эту каталитическую КЩ варку с низкими значениями параметров мы назвали сокращенно КЩНП варка (способ, процесс)). Сравнение значений основных параметров КЩ и КЩНП варок [2] приведено в табл. 1.

Еще в начале изучения КЩ варки, когда было выявлено наличие свойственного этому процессу значительного градиента концентрации кислорода по толщине щепы, делались попытки реализовать этот способ посредством делигнификации полуфабрикатов высокого и сверхвысокого выхода, предварительно размолотых на рафинерах, – так называемая двухступенчатая КЩ варка [9]. Однако все подобные попытки приводили к получению целлюлозы низкой прочности и пониженного выхода. Это было связано

Таблица 1

Параметр	Значение параметра для варки	
	КЩ	КЩНП
Температура, °С	150...160	90...100
Давление, МПа	2,0...3,0	0,9...1,0
Гидромодуль	20...30	7...9
Концентрация массы, %	3...5	10...13
Расход Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> в ед. NaOH*, кг/т массы в.с.ц	220...340	150...200

\* Нижняя граница интервала для лиственной древесины, верхняя – для хвойной.

с тем, что воздействие кислорода, щелочной среды и температуры 140 ... 150 °С, необходимой для приемлемой скорости делигнификации, на поврежденное при размолке волокно приводило к существенной деструкции его полисахаридной части. При снижении же с помощью катализатора температуры делигнификации этого или иного высоколигнифицированного сырья до 90 ... 100 °С деструкция полисахаридов, как показали наши исследования [3], значительно сокращается.

При разработке КЩНП способа отдельными опытами на осиновых опилках была установлена возможность снижения гидромодуля при варке лиственных пород (которые вообще предпочтительней в качестве сырья при КЩ варке) даже до 6, причем с получением мягкой целлюлозы (число Каппа 6,9) весьма высокой белизны.

При варке ТММ была установлена необходимость соблюдения требуемого зазора между дисками во избежание повышенного содержания железа в массе (от дисков рафинера), конкурирующего с медью при комплексообразовании, но оказывающего резко отрицательное влияние (в том числе и в составе комплекса) на скорость и селективность КЩ делигнификации.

Необходимо также отметить один весьма положительный для КЩНП способа факт: если ТММ, ХТММ и другие древесные полуфабрикаты предполагается использовать в качестве сырья для КЩНП варки, удельный расход энергии (УРЭ) на размол весьма существенно сокращается по сравнению с его величиной на производство полуфабрикатов, непосредственно используемых для изготовления бумажно-картонной продукции. Это связано с тем, что при производстве, в частности, ТММ для обычных целей расход энергии на разволокнение щепы (т.е. то единственное, что необходимо для КЩНП способа) составляет лишь около 25 % от общего расхода энергии на размол [8]. Учитывая, что стоимость энергии, расходуемой на размол, составляет свыше 40 % от общей стоимости сырья, энергии и воды при производстве ТММ, это существенно повышает экономичность КЩНП способа.

Ранее уже обсуждалась защитная роль лигнина по отношению к полисахаридам, деструкция которых также способна усиливаться под действием ФМ, как соединения, легче сорбирующего этот комплекс. Как показала наша практика использования ФМ для катализа КЩ делигнификации, минимальное число Каппа лигноцеллюлозного сырья (ЛЦ) сырья, обеспечивающее достаточно хорошую селективность при варке с ФМ, должно быть не ниже 100 [4]. Поэтому, желая проверить КЩНП способ в условиях, наиболее трудных для выдерживания такого важного показателя как селективность, в качестве сырья была выбрана не ТММ или ХТММ, содержащие 90 ... 100 % лигнина от его содержания в древесине (что соответствует числу Каппа 120 ... 160 в зависимости от породы древесины и степени обработки волокна), а размолотая бисульфитная лиственная полуцеллюлоза производства Светлогорского ЦКК (Белоруссия) с числом Каппа 98 и выходом 70 %. Причем варки проводили в аппарате, специально сконструированном

Таблица 2

Порядковый номер опыта (варки)	Катализатор	Продолжительность варки, мин	Расход Na <sub>2</sub> O, % от массы абс. сухой полуцеллюлозы	Число Каппа	Выход, %	pH щелока	Вязкость, мПа·с	Показатели физико-механических свойств (60 °ШР, 75 г/м <sup>2</sup> )		
								Разрывная длина, м	Сопротивление	
									раздиранию, мН	продавливанию, кПа
1	–	150	9,8	61,8	$\frac{76,9}{53,8}$	9,6	–	–	–	–
2	ФМ	150	9,8	28,9	$\frac{78,6}{55,0}$	9,2	41,1	8940	392	330
3	ДПМ	150	9,8	27,9	$\frac{77,6}{54,3}$	9,4	32,1	8410	392	295
4	ФМ	130	5,4	30,1	$\frac{82,1}{57,5}$	8,7	37,1	7900	540	330
5	ФМ	$\frac{60}{60}$	$\frac{5,4}{5,1}$	$\frac{=}{14,1}$	$\frac{74,2}{51,9}$	–	35,7	8100	491	322
6	–	145	33,0	16,3	60,5	8,5	27,1	8100	410	300

Примечания. 1. Условия варок 1–5:  $t = 100$  °С;  $P_{O_2} = 0,88...0,93$  МПа; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; гидромодуль 8,1; pH исходного раствора 10,45...10,82. 2. ДПМ –  $\alpha, \alpha'$  – дипиридил меди (II). 3. Двухступенчатая варка 5: числитель 1-я, знаменатель – 2-я ступень. 4. Условия варки 6 [5]: без катализатора; пульсационный автоклав;  $t = 150$  °С,  $P_{O_2} = 2,0$  МПа; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; гидромодуль 23; pH 8,5. 5. В графе «Выход» в числителе приведены значения в расчете на абс. сухую исходную полуцеллюлозу, в знаменателе – на абс. сухую древесину с учетом выхода полуцеллюлозы 70 %; для варки 5 выход указан после 2-й ступени.

канд. хим. наук В.Г. Ермолиным для КЩ делигнификации именно целлюлозы, а не древесины.

В табл. 2 приведено сопоставление результатов КЩНП варок и КЩ варок без катализатора [2]. Некаталитическая варка 1 в условиях, аналогичных КЩНП варкам, привела к получению полуфабриката с числом Каппа на 32 ... 47 ед. выше (!) и потому несопоставимого с КЩНП целлюлозой. При этом и селективность некаталитической варки оказалась много ниже: ее выход при числе Каппа 61,8 был даже меньше, чем у значительно глубже делигнифицированных образцов КЩНП целлюлозы. Поэтому более интересно сравнить последние с КЩ целлюлозой, полученной из щепы в пульсационном аппарате, наиболее пригодном для получения качественной целлюлозы по режимам, типичным для обычной КЩ варки [1, 2, 4]. Для сравнения была выбрана КЩ варка при постоянном значении pH (8,5), наиболее близком к наименьшему значению pH (8,7) щелока из полученных в экспериментах (варка 4).

Из сопоставления этой КЩ целлюлозы с КЩНП целлюлозой варок 2–5 видно, что вязкость КЩНП целлюлозы выше, а прочностные показатели такие же или выше, чем у образца КЩ варки. При этом необходимо учесть, что в варке, взятой для сравнения, в качестве сырья использована нормаль-

ная щепка с неповрежденными волокнами, а не волокно, ослабленное предварительным химическим воздействием и размолом, как у бисульфитной полуцеллюлозы для КЩНП варок. По-видимому, этим частично обусловлен более низкий выход КЩНП целлюлозы в пересчете на древесину. Однако основным фактором, повлиявшим на снижение выхода, вероятней всего, явился повышенный расход щелочи при КЩНП варках, что следует из высоких значений рН конечных щелоков варок 2–4 (с повышением рН варок КЩ прочность свойства и вязкость получаемых целлюлоз снижаются). Это предположение подтверждает сравнение выхода целлюлоз варок 2 и 4, где снижение расхода щелочи, взятой на варку, в 1,8 раза привело к значительному увеличению выхода, причем без какого-либо замедления делигнификации. Из этого следует необходимость тщательной оптимизации рН КЩНП варки при ее реализации в конкретных условиях. Как показали наши расчеты, расход щелочи при КЩНП варке по сравнению с КЩ варкой должен быть ниже не менее, чем на 25 ... 30 % отн.

Следует отметить, что выход 55,0 ... 57,5 % от массы абс. сухой древесины, полученный для КЩНП целлюлозы с числом Каппа 28 ... 30 (табл. 2), существенно (на 3 ... 5 %) превосходит выход образцов целлюлозы той же жесткости, полученных традиционными способами варки, в целом соответствует выходу обычной КЩ целлюлозы и имеет резерв (оптимизация рН) для дальнейшего повышения.

Особое внимание следует обратить на варку 3 (табл. 2), где в качестве катализатора высокой активности использовано новое, ранее не применявшееся для катализа варки комплексное соединение  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил меди (II), показавший ускорение и селективность делигнификации, не уступающие ФМ.

Там же представлены результаты двухступенчатого варианта КЩНП варки 5, где ФМ добавляли только в первую ступень с тщательной промывкой древесного остатка перед второй ступенью. Эти результаты показывают, что высоко активные комплексы МПВ, как это уже отмечалось, реализуют свое действие на начальных стадиях варки, и что таким образом можно получать глубоко делигнифицированную целлюлозу с хорошими прочностными показателями. Относительно низкий выход целлюлозы в данном случае, по-видимому, связан с повышенным расходом щелочи на 2-й ступени.

Была выполнена и ориентировочная оценка экономичности КЩНП способа варки при использовании в качестве сырья разволокненной древесины со степенью помола, близкой к полумасшному размолу при получении ТММ. Сопоставление калькуляций цеховой себестоимости производства целлюлозы по КЩНП способу (без учета стоимости собственно катализатора) и аналогичной по назначению и жесткости сульфатной целлюлозы показало хорошую экономичность предлагаемого способа: годовой экономический эффект, рассчитанный для потока средней производительности (500 т/сут воздушно-сухой целлюлозы, далее – в.с.ц.), для хвойной целлюлозы составил 2 млн 370 тыс. долларов, для лиственной – свыше 272 тыс. долларов. Однако, как показали расчеты, выполненные во ВНИИБе, значительно больший эко-

номический эффект достигается за счет предотвращенного экономического ущерба от загрязнения воздушного и водного бассейнов, достигаемого при замене сульфатной варки на экологически безопасную КЩ варку. При этом к приведенным выше цифрам годовой экономии добавляются еще более 12 млн долларов. В расчете на 1 т в.с.ц. это составляет 70 ... 85 долларов, что соответствует около 40 % цеховой себестоимости варки сульфатной целлюлозы. Можно предположить, что на эту сумму удастся успешно решить проблемы, связанные с расходами на катализатор и его регенерацию.

Ориентировочный расчет также показал, что и капитальные затраты на КЩНП способ должны быть ниже, чем при сульфатной варке. В частности, стоимость основного оборудования для потока производительностью 500 т/сут, включающего два современных рафинера, вспомогательное оборудование, трубопроводы, оборудование для КЩ делигнификации (считали по стоимости аналогичного оборудования для КЩ отбелики целлюлозы), в совокупности составляет около 30 млн долларов, тогда как только один варочный котел Камюр для сульфатной варки стоит около 50 млн долларов. Затраты на здания, сооружения, строительно-монтажные работы при КЩНП способе также не должны быть выше, чем при сульфатном.

Безусловно, КЩНП делигнификация разволокненных посредством малоинтенсивного размола полуфабрикатов сверхвысокого выхода с использованием суперкатализатора, вероятнее всего, потребует не менее двух ступеней КЩ делигнификации и наличия достаточно высокого давления кислорода (около 1 МПа) на обеих ступенях. Однако при этом можно будет отказаться от ступени КЩ делигнификации перед отбелкой, как самостоятельной стадии обработки целлюлозы, а при получении полубеленой целлюлозы (около 75 ... 78 % по ISO) – возможно, и от отбелики, поскольку, при использовании данного способа варка, кислородная делигнификация и отбелка будут фактически совмещены в одном процессе, в одной аппаратуре. Это хорошо согласуется с прогнозами на будущий технологии производства целлюлозы.

Методическая часть изложена в сообщении 1 [3].

Данной публикацией завершается цикл работ, представленных в виде отдельных сообщений (1–4), связанных одной темой. Поэтому приведенные ниже основные выводы, относятся и к первым трем сообщениям.

#### *Выводы*

1. Установлено, что самостоятельно добавленные в КЩ варку комплексные соединения 1,10-фенантролинат меди (I, II) а также  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил меди (II) обладают суперактивностью, ускоряя делигнификацию при температуре 150 ... 160 °С, характерной для обычной КЩ варки в 5–8 раз, а при температуре 90 ... 100 °С – до 15–28 (!) и более раз. Этим впервые экспериментально показано, что процессы делигнификации могут ускоряться с помощью катализа в 2–3, а возможно, и в десятки раз, что ранее считалось в принципе невозможным.

2. Показано, что 1,10-фенантролинат и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил меди являются, хотя и самыми активными, но не единственными комплексными соединениями переходных металлов, катализирующими КЩ делигнификацию. Это позволяет рассматривать, 1,10-фенантролинат меди (II) в качестве типичной модели при изучении химизма и механизма катализа КЩ делигнификации комплексными соединениями металлов переменной валентности.

3. Установлено, что упомянутые выше суперактивные катализаторы обеспечивают высокую селективность делигнификации, вплоть до получения мягкой целлюлозы, при использовании в качестве сырья древесины, а также волокнистых полуфабрикатов с числом Каппа около 100 и выше. Выявлены основные факторы и их численные значения, в совокупности обеспечивающие каталитическую активность комплексов переходных металлов при КЩ делигнификации.

4. Впервые предложен механизм катализа КЩ делигнификации комплексами переходных металлов, рассмотрены отдельные стадии этого механизма, выявлен и обоснован биомиметический характер данного катализа. Показано, что реализации каталитического действия активных комплексов переходных металлов способствует строение лигнина, имеющего значительные по протяженности конъюгированные участки, что сближает его с биологическими электронно-транспортными системами, способными переносить электроны на большие расстояния. Предложенный механизм в сочетании с установленными характеристиками, которыми должно обладать комплексное соединение, чтобы активно катализировать процесс КЩ делигнификации, позволяет перейти от эмпирического к научно-обоснованному подбору активных катализаторов данного процесса.

5. На основе открытия явления суперкатализа КЩ делигнификации и других результатов данного исследования предложен и испытан в лабораторных условиях принципиально новый вариант КЩ варки – КЩ варка с низкими значениями параметров процесса (КЩНП процесс), позволяющая решить техническую проблему, являющуюся основным препятствием в промышленной реализации КЩ варки, – отсутствие варочного аппарата относительно простой конструкции. На лабораторном уровне экспериментально показано, что КЩНП процесс в принципе позволяет использовать для КЩ варки оборудование, предназначенное для широко применяемой в промышленности КЩ делигнификации целлюлозы перед ее отбелкой. Такая возможность появляется при использовании в качестве сырья разволокненных полуфабрикатов сверхвысокого и высокого выхода, поскольку суперактивный катализ позволяет снизить высокие значения основных параметров КЩ варки (температура, давление кислорода, гидромодуль) до существенно более низких значений, соответствующих параметрам КЩ делигнификации целлюлозы. При этом разделение щепы только на волокна (без придания им бумагообразующих свойств и связанного с этим перемола) весьма существенно снижает расход энергии и позволяет использовать упрощенную технологическую схему при производстве волокнистого сырья для КЩНП про-

цесса. Реализация КЩНП процесса также дает возможность исключить из схемы производства беленой целлюлозы ее кислородную делигнификацию, а в ряде случаев, и процесс отбелки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гермер, Э.И.* Катализ кислородно-щелочной делигнификации щепы в пульсационной варочной установке с применением нового эффективного катализатора [Текст] / Э.И. Гермер [и др.] // Лесн. журн. – 1997. – № 3. – С. 95–108. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. *Гермер, Э.И.* Кислородно-щелочная каталитическая варка с низкими значениями параметров процесса [Текст] / Э.И. Гермер // 5-я Междунар. науч.-техн. конф. «Pap-Fog' 98»: информ. сообщение. – СПб., 1998. – С. 15–16, 79–81 (in Engl.).
3. *Гермер, Э.И.* Изучение суперактивного катализа кислородно-щелочной делигнификации древесины комплексами металлов переменной валентности с использованием в качестве модели 1,10-фенантролината меди (II). 1. Подход к изучению проблемы. Эффективность действия 1,10-фенантролината меди (II) [Текст] / Э.И. Гермер // Лесн. журн.– 2006. – № 3 . – С. 70 – 82. – (Изв. высш. учеб. заведений).
4. *Гермер, Э.И.* Изучение суперактивного катализа кислородно-щелочной делигнификации древесины комплексами металлов переменной валентности с использованием в качестве модели 1,10-фенантролината меди (II). 2. Основные факторы, характеризующие комплексное соединение и его способность быть катализатором редокс-процессов [Текст] / Э.И. Гермер // Лесн. журн.– 2006. – № 3 . – С. 82 – 90. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. *Иванов, Ю.С.* Исследование влияния pH на стабилизацию и деструкцию полисахаридов при кислородно-щелочной варке древесины [Текст] / Ю.С. Иванов [и др.] // Лесн. журн. – 1993. – № 2-3. – С. 80–83. – (Изв. высш. учеб. заведений).
6. *Иоффе, Л.О.* Делигнификация растительного сырья в пульсационной аппаратуре. 1. О массопередаче кислорода при кислородно-щелочной делигнификации [Текст] / Л.О. Иоффе [и др.] // Химия древесины. – 1984. – № 6. – С. 54–57.
7. *Иоффе, Л.О.* Кислородно-щелочная делигнификация древесины [Текст] / Л.О. Иоффе [и др.] // Бум. пром-сть. – 1989. – Спец. выпуск. – С. 7–11.
8. *Atack, D.* Fundamental differences in energy requirement between the mechanical pulping processes [Text] / D. Atack // International mechanical pulping conference. – Oslo, Sweden, 1981.
9. *Marton, R.* Oxygen pulping of thermomechanical fiber [Text] / R. Marton [et al.] // Tappi J. – 1975. – Vol. 58, N 2. – P. 61–67.

СПб ОО «Экология и бизнес»

Поступила 24.01.05



*E.I. Hermer*

**Study of Superactive Catalysis of Acid-Alkaline Delignification of Wood by Complexes of Variable Valency Metals by Using 1.10 - Phenanthroline Copper (II) as a model. 4. Oxygen-alkaline Cooking with Low Parameters Value as Way of Practical Realization of Superactive Catalysis**

New oxygen-alkaline cooking is developed with low parameters values allowing to use apparatus similar to the one used for pulp oxygen delignification and simplify the production chart for producing pulp (combination of cooking, pulp oxygen delignification and sometimes bleaching). The economic efficiency of oxygen-alkaline cooking with low parameters value is recorded in comparison with traditional sulphate cooking allowing to compensate the cost of the used supercatalyst and its regeneration.

---

В статье Э.И. Гермера «Изучение суперактивного катализа кислородно-щелочной делигнификации древесины комплексами металлов переменной валентности с использованием в качестве модели 1,10-фенантролината меди (II). 3. Пути реализации катализа и его механизм» (Лесн. журн. 2006. № 4. С. 100 – 112), принятой по электронной почте, произошло искажение формул:

1. В реакционной схеме 1 в интермедиатах, получаемых при реализации ступеней 1 и 2, а также в схеме 3 и в исходном трехкомпонентном комплексе в схеме 6 атомы кислорода должны соединяться в молекулу, имеющую бирадикальную природу, одинарной, а не двойной связью, как ошибочно изображено в схемах упомянутых реакций.

2. В схеме 3 в исходном аддукте ошибочно показано наличие одной из двух координационных связей – между атомом кислорода и катионом металла ( $M^{n+1}$ ).

---