

УДК 676.1.022.1:668.743.54.

***А.В. Вураско, А.-В. К. Жвирблите, А.Я. Агеев,  
С.Ю. Меньшиков, Н.В. Сухинина***

Вураско Алеся Валерьевна родилась в 1965 г., окончила в 1988 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры химии древесины и технологии ЦБП Уральского государственного лесотехнического университета. Имеет 47 печатных трудов в области каталитического окисления органических соединений и каталитической варки древесины.



Жвирблите Аушре-Бенедикта Казис родилась в 1944 г., окончила Уральский лесотехнический институт, доцент кафедры химии древесины и технологии ЦБП Уральского государственного лесотехнического университета. Имеет 85 печатных трудов в области производства и переработки бумаги, химии древесины и целлюлозы.



Агеев Аркадий Яковлевич родился в 1936 г., окончил в 1966 г. Уральский лесотехнический институт, доктор технических наук, действительный член Уральского отделения наук о лесе АЕН, заведующий кафедрой химии древесины и технологии ЦБП Уральского государственного лесотехнического университета. Имеет более 250 печатных трудов в области реологии волокнистых суспензий, теории и технологии бумагоподобных материалов.



Меньшиков Сергей Юрьевич родился в 1958 г., окончил в 1980 г. Уральский государственный университет, научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН. Имеет более 50 печатных трудов в области каталитического окисления органических соединений.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ  
АНТРАХИНОНА ПРИ НАТРОННОЙ ВАРКЕ ДРЕВЕ-  
СИНЫ БЕРЕЗЫ. 1. ВЛИЯНИЕ АНТРАХИНОНА  
НА ЛИГНОУГЛЕВОДНЫЙ КОМПЛЕКС**

Изучено каталитическое действие антрахинона на полиозный комплекс древесины березы при натронной и натронно-антрахинонной варках.

целлюлоза, антрахинон, натронная варка, пентозаны, полиозы, лигнин.

Увеличение объема производства целлюлозы и истощение запасов хвойной древесины обуславливают необходимость использования в качестве технологического сырья лиственных пород. Наибольший интерес для переработки на целлюлозу представляет береза благодаря распространенности, высоким показателям механической прочности и хорошим бумагообразующим свойствам получаемых из нее полуфабрикатов. Особенностью лиственной древесины является сложное строение лигнина, который содержит большое количество метоксильных групп, взаимодействующих с сульфатными варочными компонентами с образованием метилсернистых соединений. С точки зрения уменьшения вредных дурнопахнущих сернистых выбросов и стоков, а также получения полуфабрикатов с высокими показателями механической прочности и хорошим качеством, представляет интерес натронно-антрахинонный способ производства целлюлозы из древесины березы.

Основной причиной потерь холоцеллюлозы при делигнификации в щелочной среде является деполимеризация полисахаридов, или реакция «reeling» [4]. Особенно подвержена деполимеризации холоцеллюлоза лиственных пород древесины, которая имеет сложное по строению комплекс лигнина и относительно короткие макромолекулы полисахаридов. Росту скорости процесса деполимеризации способствует увеличение концентрации гидроксида натрия, температуры и продолжительности.

Для данного исследования была выбрана береза пушистая, которая является представительницей лиственных пород на Среднем Урале. Древесина ее имеет следующий состав, %: целлюлоза – 46,00; лигнин – 18,80; пентозаны – 24,30; вещества, растворимые в горячей воде – 2,93; смолы и жиры – 2,85; зола – 0,47. Щепу сортировали для удаления мелочи, фракции крупного размера, сучков и коры.

Варки проводили в автоклаве с воздушным обогревом. Навеску щепы массой 53 г абс. сухой древесины загружали в пеналы, заливали раствором гидроксида натрия в соответствии с гидромодулем. При каталитической варке к раствору NaOH добавляли дисперсию антрахинона [1, 2]. Используемый в работе антрахинон получен в лабораторных условиях, содержание основного продукта 95 %. Процесс варки осуществляли с использованием программирования температуры. Варку проводили при следующих условиях: расход активной щелочи от абс. сухой древесины 18 и 20 % (в ед. Na<sub>2</sub>O); гидромодуль 4,5; расход антрахинона 0,1 % от абс. сухой древесины; максимальная температура варки 175 °С; время достижения максимальной температуры 90 мин.

После варки древесный остаток промывали в сееже до нейтрального элюата, сортировали и определяли выход. Древесный остаток анализировали на следующие показатели: степень делигнификации (ГОСТ 10070–74), содержание α-целлюлозы (ГОСТ 6840–78) и пентозанов (TAPPI–223 OS-62) [5], средняя степень полимеризации (ГОСТ 6840–74). В ходе эксперимента в

черном щелоке определяли содержание эффективной щелочи по методу Кульгрена [3].

При использовании антрахинона (в количестве 0,1 % от абс. сухой древесины) по сравнению с некаталитической варкой повышается избирательность процесса делигнификации и увеличивается выход древесного остатка (рис. 1) при одинаковом содержании остаточного лигнина: на 2,8 ... 1,0 % и 2,9 ... 1,5 % при расходе активной щелочи соответственно 18 и 20 %. Следовательно, за счет селективного удаления лигнина

Рис. 1. Зависимость выхода древесного остатка от содержания остаточного лигнина при варке в присутствии антрахинона (1, 2) и без него (3, 4) с расходом активной щелочи 18 (1, 3) и 20 % от абс. сухой древесины (2, 4)

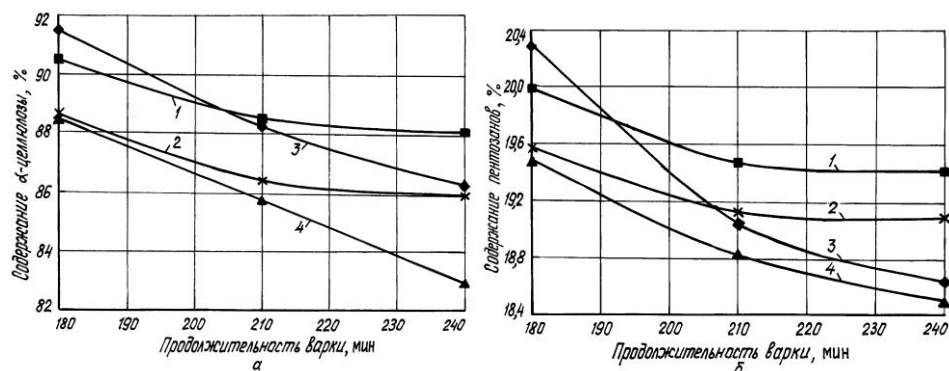
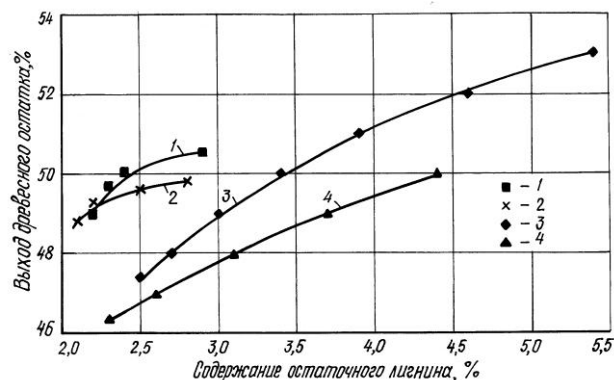


Рис. 2. Зависимость содержания α-целлюлозы (а) и пентозанов в целлюлозе (б) от продолжительности варки (см. обозначения на рис. 1)

углеводный комплекс древесины в меньшей степени подвергается деструкции. В частности, анализ (рис. 2, а) показал, что в древесном остатке, который получен каталитическим способом, α-целлюлозы содержится на 3 ... 4 % больше, чем при некаталитической варке с равным содержанием лигнина. Зависимость содержания α-целлюлозы  $y$  от содержания остаточного лигнина  $x$  при расходе активной щелочи соответственно 18 и 20 % можно выразить следующими уравнениями:

для некаталитической варки

$$y = 3,9302x + 77,655 \text{ (достоверность аппроксимации } R^2 = 0,9982);$$

$$y = 2,6477x + 76,969 \quad (R^2 = 0,9926);$$

для варки с катализатором

$$y = 3,4884x + 80,395 \quad (R^2 = 0,9967);$$

$$y = 1,8838x + 81,548 \quad (R^2 = 0,9926).$$

Повышение выхода целлюлозы при одном и том же содержании остаточного лигнина объясняется также сохранением полиозного комплекса, в частности пентозанов (рис. 2, б). Зависимость содержания пентозанов  $y$  от содержания остаточного лигнина  $x$  в древесном остатке при расходе активной щелочи 18 и 20 % можно представить следующими уравнениями:

для некаталитической варки

$$y = 0,6011x + 17,078 \quad (R^2 = 0,9930);$$

$$y = 0,4712x + 17,378 \quad (R^2 = 0,9967);$$

для каталитической варки

$$y = 0,8358x + 17,56 \quad (R^2 = 0,9986);$$

$$y = 0,7137x + 17,569 \quad (R^2 = 0,9957).$$

Из представленных зависимостей следует, что при каталитической варке содержание пентозанов выше (при одинаковом содержании остаточного лигнина), чем при варке без катализатора (при любом исследуемом расходе активной щелочи).

Как было отмечено выше, основной причиной потерь в процессе получения натронной целлюлозы является реакция расщепления углеводной



Рис. 3. Зависимость содержания эффективной щелочи в черном щелоке от содержания остаточного лигнина в древесном остатке (см. обозначения на рис. 1)

цепи целлюлозы и гемицеллюлоз, в результате которой образуются органические кислоты. На нейтрализацию этих кислот расходуются гидроксид-ионы, находящиеся в варочном щелоке, что приводит к снижению концентрации эффективной щелочи. Следовательно, благодаря уменьшению деструкции углеводной цепи снижается расход активной щелочи при достижении одной и той же степени делигнификации. На рис. 3 представлена связь между содержанием эффективной щелочи в черном щелоке и остаточного лигнина в древесном остатке. По этим результатам можно определить до-

полнительный расход оставшейся эффективной щелочи, которая не потрагилась на взаимодействие с органическими кислотами, образующимися при расщеплении углеводов. При натронной варке с антрахиноном содержание эффективной щелочи выше по сравнению с некаталитической варкой. Это справедливо как для расхода щелочи 18 %, так и 20 %.

На один процент удаленного лигнина сохраняется эффективной щелочи при каталитической варке больше, чем без катализатора при любом исследуемом расходе активной щелочи.

Согласно Ю.Н. Непенину [4], более высокий выход целлюлозы при натронно-антрахинонной варке обусловлен преимущественно сохранением (от расхода) ксилана. Отсюда по разнице в остатке эффективной щелочи между натронной и натронно-антрахинонной варками можно рассчитать количество ксилана, защищенного от реакции расщепления [6].

Между количеством сохраненного ксилана  $y$  и содержанием остаточного лигнина в целлюлозе  $x$  наблюдается линейная зависимость, которую при расходе активной щелочи 18 и 20 % можно выразить следующими уравнениями:

$$y = 0,617x + 0,0513 \quad (R^2 = 0,9922);$$

$$y = 0,763x - 0,7517 \quad (R^2 = 0,9976).$$

Известно [4], что выход может быть повышен за счет повторного осаждения растворенных углеводов (в нашем случае это ксилан) на поверх-

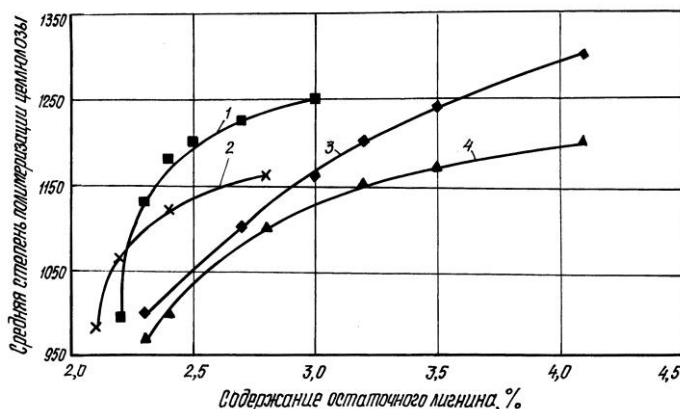


Рис. 4. Зависимость средней степени полимеризации целлюлозы от содержания в ней остаточного лигнина (см. обозначения на рис. 1)

ности целлюлозных волокон. Растворенный ксилан может переосаждаться как на макромолекулах  $\alpha$ -целлюлозы, так и на полиозном комплексе. При этом увеличивается средняя степень полимеризации макромолекул целлюлозы по сравнению с некаталитической варкой, что наглядно представлено на рис. 4.

Однако при повышенном содержании эффективной щелочи в черном щелоке скорость осаждения растворенных углеводов уменьшается [7]. Возможно, высокая концентрация эффективной щелочи при каталитической

варке приведет к снижению активности переосаждения ксилана и, соответственно, общего выхода целлюлозы. Предотвратить подобные потери можно путем сокращения расхода активной щелочи при каталитической варке, что не скажется на скорости делигнификации, поскольку натронно-антрахинонная варка протекает быстрее традиционного процесса натронной варки. По нашему мнению, в первую очередь необходимо защитить углеводы от реакции «reeling», а затем создать условия для более полного осаждения растворенных углеводов, достигнув при этом большего выхода и лучшего качества целлюлозного полуфабриката.

Повышение расхода активной щелочи на 2 % (при прочих равных условиях) при некаталитической варке снижает содержание лигнина в древесном остатке на 1,5 ... 0,2 % и выход целлюлозы на 1,0 ... 1,5 %, при каталитической варке – соответственно на 0,1 и 0,5 ... 1,0 %. При увеличении расхода активной щелочи отмечено некоторое снижение избирательности процесса.

Увеличение продолжительности варки на 30 мин уменьшает выход древесного остатка для некаталитической и каталитической варок соответственно на 1,0 ... 3,0 % и 0,4 ... 1,5 %. Аналогичное происходит и с содержанием остаточного лигнина: на 2,5 ... 0,7 и 0,6 ... 0,1 %.

По эффективности влияния на растворение лигнина добавка антрахинона в количестве 0,1 % от абс. сухой древесины эквивалентна увеличению расхода щелочи на 2 % и продолжительности варки на 30 мин. При это значительно снижается количество непровара, что повышает выход отсортированной целлюлозы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вураско А.В., Меньшиков С.Ю., Агеев А.Я. Исследование реологических свойств дисперсной системы щелок-ПАВ-антрахинон // Сб. науч. тр./ УГЛТА. – Екатеринбург, 2000. – С. 138–143.
2. Использование ПАВ для ввода антрахинонсодержащих катализаторов в варочный процесс / А.В. Вураско, Е.А. Мозырева, А.Я. Агеев и др. // Лесн. журн. – 1996. – №1-2. – С. 35–38. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Комишилов Н.Ф. Сульфатный черный щелок и его использование. – М.: Лесн. пром-сть, 1969. – 184 с.
4. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 2 т. – М.: Лесн. пром-сть, 1990. – Т. 2: Производство сульфатной целлюлозы. – 600 с.
5. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 411 с.
6. Synergistic effect of kraft pulping with polysulphide and anthraquinone on pulp yield improvement / Z. Li, M. Ma, G.J. Kubes, J. Li // J. Pulp and Pap. Sci. – 1998. – 24, N 8. – P. 273–241.
7. Meller A. Die Adsorption von Xylan bei Alkalikochung // Holzfor schung. – 1965. – Bd. 19, N. 4. – S. 118–124.

Уральский государственный лесотехнический университет  
Институт органического синтеза УрО РАН

Поступила 25.06.02

*A.V. Vurasko, A.-V. K. Zhvirblite, A.Ya. Ageev,  
S. Yu. Menshikov, N.V. Sukhinina*

**Study of Anthraquinone Effect under Alkaline Pulping  
of Birch Wood. 1. Influence of Anthraquinone on Lignocarbonhydrate  
Complex.**

The catalytic effect of anthraquinone on polyose complex of birch wood has been studied under alkaline and alkaline-anthraquinone pulping.