

2. Для определения оптимально допустимого содержания коры в щепе для сульфатной варки необходимо проанализировать работу предприятия в периоды, характеризующиеся максимальным (зима) и минимальным (лето) содержанием коры в поступающем сырье.

3. Результаты экспериментальных и производственных варок щепы различной толщины указывают на необходимость сортирования ее по толщине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. К вопросу варки неокоренной тонкомерной древесины сосны и березы / И. С. Гелес, З. А. Коржицкая, М. И. Агеева, Л. В. Голубева // Влияние условий произрастания и лесохозяйственных мероприятий на свойства древесины и целлюлозы.— Петрозаводск, 1980.— С. 114—135. [2]. Коржицкая З. А., Голубева Л. В. Свойства небеленой и беленой сульфатных целлюлоз из тонкомерной древесины, получаемой от рубок ухода в сосново-лиственных молодняках // Физико-химические исследования древесины и ее комплексное использование.— Петрозаводск, 1978.— С. 91—106. [3]. Akhtaruzsaman A. F., Virkola N. E. Influence of chip dimension in Kraft pulping. Part I—VI // Paperi a Puh.— 1979.— N 9.— P. 578—580, — N 10.— P. 629—634, — N 11.— P. 737—758;— 1980.— N 1.— P. 15—18, — N 2.— P. 70—79, — N 3.— P. 133—134. [4]. Prokopowski P. Sulfat Zellstoff— heute und morgen // Wochenblatt für Papierfabrikation.— 1982.— N 6.— S. 182—185. [5]. Rorn R., Auchter R. Kraft pulping of pulpwood chips containing bark // Paper Trade Journal.— 1972.— Vol. 156, N 46.— P. 55—59. [6]. Wawer A. Bark in hardwood chips effect on mill operations // Pulp a Paper Canada.— 1975.— Vol. 76, N 7.— P. 51—54.

Поступила 8 мая 1990 г.

УДК 676.16.022.62

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ В УСЛОВИЯХ КИСЛОРОДНО-СПИРТОВОЙ ВАРКИ

А. Б. НИКАНДРОВ, И. П. ДЕЙНЕКО

Ленинградская лесотехническая академия

В настоящее время одной из важнейших задач, стоящих перед целлюлозно-бумажной промышленностью, следует считать разработку и внедрение принципиально новых, более современных процессов получения целлюлозы. Это обусловлено тем, что традиционные способы варки являются энергоемкими, дорогостоящими, а также не отвечают требованиям экологической безопасности, предъявляемым к современным технологиям. Поэтому у нас и за рубежом проводятся работы по созданию новых способов, к числу которых можно отнести кислородно-щелочной способ варки и делигнификацию древесины в органических растворителях.

Изучение делигнификации древесины кислородом в водных растворах оснований вскрыло ряд серьезных трудностей, возникающих при практической реализации этого способа. Основные из них связаны с низкой растворимостью кислорода в варочных растворах, необходимостью проведения варки при высоком гидромодуле, проблемой регенерации варочных реагентов и невозможностью использовать компоненты древесины, в частности лигнин.

Делигнификация древесины в органических растворителях открывает перспективы создания экологически чистой и безотходной технологии. Однако предлагаемые органосольвентные способы варки характеризуются высокими температурами (до 200 °С) и необходимостью применения минеральных веществ или введения дополнительных стадий варки древесины хвойных пород.

На основании разработок, выполненных на кафедре органической химии Ленинградской лесотехнической академии, предложен новый способ получения целлюлозы путем кислородно-органо-сольвентной варки [1—3], заключающийся в окислении древесины, кислородом, в водно-органических средах без добавок каких-либо других реагентов. Наиболее перспективны органические растворители на основе растительного сырья (уксусная кислота, этиловый спирт), являющиеся многотоннажными, относительно дешевыми продуктами лесохимии и биохимической переработки древесины.

Нами была изучена возможность получения целлюлозы из древесины лиственных (осина, береза, тополь), и хвойных (ель, сосна, лиственница) пород в условиях кислородно-спиртовой варки.

Варку технологической щепы проводили в 2-литровом качающемся (50 мин^{-1}) автоклаве в водных растворах этилового спирта (60 %). Температура 155°C ; гидромодуль 10:1; начальное давление кислорода 1,4 МПа (20°C); навеска абс. сухой щепы 100 г. По окончании процесса волокнистый полуфабрикат отделяли от щелока, промывали сначала шесть раз водным раствором этилового спирта (60 %) для удаления лигнина, сорбированного на волокне, а затем водой. Целлюлозу сушили на воздухе, находили выход и содержание лигнина по методу Кенига — Комарова. Размол целлюлозы осуществляли в мельнице ЦРА. Определение альфа-целлюлозы, смол и жиров, белизны, а также изготовление и испытание лабораторных отливок (75 г/см^2) проводили согласно ГОСТу, а поглощенный кислород, выход диоксида и оксида углерода — по методике описанной в работе [4]. Спирт из отработанного варочного щелока отгоняли под вакуумом при температуре 50°C . Из оставшегося раствора центрифугированием отделяли лигнин, водную фракцию анализировали на содержание редуцирующих веществ (РВ) [6].

В табл. 1 приведены результаты кислородно-спиртовых варок. Как видно из таблицы, за 2...4 ч варки при температурах 155°C можно получить целлюлозу как из щепы лиственных, так и хвойных пород древесины. Выход полуфабриката из лиственной щепы заметно выше, чем из хвойной. При этом древесина лиственных пород проваривается значительно легче хвойной, что можно объяснить различием в строении лигнинов. Расход кислорода на варку лиственной древесины примерно в 2 раза меньше, чем при варке хвойной. Кроме того, расход кислорода при окислении в среде спирта более чем в 1,5 раза ниже, чем при окислении в водных растворах щелочей [5]. Выход диоксида углерода также относительно невысок.

В табл. 2 представлены показатели физико-механических свойств сваренной целлюлозы*.

Результаты таблицы свидетельствуют о том, что проведение кислородно-спиртовой варки в данных условиях не позволяет получить целлюлозу, полностью удовлетворяющую требованиям, предъявляемым к волокнистым полуфабрикатам. Но по такому показателю, как разрывная длина, она не уступает некоторым маркам сульфатной целлюлозы по ГОСТ 6501—82. Низкое содержание α -целлюлозы указывает на частичную дегградацию целлюлозы при варке. По-видимому, изучение влияния основных параметров процесса на свойства полуфабрикатов даст возможность в дальнейшем улучшить их прочностные характеристики. Получаемая целлюлоза характеризуется низким содержанием смолы и относительно высокой белизной.

* Авторы выражают благодарность за помощь в определении свойств целлюлозы сотрудникам научно-исследовательской лаборатории Котласского ЦБК под руководством Н. В. Балахиной.

Таблица 1

Порода древесины	Содержание лигнина в древесине, %	Продолжительность варки, ч	Расход O ₂ на варку, % от а. с. д.	Характеристика древесного остатка			Выход, % от а. с. д.		Содержание в отработанном щелоке, % от а. с. д.	
				Выход целлюлозы, %	Содержание лигнина, %	Степень делигнификации, ед. Каппла	СО	СО ₂		
										лигнина
Ель	27,6	4,0	12,8	49,2	4,3	23,0	0,4	5,2	14,4	4,6/9,7
Сосна	27,8	3,5	14,8	45,2	4,1	28,1	0,6	5,2	13,7	5,9/11,0
Лиственница	27,4	3,7	11,5	41,0	6,8	35,8	0,6	5,6	14,1	7,6/13,1
Осина*	18,5	2,0	4,4	60,0	3,9	31,2	0,3	3,2	4,4	2,1/8,0
Осина*	18,5	2,0	5,6	45,0**	4,6	32,6	0,2	2,2	5,3	1,3/3,9
Береза	19,5	3,0	6,8	58,3	4,3	34,6	0,5	2,4	7,9	3,4/12,3
Тополь	25,3	2,5	9,0	60,0	6,4	48,0	0,3	1,8	7,5	1,4/4,2

* Варка при гидромодуле 4 : 1.

** Выход неварара 18,5.

*** В числителе приведены данные до инверсии, в знаменателе — после инверсии.

Таблица 2

Порода древесины	Содержание в целлюлозе, %		Продолжительность размола до 60 эШР, мин	Разрывная длина, м	Число двойных перегибов	Сопrotивление		Белизна, %
	а-целлолозы	смолы				раздиранию, мН	продавливаю, кПа	
Ель	71,8	0,38	14	7900	330	390	280	45
Сосна	71,1	0,22	13	7800	290	420	310	43
Лиственница	71,7	0,20	10	5700	40	410	190	33
Осина	75,2	0,46	25	7900	190	440	250	61
Осина*	74,5	0,34	28	7900	360	420	270	48
Береза	64,4	0,16	25	9900	670	330	410	59
Тополь	70,6	0,21	33	9500	660	320	370	57

* Варка при гидромодуле 4 : 1.

Из варочного щелока после кислородно-спиртовой варки можно выделить лигнин, при этом его количество после варки хвойной древесины в 2—3 раза больше, чем в случае с лиственной древесиной. Следует отметить, что лиственный лигнин является более окисленным, о чем свидетельствует меньшее, по сравнению с хвойным, количество высаживаемого лигнина по отношению к содержащемуся в исходной древесине (30...40 % против 55...60 %). Аналогичные результаты были получены при делигнификации кислородом в водно-ацетоновой среде [7]. Количество извлекаемого из щелока лигнина можно увеличить путем проведения промывки целлюлозы в несколько ступеней, включая промывку в варочном котле. Предложенная шестикратная обработка уменьшает содержание лигнина в целлюлозе примерно в два раза (с 6,7 до 3,7 %). В связи с высокой химической активностью лигнина, по-видимому, он может быть использован в различных отраслях

народного хозяйства, однако, этот вопрос требует специального изучения.

Кроме лигнина, в водно-спиртовых щелоках определено от 100 до 300 кг РВ на 1 т целлюлозы. Углеводы, вероятно, можно перерабатывать на дрожжи или этиловый спирт для восполнения потерь растворителя в процессе производства целлюлозы.

В целях проверки возможности получения целлюлозы при традиционном гидромодуле (4:1) была проведена варка древесины осины. Сравнение результатов варок (см. табл. 1 и 2) показывает, что свойства целлюлоз, полученных при гидромодуле 4:1 и 10:1, близки. Высокое содержание непровара в первом случае можно объяснить тем, что часть щепы оставалась непогруженной в варочный раствор в процессе варки.

Выводы

1. Кислородно-спиртовая варка позволяет получить целлюлозу из щепы как хвойных, так и лиственных пород древесины.
2. Делигнификацию целлюлозы можно вести при гидромодуле 4:1.
3. Из отработанного щелока после кислородно-спиртовой варки можно выделить и направить на дальнейшую переработку лигнина и углеводов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. № 1397581, МКИ⁴ Д 21С 3/20. Способ получения целлюлозного полуфабриката / И. П. Дейнеко, Д. В. Евтюгин, М. Я. Зарубин (СССР).— Оpubл. 25.05.88. Бюл. № 19 // Открытия. Изобретения.— 1988.— № 19.— С. 133. [2]. А. с. № 1440995, МКИ⁴ Д 21С 3/20. Способ получения целлюлозного полуфабриката / И. П. Дейнеко, О. В. Никитина, М. Я. Зарубин. (СССР).— Оpubл. 30.11.88. Бюл. № 44 // Открытия. Изобретения.— 1988.— № 44.— С. 135. [3]. А. с. № 1490199, МКИ⁵ Д 21 С 3/20. Способ получения целлюлозы / И. П. Дейнеко, Н. Г. Костюкевич (СССР).— Оpubл. 30.06.89. Бюл. № 24 // Открытия. Изобретения.— 1989.— № 24.— С. 131. [4]. Дейнеко И. П., Никольский С. Н., Зарубин М. Я. О количественном определении кислорода при кислородной варке // Химия древесины.— 1983.— № 1.— С. 54—57. [5]. Никольский С. И. Изучение механизма делигнификации древесины кислородом в щелочной среде: Дис. ... канд. хим. наук.— Ленинград, 1982.— 160 с. [6]. Холькин Ю. И., Скачков В. М. Лабораторный практикум по гидротермическим производствам // Учеб. пособие.— Л.: ЛТА, 1978.— С. 87. [7]. Delignification by oxygen in acetone-water media / M. Ya. Zarubin, I. P. Deineko, D. V. Evtuguine, A. Robert // Tappi J.— 1989.— November. P. 163—168.

Поступила 11 июня 1991 г.

УДК 628.312.2

КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ СМОЛ

А. И. ЛАМОТКИН, Т. А. БУТЬКО, С. И. КАЛЕННИКОВА,
А. Н. ПРОНЕВИЧ, Э. Н. ПРОСКУРЯКОВА

Белорусский технологический институт

Терпеномалеиновые смолы (ТМС) находят широкое применение в различных отраслях промышленности (производство шин, резинотехнических изделий, лакокрасочных материалов, антисептиков и др.). В связи с этим возникает проблема очистки производственных сточных вод, загрязненных ТМС и их производными. Нами установлено [4], что ТМС растворяются в воде, образуя молекулярные и коллоидные растворы с массовой долей соответственно 0,005...0,020 и 0,2...0,8 % (табл. 1).