

УДК 676.022.6

К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец, А.Ю. Кожевников, Е.Е. Лебединцева

Скребец Татьяна Эдуардовна родилась в 1955 г., окончила в 1978 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 80 научных работ в области химии древесины и ее компонентов.



НАТРОННАЯ ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ОРГАНИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

Показано, что введение этанола в варочный раствор при натронной варке целлюлозы позволяет снизить температуру процесса, а следовательно, сохранить углеводную составляющую и получить полуфабрикат средней жесткости нормального выхода.

Ключевые слова: делигнификация, органосольвентная и натронная варка древесины.

Современные тенденции развития химико-лесного комплекса направлены на разработку и реализацию экологически безопасных технологий комплексной переработки древесины с целью получить качественные волокнистые полуфабрикаты, бумагу, картон и ценные побочные продукты.

Органосольвентные способы производства целлюлозы, основанные на использовании органических растворителей, признаны наиболее перспективными с экологической точки зрения и позволяют отказаться от применения серосодержащих варочных растворов, уменьшить продолжительность процесса, значительно снизить водопотребление; дают возможность создать замкнутый цикл благодаря несложной схеме регенерации органических растворителей из отработанных щелоков. В результате таких варок можно получить целлюлозу, не уступающую по прочности сульфатной [1, 5].

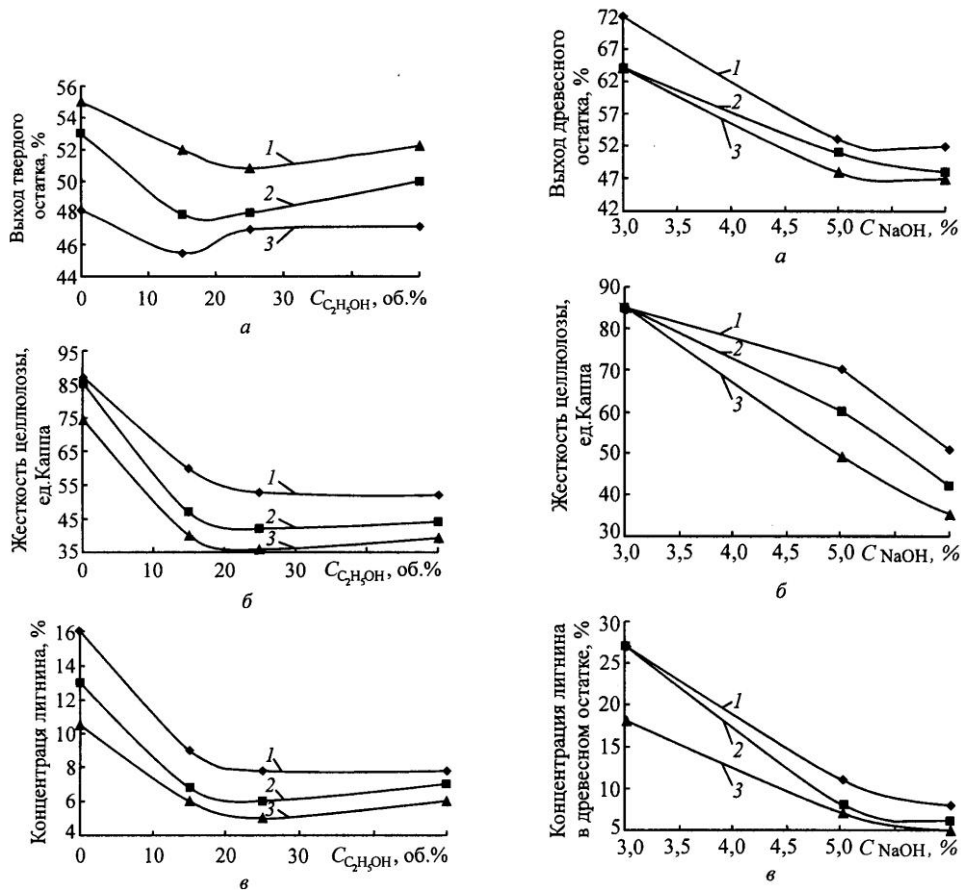
В качестве среды при проведении таких процессов используют различные протолитические и апротонные органические растворители, а также их смеси с водой, в качестве окислителя – молекулярный кислород, озон и т.д. Варку с органическими растворителями можно рассматривать как вполне жизнеспособный метод, который в будущем может стать основным при производстве целлюлозы благодаря относительно низким затратам на строительство новых заводов, отсутствию загрязнения окружающей среды и возможности выделения лигнина, пригодного для получения ценных продуктов [2].

Введение в состав растворителя алифатических спиртов, в частности этанола, увеличивает растворимость лигнина, интенсифицирует окислительные процессы, происходящие с ним, способствует диффузии реагентов на стадии пропитки [4]. Как правило, процесс делигнификации со смешанным водно-этанольным растворителем ведут в присутствии минеральных кислот. Щелочная делигнификация с органическими растворителями менее изучена.

Перед нами стояла задача – оценить возможность модификации процесса натронной делигнификации путем введения в систему этанола.

Для выбора оптимальных технологических параметров были проведены варки при конечной температуре $T = 160, 165, 170$ °С, начальной концентрации гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}} = 3 \dots 6$ % (в ед. NaOH) и содержании этанола в варочном щелоке $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0 \dots 50$ об. %. Навеску еловой щепы (40 г. абс. сухой древесины) обрабатывали водными и водно-этанольными растворами NaOH. Гидро модуль варки 5. Варку осуществляли в стальных автоклавах вместимостью 400 мл, вращающихся в глицериновом термостате, по следующему температурному графику: подъем температуры до 120 °С – 1 ч, стоянка при 120 °С – 0,5 ч, подъем до конечной температуры – 0,5 ч. Варку при конечной температуре проводили в течение 5 ч. После варки автоклавы охлаждали, древесный остаток промывали водой до нейтральной реакции, сушили до воздушно-сухого состояния и определяли выход, степень делигнификации (жесткость) и содержание остаточного лигнина. Отработанный щелок сливали и анализировали на содержание лигнина и активной щелочи.

Полученные результаты были обработаны и представлены в виде графиков (рис. 1 – 3) зависимости выхода, жесткости целлюлозы, содержания лигнина в твердом остатке от температуры, концентрации щелочи, содержания этанола и продолжительности варки.



Как показал анализ графиков, варка водным раствором щелочи в этих условиях дает очень жесткую целлюлозу (74 ...

87 ед. Каппа) относительно невысокого выхода (48 ... 57%). Введение в варочный раствор этанола уже в количестве 15 % значительно ускоряет процесс, так как за ту же продолжительность варки (5, 6 и 7 ч) получена целлюлоза жесткостью 37 ... 63 ед. Каппа при выходе 45 ... 48%. Однако такое соотношение жесткости и выхода целлюлозы не является оптимальным.

Дальнейшее увеличение содержания этанола в смеси до 25 об. % обеспечивает повышение выхода при наименьшей жесткости (степень делигнификации наибольшая): 51,9; 42,5; 35,7 ед. Каппа соответственно при продолжительности варки 5, 6 и 7 ч (рис. 1, а). При этом содержании этано-

Рис. 1. Зависимость выхода твердого остатка (а), жесткости целлюлозы (б) и содержания лигнина в древесном остатке (в) от концентрации этанола при разной продолжительности варки ($C_{NaOH} = 6\%$, $T = 160^\circ C$): 1 – 5 ч, 2 – 6, 3 – 7 ч

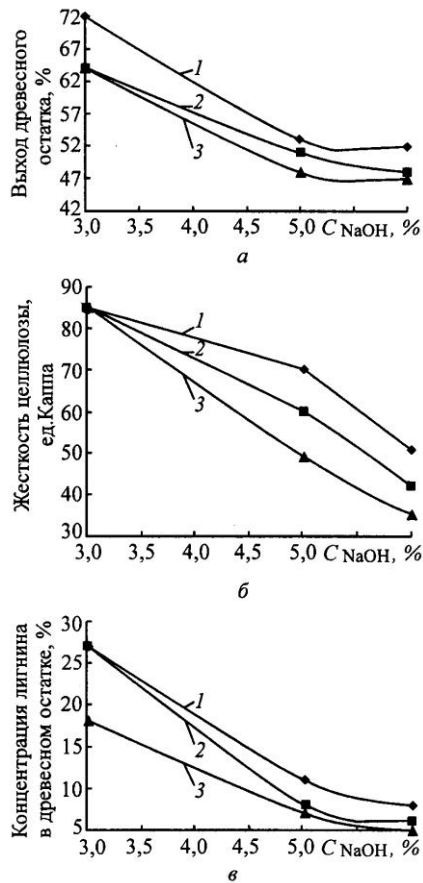


Рис. 2. Зависимость выхода целлюлозы (а), степени ее делигнификации (б) и содержания лигнина в древесном остатке (в) от концентрации щелочи при разной продолжительности варки ($T = 160^\circ C$, $C_{C_2H_5OH} = 25\%$): 1 – 5 ч, 2 – 6, 3 – 7 ч

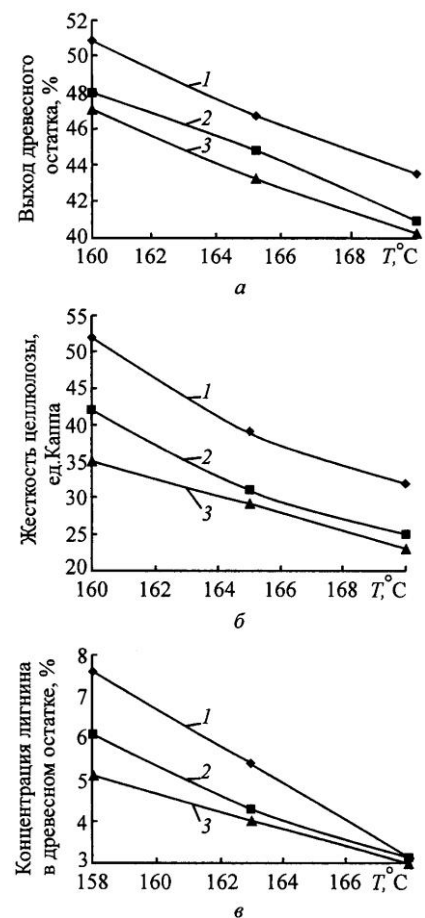
ла доля лигнина в твердом остатке минимальна и составляет 7,6; 6,2 и 5,2 % соответственно для 5, 6 и 7 ч варки (рис. 1, в). При дальнейшем увеличении содержания этанола до 50 об. % доля лигнина в твердом остатке несколько возрастает при 6 и 7 ч варки, величина числа Каппа и выход остаются примерно на том же уровне. Поскольку полученная целлюлоза имеет более темный цвет, было высказано предположение, что лигнин, интенсивно растворяющийся в варочной среде, содержащей 50 об. % этанола, на заключительной стадии варки осаждается на волокно и не удаляется при промывке водой.

Таким образом, содержание в варочном растворе 25 об. % этанола представляется необходимым и достаточным для достижения оптимального соотношения выхода и качества целлюлозы. При концентрации щелочи 6 % (рис. 2, а–в) были получены образцы жесткостью 51,9; 42,5; 35,7 ед. Каппа при выходе целлюлозы 50,7 ... 47,1 %. Снижение начальной концентрации щелочи до обычной в начале натронной или сульфатной варок (расход – 23,3 % в ед. Na_2O) не дало положительных результатов. За 5 ч варки при этих условиях древесина не проваривалась и не разбивалась на волокна струей воды.

На рис. 3, а–в показана связь между выходом, жесткостью, содержанием лигнина в целлюлозе и температурой варки при разной продолжительности процесса. Подъем температуры до 170 °С позволяет получить целлюлозу жесткостью 28 ... 34 ед. Каппа в зависимости от продолжительности варки. Выход составляет менее 42,5 % и снижается при увеличении продолжительности варки до 7 ч (рис. 3, а). Доля лигнина в целлюлозе остается практически постоянной (рис. 3, в). Варка на почти не ведет к снижению при увеличении времени до 7 ч, а содержание целлюлозы равномерно последние 3 ч варки.

Рис. 3. Зависимость выхода целлюлозы (а), степени ее делигнификации (б) и содержания лигнина в древесном остатке (в) от температуры при разной продолжительности варки ($C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=25\text{об. \%}$, $C_{\text{NaOH}}=6\text{ \%}$):

1 – 5 ч, 2 – 6, 3 – 7 ч



лигнина в целлюлозически постоянной 160 °С, наоборот, жению выхода мени варки от 6 лигнина в целлюлозе уменьшается в

Продол-	Выход	Степень	Доля лигнина	Концентрация	Содержание
---------	-------	---------	--------------	--------------	------------

жизельность процесса, ч	продукта, %	делигнификации, ед. Каппа	в твердом остатке, %	активной щелочи, г Na ₂ O/л	лигнина в щелоке, г/л
5	50,7±2,3	51,9±0,6	7,6±0,4	23,0±2,1	5,2±0,03
6	47,8±2,2	42,5±0,8	6,2±0,2	21,4±2,2	5,5±0,02
7	47,1±3,0	35,7±2,4	5,2±0,02	20,8±1,7	5,6±0,02

В результате анализа экспериментальных данных были предложены оптимальные параметры процесса варки в водно-этанольном растворе щелочи: конечная температура варки $T = 160$ °С, $C_{\text{NaOH}} = 6$ %, $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 25$ об. %. Характеристики твердого остатка и отработанного щелока варок, проведенных в оптимальных условиях, представлены в таблице.

Так как определение содержания лигнина в волокнистом полуфабрикate – процесс сложный и длительный, по экспериментальным данным была построена зависимость этого показателя (%) от жесткости целлюлозы (ед. Каппа). По уравнению прямой с коэффициентом корреляции 0,98 был получен коэффициент пересчета, равный 0,14 (для сульфатной и сульфитной целлюлозы коэффициент составляет соответственно 0,15 и 0,17) [3].

Выводы

Введение этанола в варочный раствор при натронной варке с оптимальными условиями (конечная температура варки 160 °С, $C_{\text{NaOH}} = 6$ %, $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 25$ об. %) позволяет снизить температуру варки, а следовательно, сохранить углеводную составляющую и получить полуфабрикат средней жесткости нормального выхода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боголицын, К.Г.* Экологически безопасные технологии химической переработки древесины [Текст] / К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец // The 5th international forum «Aims for future of engineering science»: Proceeding, May 2-8, 2004. – Paris, France, 2004. – P. 475–478.
2. *Буров, А.В.* Органосольвентный процесс делигнификации [Текст] / А.В. Буров, А.В. Бейгельман, Т.Л. Луканина // Бум. пром-сть. – 1989. – № 2. – С. 15–16.
3. *Оболенская, А.В.* Практические работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А.В. Оболенская [и др.]. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 441 с.
4. *Скребец, Т.Э.* Изменение свойств диоксанлигнина после щелочной обработки в присутствии этанола [Текст] / Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын, Д.Г. Чухчин, С.А. Вербицкая // Лесн. журн. – 2004. – № 3. – С. 106–110. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. *Dahlmann, G.* Solvent pulping – the no-odor approach to chemical pulping [Text] / G. Dahlmann, M.C. Schroeter // Междунар. симпозиум «PapFor-92»: тез. докл. – 1992. – С. 297–315.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 7.06.06

K.G. Bogolitsyn, T.E. Skrebets, A.Yu. Kozhevnikov, E.E. Lebedintseva
Alkaline Pulping with Organic Dissolvent

It is shown that introduction of ethanol into the cooking liquor in alkaline pulping allows to decrease cooking temperature and consequently to preserve carbohydrate constituent and produce a semi-finished product of average hardness and normal yield.