

Т а б л и ц а 3

Результаты отбелки целлюлозы по схеме  
ПК — ПВ — ПК — ПВ

Показатели	Значения показателей для целлюлозы		
	исходной	прошедшей об- работку	
		Вари- ант 1	Вари- ант 2
Выход, %	100	94,6	93,2
Жесткость, п. ед.	75	23	16
Степень полимеризации	1600	1290	940
Белизна, %	36	82	86
Реверсия белизны	—	1,43	1,30
Показатель механической прочности:			
разрывная длина, м	7900	7600	7300
сопротивление излому, ч. д. п.	1280	420	320
сопротивление продавливанию, кПа	340	320	300

Примечание. Условие отбелки пероксидом водорода: продолжительность 120 мин при температуре 80 °С.

имеющая большую деструкцию, о чем свидетельствуют пониженные степень полимеризации и выход целлюлозы. Показатели механической прочности уменьшились незначительно.

Таким образом, для отбелки осиновой органосольвентной целлюлозы без хлорсодержащих реагентов может быть рекомендована отбелка в четыре ступени по схеме перуксусная кислота — пероксид водорода — перуксусная кислота — пероксид водорода, которая позволяет получить белизну 82... 86 % при выходе беленой целлюлозы 93,2... 94,6 % и хороших показателях механической прочности, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 28172 на марку ЛС-2 из смеси лиственных пород древесины и ГОСТ 3914 на марку Б-1 из хвойной древесины.

Поступила 10 августа 1994 г.

УДК 676.1.022

А. Г. АПУШКИНСКИЙ, Д. А. ПОНОМАРЕВ

С.-Петербургская лесотехническая академия

### СУЛЬФАТНАЯ ВАРКА ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

Установлено, что действие добавок омыленных смол пиролиза древесины и смол термического ожигания сульфатного и органосольвентного лигнинов проявляется в повышении селективности процесса делигнификации, уменьшении как доли непровара, так и жесткости полученной целлюлозы.

It has been stated that additives action of saponified wood pyrolysis resins and those of thermal fluidization of sulphate and organosolvent lignins shows itself in increasing selectivity of delignification process, decreasing both undercooked pulp and rigidity of the pulp obtained.

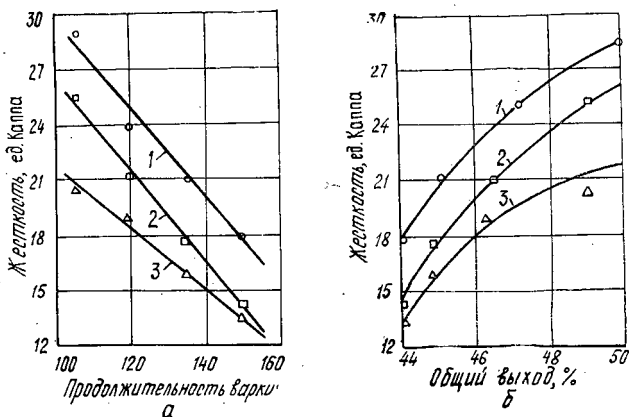
Известно, что фенолы растительного происхождения можно использовать как каталитические добавки при сульфатной варке древесины. Действие таких добавок, проявляющееся в повышении выхода целлю-

лозы, обычно связывают с ингибированием окислительной деструкции целлюлозы [6]. Известно [5], что в качестве таких фенолсодержащих катализаторов могут быть использованы смолы, образующиеся при пиролизе древесины. Применение их при сульфитной варке позволяет также эффективно решать проблемы смоляных затруднений, при этом дефицитные и дорогостоящие поверхностно-активные вещества (ПАВ), в частности хвойное талловое масло, заменяются дешевыми и доступными продуктами.

Нами предпринята попытка использовать в качестве добавки, улучшающей сульфатную варку целлюлозы, омыленную водорастворимую смолу — лесохимическую добавку (ЛХД) Ашинского лесохимического завода, являющуюся побочным продуктом пиролиза лиственной древесины. Согласно [4], в состав этой смолы входят до 50 % фенолов и их производных. Кроме того, в качестве добавок применены продукты термического ожигания сульфатного и органосольвентного лигнинов, содержащие фенолы, близкие по строению к фенолам смол пиролиза древесины.

Березовая щепка получена из шайб свежесрубленной древесины Ленинградской области. Сульфатные варки проведены в автоклавах вместимостью 250 мл на глицериновой бане. Характеристики используемого щелока: содержание активной щелочи 101 г/л; сульфидность 26 %; расход щелочи на варку 19 % (в единицах  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Гидро модуль 4 : 1. Подъем температуры до 170 °С — 90 мин, продолжительность стоянки при ней — 105...150 мин. Для варки использована воздушно-сухая щепка размером 20 × 30 мм, толщиной 3...4 мм. Навеску щепы (45 г в пересчете на абс. сухую) помещали в автоклав, куда добавляли 200 мл варочного раствора.

Анализ полученной целлюлозы выполнен по методикам [2], термоожигание гидролизного лигнина Ленинградского гидролизного завода и сульфатного лигнина Соломбальского ЦБК проведено нами по методике [3]. Результаты исследований, представленные в таблице и на рисунке, указывают на увеличение селективности процесса делигнификации в присутствии добавок, о чем можно судить по уменьшению как количества непровара, так и жесткости получаемой целлюлозы. Например, жесткость целлюлозы в контрольном опыте при варке в тече-



Зависимость жесткости целлюлозы от продолжительности варки (а) и выхода древесного остатка (б) без добавок омыленной водорастворимой смолы (1) и с добавками различной концентрации: 2 — 1; 3 — 2 % от абс. сухой древесины (продолжительность варки — в минутах).

## Влияние добавок на сульфатную варку березовой древесины

Продолжительность варки, мин	Добавка, % от абс. сухой древесины	Выход, % от абс. сухой древесины			Жесткость целлюлозы, ед. Каппа
		целлюлозы	непровара	общий	
105	Контроль	46,8	3,7	50,5	29,0
	ЛХД	47,1 47,6	2,0 1,4	49,1 49,0	25,4 20,5
120	Контроль	45,0	2,1	47,1	24,5
	ЛХД	43,4 46,4	1,2 —	46,6 46,4	21,2 19,0
135	Контроль	44,4	0,7	45,1	21,1
	ЛХД	44,3 44,7	0,4 —	44,7 44,7	17,8 16,0
150	Контроль	44,1	—	44,1	18,0
	ЛХД	44,0 44,0	—	44,0 44,0	14,4 13,5
	Продукты термоожижения лигнина:				
	сульфатного	44,0	—	44,0	14,6
	органо-растворительного	44,0	—	44,0	15,5

Примечания. 1. В числителе приведены данные для концентрации ЛХД 1,0 %, в знаменателе — 2,0 %. 2. Концентрация сульфатного и органо-растворительного лигнинов соответственно 1,5 и 2,0 %.

ние 150 мин составила 18 ед. Каппа, с добавкой 2 % ЛХД — 13,5 ед. Каппа, т. е. остаточного лигнина в этой целлюлозе примерно на 1 % меньше. При контрольной варке в течение 120 мин непровар был равен 2,1 %, при том же времени варки с добавкой ЛХД непровар отсутствовал.

Наиболее наглядно ускорение процесса делигнификации демонстрирует зависимость жесткости получаемой целлюлозы от продолжительности варки (рисунок а). Как видно из рисунка, целлюлозу жесткостью 18 ед. Каппа при сульфатной варке можно получить за 150 мин, а в тех же условиях при добавке 2 % ЛХД — за 125 мин, при добавке 1 % ЛХД — за 130...135 мин. Если проанализировать результаты варок с получением целлюлозы одинаковой жесткости, можно заметить, что использование добавки позволяет не только сократить продолжительность процесса делигнификации, но и увеличить на 1...3 % выход целлюлозы (рисунок б). Однако значительного увеличения выхода древесного остатка в зависимости от продолжительности варки, как приведено в работе [1], нами не наблюдалось.

С целью сопоставить влияние добавок на сульфатный процесс, кроме ЛХД, применены продукты термоожижения сульфатного и органо-растворительного лигнинов. В этом случае также наблюдалось положительное влияние добавки на жесткость целлюлозы.

Эффект ускорения делигнификации с использованием лесохимических смол, по-видимому, связан с тем, что данные продукты, содержащие в своем составе фенольные и спиртовые группы, образуют в варочном щелоке феноляты и алкоголяты, которые являются мягкими основаниями. Их взаимодействие с простыми эфирными связями лигнина, в частности  $\beta$ -O-4, приводящее к переводу лигнина в раствор, происходит легче. Фенольная часть водорастворимой смолы участвует также в

окислительно-восстановительных превращениях полисахаридов, что уменьшает деструкцию последних. Проявление поверхностно-активных свойств предлагаемыми добавками может улучшать набухание клеточной стенки, делая более доступным подход реагентов для растворения лигнина.

Таким образом, показано, что использование лесохимической добавки Ашинского ЛХЗ, а также продуктов термоожижения сульфатного и гидролизного лигнинов позволяет сократить продолжительность процесса делигнификации и увеличить выход древесного остатка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гамидуллаев С. Н. Технология сульфатной целлюлозы из древесины березы с использованием лесохимических добавок: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.—С.-Петербург, 1993.—19 с. [2]. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.—М.: Экология, 1991.—320 с. [3]. Ожижение гидролизного лигнина методом суперкритического растворения в низших алифатических спиртах. Влияние строения спирта / Ф. Тегай, Е. М. Рыжков, А. В. Мишкина и др. // Химия древесины.—1989.—№ 4.—С. 81—85. [4]. Получение воздухоовлекающих добавок для бетона из сухоперегонных пироконденсатов / А. И. Киприанов, С. С. Сметанина, Е. В. Чупров, Н. Р. Колесов // Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов: Межвуз. сб. науч. тр.—Л.: ЛТА, 1981.—Вып. 7.—С. 11—15. [5]. Рихтер Н. Е., Леонович А. А., Гамидуллаев С. Н. Щелочная делигнификация с использованием лесохимических продуктов пиролиза древесины: Обзор. инф.—М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990.—40 с. [6]. Чудаков М. И. Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины // Химия древесины.—1981.—№ 6.—С. 3—18.

Поступила 1 марта 1994 г.

УДК 676.163.5.

**З. А. КОРЖИЦКАЯ, Л. В. ГОЛУБЕВА, М. А. КОРЖОВА**

Коржицкая Зоя Александровна родилась в 1938 г., окончила в 1961 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института леса КарНЦ РАН. Имеет 103 печатных труда в области исследования свойств низкокачественной древесины, коры и возможности их переработки в целлюлозно-бумажном производстве, а также влияния лесохозяйственных мероприятий на технологические свойства древесины.



Голубева Людмила Васильевна родилась в 1940 г., окончила в 1962 г. Ленинградскую лесотехническую академию, ведущий химик аналитической лаборатории Института леса КарНЦ РАН. Имеет 47 печатных трудов в области исследования свойств низкокачественной древесины, коры и возможности их переработки в целлюлозно-бумажном производстве, а также влияния экстрактивных веществ коры на процесс делигнификации.

