

УДК 630\*813.13

**СВОЙСТВА КИСЛОРОДНО-УКСУСНОКИСЛОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ***И. П. ДЕЙНЕКО, Н. Г. КОСТЮКЕВИЧ, Н. Ф. ИЗМАЙЛОВА*

Ленинградская лесотехническая академия

Исследования по делигнификации древесины органическими растворителями получили значительное развитие [1]. Применение кислорода как делигнифицирующего реагента в среде органических растворителей открывает возможность осуществления процесса варки при сравнительно мягких условиях [2].

Достаточно селективно делигнификация кислородом происходит при использовании в качестве основного компонента реакционной среды уксусной кислоты [3]. Уксусная кислота — распространенный и относительно дешевый продукт основного органического синтеза и лесохимии. Теплота ее испарения в три раза меньше, чем воды. Способы регенерации уксусной кислоты не представляют трудностей, так как хорошо разработаны и широко применяются в промышленности [8]. Растворимость кислорода в уксусной кислоте достаточно высока [6]. Однако условия делигнификации древесного комплекса водными растворами уксусной кислоты в отсутствие кислорода довольно жестки, а при получении целлюлозы из хвойных пород древесины при использовании этого растворителя возникают значительные трудности [7], хотя уксусная кислота — хороший растворитель лигнина [9].

Нами [3] установлена принципиальная возможность делигнификации древесины кислородом в водных растворах уксусной кислоты. Выяснено, что скорость растворения компонентов древесины зависит от содержания воды в реакционной смеси. Кривая растворения лигнина имеет характерный максимум при концентрации уксусной кислоты в растворе 70...80 %\*, а количество переходящих в раствор углеводов с увеличением содержания воды в смеси постепенно растет. Скорость окисления лигнина кислородом в водном растворе уксусной кислоты в довольно большом диапазоне концентраций значительно выше скорости растворения углеводов.

Настоящая работа посвящена изучению влияния концентрации уксусной кислоты, а также гидромодуля процесса на свойства целлюлозы, получаемой делигнификацией еловой древесины кислородом в водном растворе уксусной кислоты.

Был проведен ряд опытов по обработке технологической щепы кислородом в растворах уксусной кислоты разной концентрации. Исходя из результатов предварительных опытов [3], исследования проводили в области концентраций, близких к оптимальной (75...85 %-я уксусная кислота) [3].

Условия проведения процесса (температура обработки — 150 °С, гидромодуль — 10, начальное давление кислорода — 1,5 МПа) в этой серии опытов были идентичными, продолжительность же варки зависела от глубины окисления, которую определяли по количеству поглощенного в ходе процесса кислорода, т. е. по уменьшению его парциального давления. Поэтому содержание лигнина в целлюлозе и выход конечных продуктов окисления (оксида и диоксида углерода, определяемых согласно [4]) почти не изменились (табл. 1).

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, с увеличением содержания воды в варочном растворе от 15 до 25 % продолжительность

\* Здесь и далее дана объемная доля основных компонентов варочного раствора.

Таблица 1

Влияние концентрации уксусной кислоты на варку  
(150 °С) и свойства целлюлозы (~60 °ШР)

Основные параметры	Численные значения параметров для серии опытов		
	1	2	3
Условия обработки			
Объемное соотношение уксусная кислота : вода	85 : 15	80 : 20	75 : 25
Продолжительность, мин	216	210	174
Гидроמודуль	10	10	10
Результаты обработки			
Расход кислорода, % а. с. д.	11,5 ± 0,5	10,1 ± 0,1	10,9 ± 0,1
Выход диоксида углерода, % а. с. д.	7,3 ± 0,7	7,3 ± 0,6	7,3 ± 0,1
» оксида углерода, % а. с. д.	0,20 ± 0,10	0,80 ± 0,02	0,86 ± 0,01
» целлюлозы, % а. с. д.	52,0 ± 1,0	51,4 ± 0,4	46,7 ± 0,1
» непровара, % а. с. д.	1,0 ± 0,3	1,2 ± 0,5	5,8 ± 0,6
Показатели целлюлозы			
Содержание лигнина, % а. с. д.	5,4 ± 0,5	5,4 ± 0,5	5,3 ± 0,2
» экстрактивных веществ (дихлор-метан), % а. с. д.	0,18	0,19	0,15
Показатели механической прочности целлюлозы			
Разрывная длина, м	8 470	9 000	10 400
Сопrotивление раздиранию, мН	380	370	440
» продавливанию, кПа	400	450	410
» излому, число двойных перегибов	857	1 160	926

Примечание. Обработку проводили в 1-литровом качающемся автоклаве (50 мин<sup>-1</sup>). Время выхода на изотермический режим (1 ч) включали в общую продолжительность процесса. Начальное давление кислорода — 1,48 МПа. В исходной древесине содержание экстрактивных веществ (спирт : бензол как 1 : 2) — 1,8 %, лигнина — 26,5 %.

делигнификации уменьшается. Выход целлюлозы также снижается, а количество непровара растет.

Механические показатели волокнистого материала — разрывная длина и сопротивление раздиранию — с ростом содержания воды в варочном растворе немного улучшаются, а такие показатели, как сопротивление продавливанию и сопротивление излому, имеют максимум при содержании воды в системе — 20 %.

Можно сделать вывод, что для получения целлюлозы наиболее целесообразно использовать в качестве варочного раствора 80 %-ю уксусную кислоту.

Рассмотренные результаты показали, что добавление воды в реакционную систему при делигнификации древесины кислородом в уксусной кислоте оказывает как положительное, так и отрицательное влияние. С одной стороны, скорость процесса с понижением концентрации уксусной кислоты в варочном растворе возрастает, о чем свидетельствует сокращение продолжительности процесса (табл. 1). С другой стороны, с ростом содержания воды в реакционной смеси увеличивается количество непровара, что, скорее всего, является следствием усиления нежелательных реакций конденсации лигнина. Это, очевидно, связано как с ухудшением растворимости кислорода (т. е. с уменьшением количества растворенного кислорода), так и с повышением роли гидролитических реакций.

Понижение температуры процесса (табл. 2), при прочих равных условиях, приводит к замедлению делигнификации, о чем свидетельствует снижение количества потребленного на варку кислорода и повышение выхода полуфабриката, содержащего значительно большее количество остаточного лигнина.

Таблица 2

**Влияние температуры и гидромодуля на варку в уксусной кислоте  
и свойства целлюлозы (~60 °ШР)**

Основные параметры	Численные значения параметров для серии опытов		
	4	5	6
Условия обработки			
Объемное соотношение уксусная кислота : вода	80 : 20	80 : 20	80 : 20
Температура, °С	145	145	145
Гидромодуль	10	7	5
Результаты обработки			
Расход кислорода, % а.с.д.	8,94	9,20	12,99
Выход диоксида углерода, % а.с.д.	4,42	4,57	6,82
» оксида углерода, % а.с.д.	0,49	0,62	0,82
» целлюлозы, % а.с.д.	56,7	49,2	53,0
» непровара, % а.с.д.	4,5	4,7	3,8
Показатели целлюлозы			
Содержание лигнина, % а.с.д.	11,8	9,2	9,4
» экстрактивных веществ (дихлор-метан), % а.с.д.	1,18	0,48	0,98
Показатели механической прочности целлюлозы			
Разрывная длина, м	8 200	9 300	8 950
Сопrotивление раздиранию, мН	380	340	290
» продавливанию, кПа	340	394	345
» излому, число двойных перегибов	2 720	320	145

Примечание. Варки проводили в 2-литровом качающемся автоклаве (50 мин<sup>-1</sup>). Время выхода на изотермический режим (1 ч) включали в общую продолжительность процесса. Содержание экстрактивных веществ (спирт : бензол) и лигнина в исходной древесине составляет соответственно 1,8 и 26,5 %.

Уменьшение относительного объема жидкой фазы значительно отражается на выходе волокнистого полуфабриката и содержании в нем лигнина, особенно при снижении гидромодуля от 10 до 7. Свойства получаемого волокнистого материала, за исключением показателя разрывной длины, с уменьшением объема варочного раствора ухудшаются, причем сопротивление излому весьма значительно.

При снижении гидромодуля процесса увеличивается количество потребленного на варку кислорода и выход диоксида углерода, что указывает на ускорение и углубление происходящих окислительных реакций. Очевидно, это связано с тем, что с уменьшением отношения объема жидкой фазы к массе древесного вещества концентрация кислот, образующихся при окислении компонентов древесины, повышается. Поэтому возрастает их каталитическое действие на реакции, приводящие к деградации лигноуглеводного комплекса.

Таким образом, исследование влияния концентрации уксусной кислоты и гидромодуля процесса на свойства целлюлозного полуфабриката, получаемого делигнификацией древесины ели кислородом в водном растворе уксусной кислоты, показало, что при температуре 145... 150 °С, гидромодуле 10, начальном давлении кислорода 1,5 МПа удастся получить целлюлозу с достаточно высоким выходом и удовлетворительными механическими показателями при концентрации уксусной кислоты 80 %.

Показатели механической прочности полученных целлюлоз, за исключением сопротивления продавливанию и сопротивления раздиранию, приближаются, а в некоторых случаях и превышают показатели сульфитных целлюлоз [5].

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Богомолов Б. Д., Грошев А. С. Делигнификация древесины органическими растворителями. (Обзор) // *Химия древесины*.—1980.—№ 3.—С. 3—16. [2]. Дейнеко И. П. Основные направления и координация работ в области химии древесины и целлюлозы до 2000 года // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф.—Л., 1988.—Ч. 1.—С. 34—35. [3]. Дейнеко И. П., Костюкевич Н. Г. Кислородная варка древесины в уксусной кислоте. (Краткое сообщение) // *Химия древесины*.—1989.—№ 5.—С. 112. [4]. Дейнеко И. П., Никольский С. Н. О количественном определении расхода кислорода при кислородной варке // *Химия древесины*.—1983.—№ 1.—С. 54—57. [5]. Лендъел П., Морваи Ш. *Химия и технология целлюлозного производства* / Под ред. А. Ф. Тищенко. Пер. с нем.—М.: Лесн. пром-сть, 1978.—544 с. [6]. Разумовский С. Д. Кислород — элементарные формы и свойства.—М.: Химия, 1979.—304 с. [7]. Симхович Б. С., Зильберштейн М. А. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты // *Химия древесины*.—1986.—№ 3.—С. 34—42. [8]. Фролов Г. М., Шабуров М. А. Производство уксусной кислоты.—М.: Лесн. пром-сть, 1978.—240 с. [9]. Schuerch C. Properties of liquids and their relation to the solubility swelling. Isolation and fraction of lignin // *J. Amer. Chem. Soc.*—1952.—Vol. 74.—P. 5061—5067.

---

Поступила 17 июля 1989 г.

## ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

УДК 630\*6

ВЗАИМОЗАМЕЩАЕМОСТЬ РЕСУРСОВ  
ПРИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЛЕСНОГО ХОЗЯЙСТВА

Б. Н. ЖЕЛИБА

Белорусский технологический институт

В экономической литературе еще недостаточно раскрыт вопрос о взаимодействии отдельных сторон и факторов интенсификации производства. Так, задаваясь целью снизить прежде всего трудоемкость продукции и добиться улучшения использования трудовых ресурсов, нельзя не принимать в расчет, как это отразится на других параметрах — материалоемкости, фондоемкости. Если данные показатели ухудшатся, то в какой мере это допустимо. Такие вопросы встают тем более остро, что за последнее десятилетие отмечены негативные явления в нашей экономике, связанные именно со снижением фондоотдачи и ростом материалоемкости производства. Это относится и к лесному хозяйству. Поэтому рассмотрение интенсификации социалистического производства предполагает необходимость исследовать ее направления и формы.

Одна из первых попыток составить классификацию направлений и форм интенсификации была предпринята А. И. Ноткиным [4]. Варианты интенсивного развития экономики определяются в первую очередь их направлениями — ресурсоемким и ресурсоэкономным. В промышленности для ресурсоемкого направления характерно то, что экономия по одному фактору производства достигается за счет другого. К примеру, снижение трудоемкости обеспечивается ростом фондоемкости. Такое ресурсоемкое направление выступает в фондоемкой трудосберегающей форме. При ресурсоэкономном направлении, как правило, достигается экономия за счет всех факторов производства. Если в наибольшей степени достигается экономия живого труда без ухудшения использования сырья, материалов, основных фондов, то налицо трудосберегающая форма ресурсоэкономного направления [3]. В реальной действительности экстенсивный и интенсивный типы развития тесно переплетаются, они редко встречаются в чистом виде. Поэтому возник термин — преимущественно интенсивный тип расширенного воспроизводства, выражающийся в преобладании экономии затрат одних ресурсов над дополнительным расходом других. По мнению А. И. Ноткина, интенсивный тип расширенного воспроизводства, возникнув в недрах и при преобладании экстенсивного, проходит стадию преимущественно интенсивного развития, когда экономия одного ресурса достигается за счет дополнительного расхода другого при общем снижении затрат на единицу продукции, и стадию всесторонне интенсивного развития, которое осуществляется при экономии всех видов ресурсов. Тенденции взаимозамещаемости ресурсов подметил еще К. Маркс, который писал, что «масса и стоимость применяемых машин возрастает с развитием производительной силы труда, но не пропорционально росту самой производительной силы, т. е. не пропорционально увеличению количества продукта, доставляемого этими машинами» [1, с. 121]. Сказанное справедливо и для лесного хозяйства как отрасли материального производ-