

УДК 676.16.022.62

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ НА РАСТВОРЕНИЕ ЛИГНИНА В УСЛОВИЯХ КИСЛОРОДНО-УКСУСНОКИСЛОТНОЙ ВАРКИ

А. Б. НИКАНДРОВ

С.-Петербургская лесотехническая академия

В настоящее время важнейшей проблемой целлюлозно-бумажной промышленности является разработка и внедрение технологий, которые позволили бы резко поднять эффективность производства за счет сокращения капитальных затрат, более рационального использования сырья, тепловых и энергетических ресурсов, а также снизить экологическую вредность процессов.

Таким новым способом получения целлюлозы является органосольвентный, позволяющий более полно использовать компоненты древесины и предусматривающий возможность создания замкнутого цикла варочного реагента. Один из вариантов органосольвентного способа — процесс, идущий с окислением древесины кислородом в водно-органических средах, который разрабатывается на кафедре органической химии ЛТА.

Размер древесного сырья является основным фактором, обуславливающим скорость пропитки при варке. Поэтому цель данной работы — изучить влияние размеров сырья на процесс делигнификации древесины кислородом в среде водной уксусной кислоты.

Варки древесины ели в виде щепы промышленных рубок, опилок размерами 2...3 и 0,25...0,50 мм проводили в качающемся автоклаве вместимостью 1 л с использованием водных растворов 80 %-й уксусной кислоты при температуре 130, 140 и 150 °С. Гидро модуль варки 50 : 1. Соотношение вода : уксусная кислота, равное 20 : 80, взято на основании предыдущих исследований [1]. Продолжительность варки составляла 30...180 мин. Время подъема до заданной температуры 25 мин. Непосредственно перед достижением заданной температуры варки в автоклав из промежуточной емкости подавали 5,25 л кислорода. Благодаря высокому гидромодулю и избытку кислорода, изменение концентрации реагентов в варочном растворе во время варки было незначительным. После варки древесный остаток отделяли от варочного раствора на стеклянном пористом фильтре и промывали сначала свежим варочным раствором, а затем водой. Древесный остаток сушили в сушильном шкафу, определяли выход и массовую концентрацию лигнина по мето-

Таблица 1

Древесное сырье	Массовая доля, %	
	лиг-нина	экстрактивных веществ
Щепа	27,6	2,0
Опилки, мм:		
2...3	28,8	2,6
0,25...0,50	26,5	1,8

ду Кенига — Комарова. Для того чтобы учесть изменения, происходящие в древесине в период выхода на изотермический режим до подачи кислорода, проводили холостые варки. В отработанных щелоках на спектрофотометре Specord UV vis при длине волны 280 нм определяли оптическую плотность, характеризующую поглощение ароматических структур лигнина. Расчет избирательности процесса варки проводили согласно [3].

Таблица 2

Древесное сырье	Температура варки, °С	Продолжительность варки, мин	Выход, %	Массовая доля лигнина, %	Избирательность	Оптическая плотность
Холостые варки						
Щепа	130	—	98,5	18,1	—	—
	140	—	96,3	27,7	0,75	—
	150	—	95,8	27,8	0,61	—
Опилки, мм: 2...3	130	—	92,9	28,6	1,21	—
	140	—	89,1	28,1	1,41	—
	150	—	89,3	28,5	1,15	—
0,25...0,50	130	—	92,6	25,4	2,24	—
	140	—	89,0	25,4	1,73	—
	150	—	87,7	25,4	1,54	—
Рабочие варки						
Щепа	130	30	95,8	27,2	2,17	0,08
		60	81,8	27,0	1,32	0,17
		120	85,6	25,6	1,86	0,26
		180	79,8	24,9	1,17	0,38
	140	30	89,5	26,9	1,14	0,12
		60	82,2	25,3	1,61	0,31
		120	73,9	21,7	2,21	0,43
		180	65,3	16,6	2,58	0,79
	150	30	82,6	25,9	1,52	0,22
		60	71,1	21,3	2,08	0,56
		120	60,4	14,0	2,57	0,98
		180	51,7	6,0	2,81	1,22
Опилки, мм: 2...3	130	30	87,2	27,6	1,58	0,25
		60	81,4	26,9	1,55	0,37
		120	74,7	25,3	1,67	0,50
		180	69,8	23,7	1,77	0,64
	140	30	77,8	26,2	1,59	0,40
		60	73,2	25,1	1,65	0,55
		120	63,0	19,9	2,03	0,87
		180	57,0	14,0	2,43	1,00
	150	30	69,9	23,7	1,77	0,63
		60	59,7	16,9	2,26	0,95
		120	49,7	6,3	2,70	1,34
		180	45,9	3,4	2,62	1,48
0,25...0,50	130	30	85,0	25,1	1,52	0,23
		60	78,8	24,0	1,61	0,37
		120	72,0	22,0	1,76	0,43
		180	70,3	20,9	1,89	0,50
	140	30	76,6	23,9	1,55	0,29
		60	69,7	21,0	1,84	0,56
		120	60,7	15,6	2,19	0,82
		180	56,1	9,2	2,72	0,96
	150	30	67,1	20,1	1,87	0,64
		60	57,7	12,9	2,36	1,00
		120	50,3	3,8	2,81	1,38
		180	46,1	1,6	2,61	1,28

Примечание. Навеска древесного сырья на варку 5 г.

Характеристика древесного сырья представлена в табл. 1.

В табл. 2 приведены результаты кислородно-уксуснокислотных варок. Сравнивая избирательность варочного процесса (отношение растворенного лигнина к растворенным углеводам), можно отметить, что в рассматриваемых условиях она почти не зависит от размеров перерабатываемого древесного сырья, при этом с увеличением продолжительности и температуры варки (в изученных интервалах) заметно повышается, т. е. растворение лигнина идет более интенсивно, чем углеводов.

Для определения константы скорости реакции применяли графический метод. Прямые на рис. 1, отражающие зависимость полулогарифмических анаморфоз изменения массовой концентрации лигнина от продолжительности варки τ , указывают на то, что кинетика реакции делигнификации удовлетворительно описывается уравнением псевдопервого порядка.

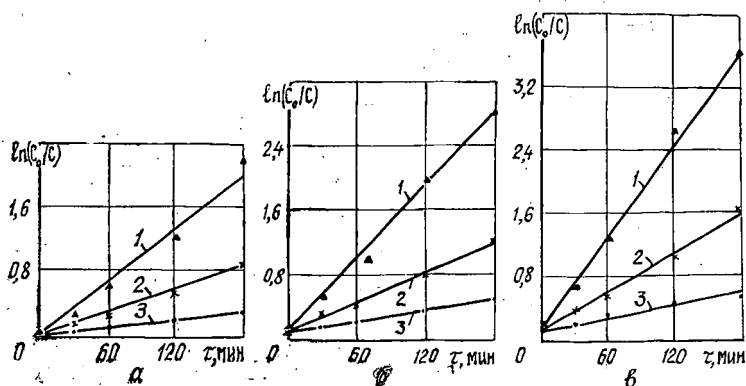


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых делигнификации щепы (а), опилок размерами 2...3 мм (б) и 0,50...0,25 мм (в) при различной температуре: 1—150; 2—140; 3—130 °С

Вычисление тангенса угла наклона прямых позволило найти константу скорости реакции K . Для определения энергии активации также был применен графический метод, который заключается в нахождении тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln K - 1/T$ (рис. 2). Энергетические параметры варок представлены в табл. 3. Температурные коэффициенты (K_{t+10}/K) дают возможность дополнительно оценить эти параметры.

Из полученных данных следует, что варка опилок мелкой фракции характеризуется максимальными значениями энергии активации и константы скорости реакции. Следовательно, с повышением температуры скорость кислородно-уксуснокислотной делигнификации опилок размером 0,25...0,50 мм увеличивается в большей степени, чем при варке более крупного древесного сырья. Необходимо отметить, что для всех изученных размеров древесного сырья значения энергии активации находятся в интервале 125...140 кДж/моль и хорошо коррелируют с дан-

Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости делигнификации: 1—щепы; 2—опилки размером 2...3 мм; 3—опилки размером 0,50...0,25 мм

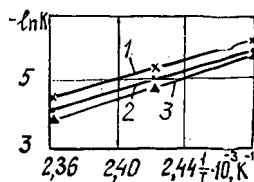


Таблица 3

Древесное сырье	Температура, °С	Константа скорости реакции $K \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹	Температурный коэффициент	Энергия активации, кДж/моль
Щепа	150	10,9	2,31	125
	140	4,7	2,76	
	130	1,7	—	
Опилки, мм: 2...3	150	15,5	2,38	129
	140	6,5	2,41	
	130	2,7	—	
0,25...0,50	150	19,2	2,06	140
	140	9,3	—	
	130	2,9	—	

ными для сульфатной варки (134 кДж/моль) [2]. Значения температурных коэффициентов составляют больше двух. На основании этого можно заключить, что процесс делигнификации, идущий в области, близкой к кинетической, демонстрирует отсутствие значительных проблем с диффузией варочных реагентов в щепу или в крупную фракцию опилок (2...3 мм).

На рис. 3 показаны графики, отражающие связь между оптической плотностью отработанного варочного раствора и массовой концентрацией лигнина в целлюлозе. Эти зависимости для всех размеров древесного сырья представляют собой прямые линии.

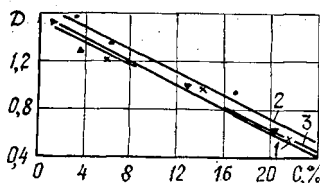


Рис. 3. Зависимость оптической плотности отработанного варочного раствора D от массовой доли лигнина C в целлюлозе: 1 — щепа; 2 — опилки размером 2...3 мм; 3 — опилки размером 0,50...0,25 мм

Выводы

1. Отсутствие значительных проблем с диффузией варочных реагентов в щепу или крупную фракцию опилок указывает на возможность использования для кислородно-уксуснокислотной варки традиционного варочного оборудования.

2. Прямолинейная зависимость оптической плотности отработанного варочного раствора от массовой концентрации лигнина в целлюлозе позволяет контролировать процесс делигнификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Дейнеко И. П., Костюкевич Н. Г., Измайлова Н. Ф. Свойства кислородно-уксуснокислой целлюлозы // Лесн. журн.—1990.—№ 1.—С. 100—103.—(Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы.—М.: Лесн. пром-сть, 1990.—600 с. [3]. Никандров А. Б. О механизме каталитического действия системы антрахинон / антрагидрохинон в условиях щелочной варки древесины: Дис. ... канд. хим. наук.—Л., 1985.—164 с.