

УДК 676.164.8

**К ВОПРОСУ О ДЕЛИГНИФИКАЦИИ
ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ В СИСТЕМЕ
ГИДРОКСИД КАЛИЯ–ГИДРАЗИН–ИЗОБУТИЛОВЫЙ СПИРТ–ВОДА**© *В.А. Удальцов, асп.*Г.А. Пазухина, *д-р техн. наук, проф.*

С.-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, Институтский пер., д. 5, г. С.-Петербург, Россия, 194021; e-mail: vudalcv@rambler.ru; gal.pazukhina@yandex.ru

Для развития технологии щелочной варки древесины в целях получения целлюлозы предложено применять в качестве основного делигнифицирующего реагента гидроксид калия и использовать разработанную на его основе композиционную варочную систему: гидроксид калия–гидразин–изобутиловый спирт–вода. Цель исследования – установить влияние этой системы на процесс делигнификации древесины березы, а также выявить роль гидразина в этом процессе. Особенностью делигнификации древесины в исследуемой системе является предварительная пропитка щепы водным раствором, содержащим гидроксид калия и гидразин, отбор избытка пропиточного раствора и последующая варка с введением изобутилового спирта. Переменные факторы: концентрация гидроксида калия в пропиточном растворе (80 ... 200 г $K_2O/дм^3$) и конечная температура варки (120...140 °С). В результате была получена целлюлоза с широким диапазоном выхода (46,6...55,2 %) при содержании лигнина 2,4...17,6 % от массы целлюлозы. По мере понижения конечной температуры от 140 до 130 °С при равной продолжительности варки делигнификация древесины березы до одинакового количества остающегося в целлюлозе лигнина происходит со значительным увеличением концентрации гидроксида калия в используемом для пропитки растворе. Начиная с температуры 125 °С, процесс делигнификации существенно замедляется, и получить целлюлозу с содержанием лигнина менее 5,6 % от массы древесины в пределах применяемых концентраций гидроксида калия в задаваемом на пропитку растворе не удалось. Установлено, что гидразин как восстановитель наибольшую активность проявляет во время разложения на газообразные продукты: N_2 , H_2 и NH_3 . Чем выше температура варки, тем больше расход гидразина на химические реакции и тем более глубоко происходит процесс делигнификации древесины березы при равных продолжительности варки и концентрации гидроксида калия в растворе, используемом на пропитку. Понижение конечной температуры варки до 125 °С (и особенно до 120 °С) резко замедляет процесс делигнификации, несмотря на увеличение концентрации гидроксида калия до 200 г $K_2O/дм^3$, и усиливает деструкцию углеводов. Установлено, что конечная температура варки древесины березы в системе гидроксид калия–гидразин–изобутиловый спирт–вода лимитируется температурой разложения гидразина на газообразные продукты и может быть понижена до 130 °С без ущерба для выхода целлюлозы и скорости делигнификации.

Ключевые слова: делигнификация, древесина, береза, гидроксид калия, гидразин, изобутиловый спирт, вода.

Введение

Проблема острого дефицита энергетических ресурсов в мире может быть решена за счет поиска новых источников энергии и разработки энергосберегающих технологий для производства различных видов продукции. Второй путь более перспективен, так как позволяет решать как экологические, так и экономические проблемы производства.

Одним из перспективных направлений дальнейшего развития щелочной варки целлюлозы является замена основного делигнифицирующего реагента гидроксида натрия на гидроксид калия и создание на его основе композиционных варочных систем, когда каждый вводимый в систему компонент вносит свой особый вклад в решение проблем щелочного способа варки. Имеющиеся в литературе сведения о взаимодействии гидроксида калия с древесиной достаточно скудны [2, 5, 8, 12]. Однако за последние 10 лет интерес к этому виду основания существенно повысился в связи с увеличивающимся вовлечением в производство целлюлозы отходов сельскохозяйственного производства [9–11].

Соединения калия широко востребованы во многих отраслях промышленности, но основным потребителем остается аграрное производство. Применение гидроксида калия при получении целлюлозы возможно, если содержащиеся в отработанном после выделения целлюлозы растворе соединения калия и продукты деструкции растительного сырья использовать в качестве органоминеральных удобрений. Известно [7], что лигнин и его производные, получаемые в виде отходов производства целлюлозы, повышают агрохимическую эффективность минеральных удобрений, продукты деструкции углеводов служат источником энергии для почвенной микрофлоры [1].

Особый интерес для выделения целлюлозы из древесины представляет варочная система, состоящая из гидроксида калия, гидразина, изобутилового спирта и воды [4]. Гидразин, являясь восстановителем и щелочным реагентом, ускоряет процесс делигнификации древесины и одновременно защищает углеводные компоненты от реакции отщепления («*peeling*»), повышая выход целлюлозы. Ограниченно смешивающийся с водой изобутиловый спирт не растворяет гидроксид калия и гидразин. После пропитки древесной щепы водным раствором, содержащим гидроксид калия и гидразин, и отбора избытка пропиточного раствора добавляемый на варку изобутиловый спирт препятствует выходу из капиллярно-пористой системы древесины делигнифицирующих реагентов, сохраняя их высокую концентрацию в зоне реакций.

В данной работе исследовано влияние концентрации гидроксида калия в растворе, задаваемом на пропитку, и температуры варки на процесс делигнификации древесины березы в системе гидроксид калия–гидразин–изобутиловый спирт–вода.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали спелую (65 лет) древесину березы повислой *Betula pendula*, заготовленную в Тосненском р-оне Ленинградской обл. Компонентный состав этого образца, %: целлюлоза Кюршнера–Хоффера – 45,8; целлюлоза Кюршнера–Хоффера за вычетом пентозанов – 40,6; лигнин – 20,9; пентозаны – 24,6; смола (экстракция ацетоном) – 2,0; вещества, растворимые в горячей воде – 1,8; зола – 0,14 (от массы абс. сух. древесины) [3]. Варке подвергали воздушно-сухую щепу длиной 20...25 мм, шириной 20...25 мм, толщиной 2...4 мм. Пропитку и варки проводили в стальных автоклавах вместимостью 0,4 дм³, обогреваемых в глицериновой бане. В каждый автоклав загружали 30 г воздушно-сухой щепы. Условия пропитки были определены в ранее проведенных исследованиях [6]: температура (20±2) °С,

**Результаты варок древесины березы в системе
гидроксид калия–гидразин–изобутиловый спирт–вода**

№ варки	Конечная температура варки, °С	Концентрация КОН на пропитку, г К ₂ О /дм ³	Выход целлюлозы, % от массы древесины	Лигнин, % от массы целлюлозы
1	140	80	51,2	7,9
2		90	50,1	6,8
3		100	49,0	5,5
4		110	47,9	4,0
5		120	46,6	2,4
6	135	100	50,4	8,6
7		110	49,8	7,6
8		120	48,9	6,4
9		130	48,1	5,2
10		140	47,1	4,1
11	130	100	52,5	12,0
12		110	52,0	11,1
13		120	51,2	10,2
14		130	50,4	9,2
15		140	49,7	8,1
16		160	48,3	6,8
17		180	46,7	4,2
18	125	160	52,6	13,5
19		170	51,7	12,9
20		180	50,9	12,5
21		190	50,0	12,0
22		200	48,7	11,4
23	120	140	55,2	17,6
24		150	54,3	17,3
25		160	53,6	17,2
26		180	51,8	16,9
27		200	50,4	16,4

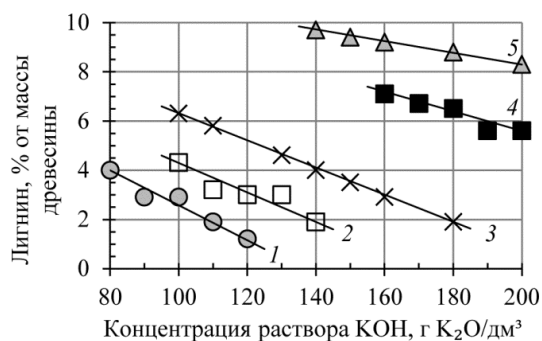
продолжительность 5 ч, жидкостный модуль 4:1. Содержание гидразина в пропиточном растворе составляло 20 % от массы абс. сух. древесины и было одинаковым для всех серий варок. По завершении пропитки отбирали одинаковый объем отекающего раствора и добавляли равное количество изобутилового спирта с сохранением жидкостного модуля при варке 3,5:1,0. Температурный график варки: подъем температуры до конечной – 30 мин, варка на конечной температуре – 150 мин. Переменными факторами варки являлись концентрация гидроксида калия в пропиточном растворе – 80...200 г $K_2O/дм^3$; конечная температура варки – 140...120 °С.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате выполненных экспериментов были получены образцы целлюлозы, имеющие широкий диапазон выхода (46,6...55,2 % от массы древесины) при содержании лигнина 2,4...17,6 % (см. таблицу).

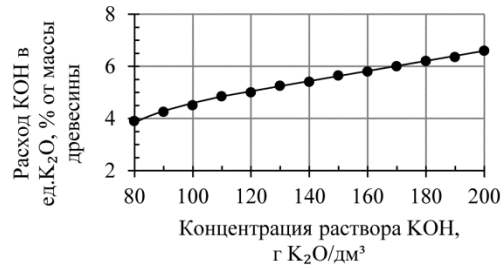
По мере понижения конечной температуры от 140 до 130 °С при равной продолжительности варки делигнификация древесины березы до одинакового количества остающегося в целлюлозе лигнина происходит со значительным увеличением концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе (рис. 1). Так, например, для достижения содержания лигнина в целлюлозе 4 % от массы древесины при конечной температуре варки 140 °С достаточно иметь концентрацию гидроксида калия в пропиточном растворе 80 г $K_2O/дм^3$, а при конечной температуре 130 °С ее необходимо увеличивать до 140 г $K_2O/дм^3$.

Рис. 1. Зависимость содержания лигнина в целлюлозе от концентрации КОН в пропиточном растворе и конечной температуры варки:
1 – ○ 140 °С; 2 – □ 135;
3 – × 130; 4 – ■ 125;
5 – ▲ 120 °С

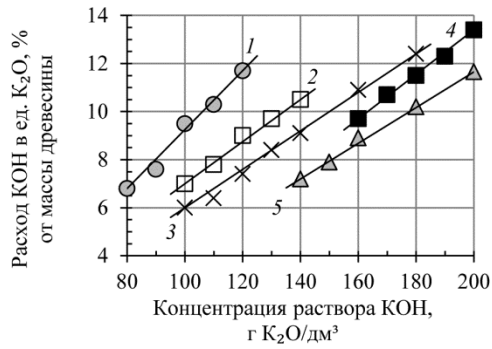


Для достижения более глубокой степени делигнификации целлюлозы (2,0 % лигнина от массы древесины) при сохранении одинаковой продолжительности варки на конечной температуре потребовалось увеличить концентрацию гидроксида калия в пропиточном растворе как в пределах каждой используемой температуры, так и по мере понижения конечной температуры варки от 140 до 130 °С. Начиная с температуры 125 °С процесс делигнификации существенно замедлился и получить целлюлозу с содержанием лигнина менее 5,6 % от массы древесины в пределах использованных концентраций гидроксида калия в растворе, задаваемого на пропитку, не удалось.

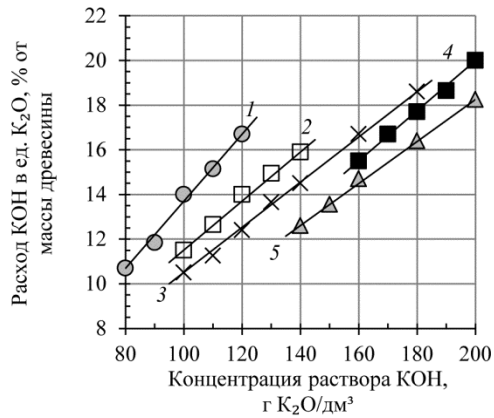
Для объяснения происходящих процессов был определен расход основных делигнифицирующих реагентов (гидроксида калия и гидразина) на химические реакции с древесиной при пропитке, варке и суммарно. Как показано на рис. 2 а, несмотря на низкую температуру пропитки (20 ± 2) °С,



а



б



в

Рис. 2. Расход КОН (в ед. К₂О) на химические реакции с древесиной березы на стадии пропитки (а), варки (б) и суммарно при пропитке и варке (в) в зависимости от концентрации КОН в пропиточном растворе и конечной температуры варки (см. обозначения на рис. 1)

повышение концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе от 80 до 200 г $K_2O/дм^3$ непрерывно и практически с постоянной скоростью увеличивает расход гидроксида калия на химические реакции с древесиной от 4,0 до 6,7 % (в ед. K_2O) от массы древесины березы.

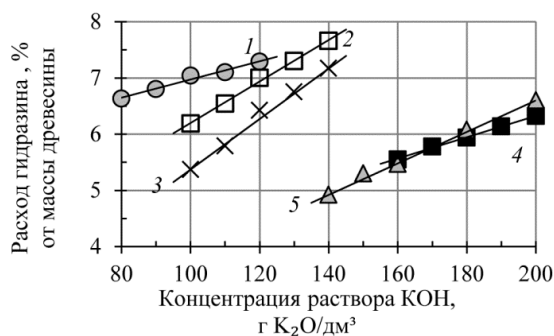
Объяснить это можно развитием набухания древесины по мере повышения концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе, а следовательно, увеличением доступности кислотных групп гемицеллюлоз и лигнина для взаимодействия с гидроксидом калия, а также усиливающимся переходом низкомолекулярных углеводов и лигнина в раствор с последующей деструкцией до образования различных кислот. Гидразин практически не участвует в химических реакциях с древесиной на ступени пропитки, и его расход не превышает 0,2...0,3 % от массы древесины.

После отбора пропиточного раствора (50 % от объема, заданного на пропитку) и замены его на 75 %-й (от объема отобранного раствора) изобутиловый спирт начинается быстрый подъем температуры и последующая варка на конечной температуре по описанному ранее режиму.

Как показано на рис. 2 б, при одинаковой продолжительности варки расход гидроксида калия на химические реакции с древесиной непрерывно растет в пределах каждой температуры с практически постоянной скоростью независимо от концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе.

Расход гидразина (рис. 3) также увеличивается для каждой отдельной температуры по мере увеличения концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе, но понижается по мере уменьшения конечной температуры варки. Особенно это заметно при переходе от температуры 130 °С к температуре 125 и 120 °С.

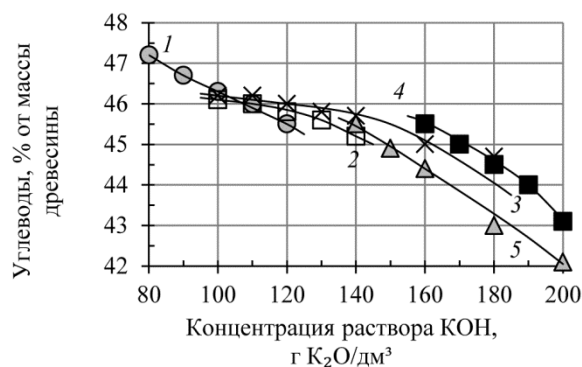
Рис. 3. Расход гидразина на химические реакции суммарно при пропитке и варке щепы древесины березы в зависимости от концентрации KOH в задаваемом на пропитку растворе и конечной температуры варки (см. обозначения на рис. 1)



Такое поведение гидразина свидетельствует о том, что температура варки имеет важное значение для способности гидразина вступать в химические реакции с составляющими древесиной компонентами. В условиях щелочной варки гидразин начинает разлагаться с образованием газообразных продуктов (N_2 , H_2 и NH_3) по достижении температуры 125 °С. Дальнейшее повышение температуры варки ускоряет этот процесс, что благоприятно сказывается

ется как на процессе делигнификации (см. рис. 1, кривые 1–3), так и устойчивости углеводных компонентов древесины по отношению к щелочной деструкции (рис. 4, кривые 1–3). Содержание углеводов в целлюлозе рассчитывали как разницу между выходом целлюлозы и содержанием в ней лигнина, смолы и золы.

Рис. 4. Содержание углеводов в целлюлозе в зависимости от концентрации КОН в задаваемом на пропитку растворе и конечной температуры варки (см. обозначения на рис. 1)



Результаты выполненного исследования свидетельствуют о том, что гидразин как восстановитель наибольшую активность проявляет во время разложения. Чем выше температура варки, тем больше расход гидразина и тем более глубоко происходит процесс делигнификации древесины березы при равных времени варки и концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе. Для достижения равной степени делигнификации древесины березы при одинаковой продолжительности варки и одинаковом количестве задаваемого на варку гидразина по мере понижения конечной температуры варки от 140 до 130 °С необходимо увеличивать концентрацию гидроксида калия в пропиточном растворе. Понижение конечной температуры варки до 125 °С (особенно до 120 °С) резко замедляет процесс делигнификации древесины березы, несмотря на увеличение (до 200 г К₂О/дм³) концентрации раствора гидроксида калия при пропитке, что усиливает щелочную деструкцию углеводов. В виду слабого развития реакции разложения гидразина при температуре 125 °С теряет способность ускорять процесс делигнификации древесины и защищать углеводы от щелочной деструкции.

Выводы

1. Конечная температура варки древесины березы в системе гидроксид калия–гидразин–изобутиловый спирт–вода лимитируется температурой начала разложения гидразина на газообразные продукты (N₂, H₂ и NH₃).

2. При взаимодействии с древесиной березы гидразин начинает разлагаться на газообразные продукты при температуре 120...125 °С. В этот период активность гидразина как восстановителя еще крайне низка, и он практически

не реализует свою способность ускорять процесс делигнификации и защищать углеводы от щелочной деструкции.

3. Конечная температура варки древесины березы может быть понижена до 130 °С без ущерба для выхода целлюлозы и скорости делигнификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолов Б. Д., Сапотницкий С. А., Соколов О. М. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: учеб. для вузов. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 360 с.
2. Непенин Ю. Н., Выборнова Л. Н. Калиево-сульфатная целлюлоза // Журнал прикладной химии. 1959. Т. 32, вып. 6. С. 1332–1340.
3. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.
4. Пазухина Г. А., Давляшин К. С. Гидразин и возможности его применения при получении целлюлозы из древесины // Изв. СПбГЛТА. 2011. Вып. 195, №2. С. 163–171.
5. Пазухина Г. А., Давляшин К. С. Комплексная переработка растительного сырья при получении целлюлозы с использованием соединений калия // Научно-технические решения актуальных проблем на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности: тезисы докл. междунар. научн-практ. семинара. Минск, БГТУ, 2008. С. 36–39.
6. Пат. 2513387 РФ, МПК D 21 C 1/00. Способ получения целлюлозного полуфабриката / Пазухина Г.А., Давляшин К.С. № 2012118830/12; заявл. 05.05.2012; опубл. 20.04.2014, Бюл. № 11.
7. Тельшева Г.М., Панкова Р.Е. Удобрения на основе лигнина. Рига: Зинатне, 1978. 64 с.
8. Brintzinger H. Kaliumsulfatverfahren für Herstellung von Zellstoff // Kolloid – Zeitschrift. 1941. Bd. 95, N. 2. S. 212.
9. Huang G., Liang X., Chen Z., Li C. Environmentally friendly pulping process for rice straw to eliminate black liquor discharge // TAPPI Journal. June 2011. P. 39–44.
10. Huang G., Zhang C., Chen Z. Pulping of Wheat Straw with Caustic Potash-Ammonia Aqueous Solutions and Its Kinetics // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2006. Vol. 14, N 6. P. 729–733.
11. Huang G-L., Shi J. X., Langrish T. A. G. Environmentally friendly bagasse pulping with NH₄OH–KOH–AQ // Journal of Cleaner Production. 2008. Vol. 16, N 12. P. 1287–1293.
12. Lusby G.R., Maass O. The delignification of wood by strong alkaline solutions // Canadian Journal of Research. 1937. Vol. 15, sect. B, N 12. P. 536–544.

Поступила 17.07.14

UDC 676.164.8

Revisiting the Question of Birch Wood Delignification in the Potassium Hydroxide–Hydrazine–Isobutyl Alcohol–Water System

V.A. Udaltsov, Postgraduate Student

G.A. Pazukhina, Doctor of Engineering, Professor

St. Petersburg State Forest Technical University, Institutskiy per., 5, St. Petersburg, 194021, Russia; e-mail: vudalcv@rambler.ru, e-mail: gal.pazukhina@yandex.ru

In this investigation, potassium hydroxide is used as the main delignification reagent and as a base for the creation of a composite cooking system that also consists of hydrazine, isobutyl alcohol and water. The ultimate purpose is to further develop the technology of alkaline pulping in order to produce cellulose. The aim of this research is to establish what effect this system has on the delignification of birch wood and also to discover what role hydrazine plays in the process. The special features of delignification in this system are the preliminary impregnation of the wood chips with an aqueous solution that contains potassium hydroxide and hydrazine, the collection of the excess solution used for impregnation, and the subsequent introduction of isobutyl alcohol in the cooking process. The variable factors in this investigation were the concentration of potassium hydroxide in the impregnating solution (from 80 g K₂O/dm³ to 200 g K₂O/dm³) and the final cooking temperature (from 120 °C to 140 °C). As a result of the experiments, cellulose was obtained with a wide range of pulp yields, from 46.6 % to 55.2 %, and a lignin content of from 2.4 % to 17.6 % by weight of pulp. When the final temperature was reduced from 140 °C to 130 °C (with no change in the cooking time), delignification of the birch wood down to the same content of residual lignin was accompanied by a significant increase in the concentration of potassium hydroxide in the impregnating solution. At a temperature of 125 °C or less, delignification slowed down substantially, so much so that, within the range of potassium hydroxide concentrations used in the impregnating solution, it was impossible to obtain cellulose with a lignin content of less than 5.6 % by weight of wood. It was discovered that, when it is used as a reducing agent, hydrazine exhibits the greatest activity during decomposition into the gaseous components N₂, H₂ and NH₃. The higher the cooking temperature, the greater the consumption of hydrazine in chemical reactions and the deeper the process of delignification in birch wood, given that the cooking time remains the same, as does the concentration of potassium hydroxide in the impregnating solution. When the final cooking temperature is reduced to 125 °C, the delignification process is sharply retarded (and even more so if it is reduced to 120 °C), even if the concentration of potassium hydroxide is increased up to 200 g K₂O/dm³, and the degradation of carbohydrates is intensified. In the end, it was established that the final cooking temperature of birch wood in a potassium hydroxide – hydrazine – isobutyl alcohol – water system is limited by the temperature at which hydrazine begins to decompose into the gaseous products, and this temperature can be reduced to 130 °C without any detriment to the pulp yield and the rate of delignification.

Keywords: delignification, wood, birch, potassium hydroxide, hydrazine, isobutyl alcohol, water.

REFERENCES

1. Bogomolov B.D., Sapotnitskiy S.A., Sokolov O.M. *Pererabotka sul'fatnogo i sul'fitnogo shchelokov: uchebnik dlya vuzov* [Recycling of Kraft and Sulphite Liquor]. Moscow, 1989. 360 p.
2. Nepenin Yu.N., Vybornova L.N. Kalievo-sul'fatnaya tsellyuloza [Potash and Kraft Pulp]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian J. of Applied Chemistry], 1959, vol. 32, no. 6, pp. 1332–1340.

3. Obolenskaya A.V., El'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy: ucheb. posobie dlya vuzov* [Laboratory Researches on Wood and Pulp Chemistry]. Moscow, 1991. 320 p.

4. Pazukhina G.A., Davlyashin K.S. Gidrazin i vozmozhnosti ego primeneniya pri poluchenii tsellyulozy iz drevesiny [Hydrazine and Possibility of Its Application at Pulp Processing from Wood]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2011, vol. 195, no. 2, pp. 163–171.

5. Pazukhina G.A., Davlyashin K.S. Kompleksnaya pererabotka rastitel'nogo syr'ya pri poluchenii tsellyulozy s ispol'zovaniem soedineniy kaliya [Complex Plant Raw Material Processing in the Pulp Preparation Using the Potassium Compounds] // *Nauchno-tekhnicheskie resheniya aktual'nykh problem na predpriyatiyakh tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti: tez. dokl. mezhdunar. nauch.-prakt. seminara* [Scientific and Technical Solutions of Topical Issues in the Pulp and Paper Industry: Abs. Intern. Sci. Practical Meet.]. Belarus, Minsk, 2008, pp. 36–39.

6. Pazukhina G.A., Davlyashin K.S. *Sposob polucheniya tsellyuloznogo polufabrikata* [Method of Cellulose First Stuff Process]. Patent RF, no. 2513387, 2014.

7. Telysheva G.M., Pankova R.E. *Udobreniya na osnove lignina* [Lignin-Based Fertilizers]. Riga, 1978. 64 p.

8. Brintzinger H. Kaliumsulfatverfahren für Herstellung von Zellstoff. *Kolloid-Zeitschrift*, 1941, vol. 95, iss. 2, p. 212.

9. Huang G., Liang X., Chen Z., Li C. Environmentally Friendly Pulping Process for Rice Straw to Eliminate Black Liquor Discharge. *TAPPI Journal*, June 2011, pp. 39–44.

10. Huang G., Zhang C., Chen Z. Pulping of Wheat Straw with Caustic Potash-Ammonia Aqueous Solutions and Its Kinetics. *Chinese J. Chemical Engineering*, 2006, vol. 14, no 6, pp. 729–733.

11. Huang G-L., Shi J.X., Langrish T.A. G. Environmentally Friendly Bagasse Pulping with NH₄OH–KOH–AQ. *J. Cleaner Production*, 2008, vol. 16, no 12, pp. 1287–1293.

12. Lusby G.R., Maass O. The Delignification of Wood by Strong Alkaline Solutions. *Canadian J. Research*, 1937, vol. 15, sect. B, no. 12, pp. 536–544.

Received on July 17, 2014