

приблизительно в 3 раза при переходе из щелочной в этанольно-щелочную среду.

Вероятно, помимо вышеперечисленных, не менее значимым фактором может явиться использование катализаторов (окислительно-восстановительный катализ), содержащих металлы переменной валентности [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Каталитическое окисление древесины и ее компонентов в условиях окислительных способов делигнификации. 1. Влияние феррицианида калия на скорость окисления древесины и ее компонентов / Э. И. Чупка, С. Ж. Трофимова, С. В. Егорова, И. М. Лужанская // Химия древесины.— 1991.— № 5.— С. 19—25. [2]. Лужанская И. М. Кинетика ингибированного окисления древесины в условиях щелочной варки с предгидролизом: Дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1989.— 189 с. [3]. Сергеев А. Д. Хемилюминесценция при окислении лигнина в условиях щелочных способов делигнификации: Дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1984.— 137 с. [4]. Щелочной катализ при окислении древесины и ее компонентов в водно-органических средах / Э. И. Чупка, Д. Г. Селентьев, С. Г. Семенов, Н. В. Ходырева // Химия древесины.— 1993.— № 4.— С. 6—13. [5]. Чупка Э. И., Ходырева Н. В., Семенов С. Г. Эффективность кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа при окислении древесины в водно-органических средах. 1. Квантово-химическая оценка влияния растворителя на скорость окисления фенолов, моделирующих нуклеофильные фрагменты лигнина // Лесн. журн.— 1993.— № 2.— 3.— С. 60—67.— (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Чупка Э. И. The main trends in activity of laboratory of physical-chemical analysis in pulp and paper industry // Pulping Conference, Marriott Copley Place Hotel, Boston, November 1—5, 1992.— USA: TAPPI PRESS, 1992.— Book 3.— P. 1273—1292.

Поступила 27 апреля 1994 г.

УДК 676.16.06

Э. И. ЧУПКА, Л. П. АНИСИМОВА, Б. А. МОИСЕЕВ, Н. Е. РИХТЕР

АО «Всероссийский научно-исследовательский институт бумаги»
С.-Петербургская лесотехническая академия

ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ В УСЛОВИЯХ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ С ПРЕДОБРАБОТКОЙ ДРЕВЕСИНЫ*

Исследована возможность эффективного предотвращения деструкции целлюлозы и увеличения скорости делигнификации в ходе сульфатной варки при введении стадии предварительной обработки щепы различными химическими добавками в нейтральных и слабокислых средах.

A possibility of efficient preventing the destruction of cellulose and increasing the rate of delignification in the process of sulphate pulping when introducing a stage of chip pretreatment by different chemical additives in neutral and low-acid mediums has been investigated.

В настоящее время повышение коэффициента использования древесного сырья — одна из актуальных задач целлюлозно-бумажной промышленности. В качестве первоочередных мер могут быть использованы те, которые позволят увеличить выход целлюлозы без изменения основного технологического процесса и увеличения капитальных затрат. К ним относится модификация существующих способов делигнификации путем использования различных химических добавок. Хорошо

* Публикуется в порядке обсуждения.

известно, что применение гидразина, боргидрида натрия, аминов, полисульфидов, антрахинона и многих других веществ повышает выход целлюлозы или ускоряет щелочную варку. Общим для этих веществ является то, что они выполняют роль ингибиторов радикальных реакций, позволяющих блокировать нежелательные процессы окислительно-го сочетания в лигнине и деструкцию полисахаридной части [4].

Однако, если ингибированному окислению в щелочной среде посвящено достаточно исследований, то эффективность ингибированного окисления в нейтральной и слабокислой средах практически не изучена. Ранее было показано, что уже в момент контакта древесины со щелочью (до начала делигнификации) за счет кислорода, находящегося в порах, резко инициируются окислительные превращения древесных компонентов, в первую очередь полифенолов [3]. Эти процессы несравненно медленнее протекают при значениях рН ниже рК фенольных гидроксидов лигнина [5]. Поэтому, если до начала контакта со щелочью у активных центров в щепе уже будет находиться потенциальный ингибитор, то эффективность блокирования окисления будет выражена в большей степени. Было показано, что проведение предварительной обработки щепы (пропитка или пропарка) перед варкой водными растворами таких ингибиторов, как гидразин и амины (моноэтаноламин и этилендиамин), увеличивает эффективность тушения хемилюминесценции при контакте со щелочными растворами в 10—20 раз [2] и снижает расход этих реагентов при последующей варке на 30...50 % с сохранением основных качественных показателей полуфабриката [1]. Эти данные позволяют предположить, что уже на начальных стадиях в лигнине может происходить окисление с образованием новых, более устойчивых к действию щелочей, С—С связей между фенольными фрагментами лигнина. Если это так, то предобработка ингибиторами при нейтральных и слабокислых значениях рН может привести за счет блокировки полирекомбинационных процессов к ускорению и углублению делигнификации.

Кроме того, введение стадии предварительной обработки древесины водными растворами ингибиторов (предгидролиз) позволяет умень-

Таблица 1

Показатели сульфатной целлюлозы после варки с предобработкой и отбели Д-Щ-Д

Добавки, % от абс. сухой древесины		После варки			После отбели		
на предобработку	на варку	Выход, % от древесины	Степень полимеризации	Доля лигнина, %	Выход, % от древесины	Степень полимеризации	Белизна, %

Варка осины с предгидролизом

Контроль	—	32,8	1350	1,6	30,2	1450	86,2
5 % нитрита натрия	—	41,5	1750	1,7	39,5	1800	82,6
»	1 % антрахинона	42,4	1940	1,5	40,2	1960	85,3

Варка ели с предгидролизом

Контроль	—	39,3	1200	4,4	36,5	1050	76,6
5 % нитрита натрия	—	48,0	1350	3,9	44,6	1240	74,4
—	25 % гидразина	42,9	1500	3,2	40,5	1300	78,0
5 % нитрита натрия	25 % гидразина	49,0	1450	3,3	45,8	1300	76,1

Контрольная сульфатная варка без предгидролиза

—	—	45,0	1400	3,9	43,2	960	75,8
---	---	------	------	-----	------	-----	------

Примечание. 1. Условия предгидролиза: стоянка при температуре 170 °С в течение 80 мин; гидромодуль 1:4. 2. Режим сульфатной варки: подъем температуры от 80 до 170 °С в течение 90 мин; стоянка при 170 °С — 80 мин; гидромодуль 1:4; расход щелочи к массе древесины 18 % (ель) и 15 % (осина); сульфидность 25 %.

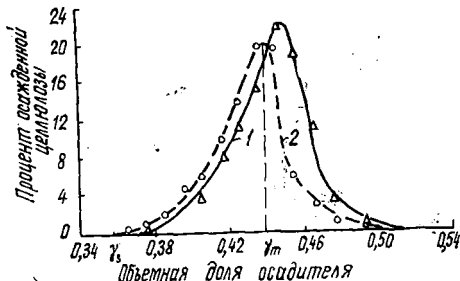
шить содержание токсичных сернистых веществ в газовых выбросах, предотвращая их образование при сульфатной варке [7].

Цель настоящей работы — исследовать возможность эффективного предотвращения деструкции целлюлозы и увеличения скорости делигнификации в ходе сульфатной варки за счет введения стадии предварительной обработки щепы различными химическими добавками в нейтральных и слабокислых средах.

Было обнаружено, что ингибирование деструкции полисахаридов древесины на стадии предгидролиза (слабокислая среда) приводит при последующих сульфатных варках к стабилизации углеводного комплекса [6]. Так, применение нитрита натрия в количестве 5 % от массы абс. сухой древесины увеличивает выход полуфабриката на 6...8 %, а среднюю степень полимеризации (СП) — примерно в 1,5 раза по сравнению с контролем (табл. 1).

Для оценки влияния ингибированного предгидролиза на изменение молекулярно-массового распределения (ММР) целлюлозы был применен разработанный нами метод турбидиметрического титрования из бессолевого раствора железовиннонатриевого комплекса. Начальная концентрация целлюлозы в растворе $3 \cdot 10^{-5}$ г/см³. Осадитель — смесь глицерина с водой в соотношении 1:6. Оптическую плотность (мутность) раствора измеряли на фотоэлектрическом турбидиметре при температуре $(25,0 \pm 0,1)$ °С в многоходовой кювете с длиной оптического хода луча 350 мм. Показателем неоднородности ММР исследуемых препаратов может служить полуширина нормированной дифференциальной кривой турбидиметрического титрования в координатах «процент осажденной целлюлозы — объемная доля осадителя γ ».

Рис. 1. Дифференциальные кривые ТТ сульфатной небеленой целлюлозы осины: 1 — водный предгидролиз; 2 — сульфатная варка с ингибированным предгидролизом (5% нитрита натрия)



Согласно полученным данным (рис. 1), дифференциальная кривая турбидиметрического титрования (ТТ) небеленой целлюлозы после ингибированного предгидролиза и последующей сульфатной варки (кривая 2) смещена относительно аналогичной кривой ТТ контрольного опыта (кривая 1) в сторону меньшей объемной доли осадителя. Добавка нитрита натрия на предгидролиз повышает не только молекулярную массу (ММ) наиболее высокомолекулярной фракции в небеленой целлюлозе (порог осаждения γ_s) и среднюю СП, величина которой коррелирует с объемной долей осадителя, отвечающей максимуму на дифференциальной кривой титрования γ_m , но, что еще более существенно, повышает однородность ММР, так как уменьшается полуширина дифференциальной кривой ТТ (табл. 2).

Следовательно, окислительная деструкция целлюлозы играет существенную роль в условиях предгидролиза. Ингибирование на этой стадии приводит к сохранению при последующей сульфатной варке высокомолекулярной составляющей ММР целлюлозы, деструктирующей при проведении варки по обычной схеме.

Таблица 2

Влияние ингибирующих добавок при предгидролизе на показатели ММР сульфатной небеленой целлюлозы осины и холоцеллюлозы (по данным турбидиметрического титрования)

Исследуемый образец	$\overline{СП}$	γ_s	γ_m
Сульфатная целлюлоза: с водным предгидролизом	1350	0,374	0,448
с ингибированным нитритом натрия предгидролизом	1750	0,366	0,440
Холоцеллюлоза: контрольной сульфатной варки	730	0,380	0,436
сульфатной варки с ингибированным тиосульфатом предгидролизом	1050	0,354	0,426
исходная	1400	0,342	0,410

Важное значение имеет тот факт, что при ингибировании окислительной деструкции компонентов древесины как на стадии предгидролиза, так и в процессе сульфатной варки эффект увеличения выхода полуфабриката не является величиной суммарной (см. табл. 1). Так, например, при введении нитрита натрия на предгидролиз еловой щепы выход целлюлозы увеличивается с 39,3 до 48,0 %; при введении 25 % гидразина на стадии сульфатной варки — с 39,3 до 42,9 %. При совместном ингибировании стадии предгидролиза и варки выход составляет 49,0 %, т. е. введение добавки на стадии предобработки в слабокислой среде в большей степени повышает выход целлюлозы после сульфатной варки, чем при ингибировании окислительной деструкции в щелочной среде. При этом достигается экономия расхода щелочи на варку до 20 %.

Итак, с помощью предобработки древесины различными химическими добавками можно предотвратить окислительную деструкцию углеводов при последующей сульфатной варке.

Рассмотрим, как влияет предобработка в нейтральной среде на скорость последующей делигнификации на примере обработки восстановителем — тиосульфатом натрия. Полученные результаты сульфатных варок (выход, жесткость и средняя СП) после предварительной обработки щепы при температуре 170 °С в течение 80 мин 1 %-м водным раствором тиосульфата натрия показывают, что такая обработка снижает жесткость с 54 до 37 п. е., одновременно увеличивая выход полуфабриката на 2,4 % и среднюю СП с 1500 до 1700.

Чтобы убедиться, что ингибированное окисление в условиях предобработки древесины приводит к стабилизации углеводного комплекса, были проведены модельные сульфатные варки холоцеллюлозы с предобработкой (в тех же условиях, что и древесина) раствором тиосульфата натрия и без него. Для характеристики изменения ММР сняты кривые ТТ полученных образцов (рис. 2). Численные значения основных

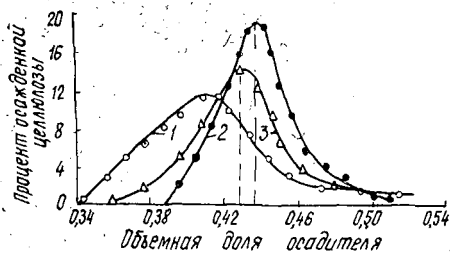


Рис. 2. Дифференциальные кривые ТТ холоцеллюлозы осины: 1 — исходная холоцеллюлоза; 2 — контрольная сульфатная варка холоцеллюлозы; 3 — сульфатная варка с ингибированным предгидролизом (5% тиосульфата натрия)

параметров нормированных дифференциальных кривых титрования, характеризующих однородность ММР образцов, приведены в табл. 2: Наибольшую полуширину, а следовательно, и наименее однородное ММР имеет исходная холоцеллюлоза из осины. Низкие значения показателей γ_s и γ_m указывают на высокую СП исходной холоцеллюлозы, что согласуется с данными вискозиметрического метода. В результате обычной сульфатной варки средняя СП холоцеллюлозы понижается и увеличивается однородность ее ММР. Введение тиосульфата натрия на стадии предобработки холоцеллюлозы приводит к характерным изменениям в положении и форме кривых ТТ, однозначно указывающих на стабилизацию углеводного комплекса. Об эффективности стабилизирующего действия добавки можно судить по изменению показателей γ_s и γ_m относительно показателей кривых ТТ, полученных для образца холоцеллюлозы контрольного опыта.

Однако нельзя исключить, что эффект увеличения выхода и стабилизации качественных показателей целлюлозы, достигнутый при использовании ингибиторов, может быть нивелирован в процессе последующей отбелки. Была проведена сравнительная отбелка двуокисью хлора по схеме Д₁—Щ—Д₂ образцов, полученных при ингибировании стадии предгидролиза и последующей варки см. табл. 1). Результаты опытов показывают, что стабилизирующее действие химических добавок, введенных на стадиях предгидролиза и варки, сохраняется и при отбелке. Это проявляется в повышении выхода и СП беленой целлюлозы с предобработкой по сравнению с целлюлозой контрольного опыта.

Таким образом, введение стадии предобработки древесины растворами ингибиторов в нейтральной и слабкокислой средах, которую можно рассматривать как ингибированный предгидролиз, позволяет повышать выход полуфабриката или проводить более углубленную делигнификацию. Выигрыш в увеличении выхода сохраняется и при дальнейшей отбелке полуфабриката.

Достигнутый положительный эффект стабилизации высокомолекулярных фракций целлюлозы и экономии щелочи на варку дает возможность подойти к разработке способов получения целлюлозы как для хемпереработки (особенно полинозных волокон), так и для производства бумаги с одновременным решением вопросов утилизации «щелоков» после стадий предобработки и облагораживания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Влияние ингибиторов окислительной деструкции полисахаридов на качественные показатели сульфатной небеленой целлюлозы / Э. И. Чупка, Л. П. Анисимова, С. В. Егорова, и др. // Целлюлоза, бумага, картон.—1992.—№ 2.—С. 25—27.
- [2]. Кондакова М. Э., Чупка Э. И. Исследование механизма химических превращений древесины при щелочных обработках методом хемилюминесценции // Тез. докл. третьего Всесоюз. совещ. по хемилюминесценции.—Рига, 1990.—С. 117.
- [3]. Начальные стадии окисления древесины и ее компонентов / Э. И. Чупка, И. М. Лужанская, М. Э. Кондакова, С. Ж. Трофимова // Бум. пром-сть.—1990.—№ 11.—С. 13—15.
- [4]. Чупка Э. И. Ингибированное и каталитическое окисление при модификации щелочных и окислительных способов делигнификации древесины // Бум. пром-сть.—1990.—№ 10.—С. 12—14.
- [5]. Чупка Э. И., Лужанская И. М. Кислотно-основной катализ окислительных превращений углеводов в условиях предгидролиза древесины // Химия древесины.—1988.—№ 3.—С. 87—91.
- [6]. Чупка Э. И., Шалимова Т. В. Кинетическая неоднородность технических целлюлоз. Сообщение 4. Ингибирование окислительной деструкции полисахаридов в условиях предгидролиза // Химия древесины.—1990.—№ 3.—С. 81—84.
- [7]. Эффективность предварительной обработки древесины в условиях щелочных способов делигнификации / Э. И. Чупка, М. Э. Кондакова, И. Л. Бутаева и др. // Химия древесины.—1991.—№ 6.—С. 1—10.