

УДК 676.1.022.1:668.743.54.

А.В. Вураско, Ю.В. Романова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ АНТРАХИНОНА ПРИ НАТРОННОЙ ВАРКЕ СМЕШАННЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ

Сравнительный анализ образцов целлюлозы от щелочной делигнификации древесины березы, сосны и смеси березы и сосны (30 и 70 %) показал, что в присутствии АХ получен качественный конечный продукт при сокращении продолжительности варки.

Ключевые слова: целлюлоза, антрахинон, натронная варка, пентозаны, береза, сосна, лигнин, смешанный породный состав.

Варка смешанных пород древесины часто приводит к получению неоднородного по степени делигнификации полуфабриката. Разница в скорости делигнификации хвойных и лиственных пород обусловлена морфологическими и анатомическими особенностями строения древесины. Это приводит к перераспределению активной щелочи в пользу более реакционноспособных компонентов древесного сырья, что усложняет выбор оптимального режима для совместной варки хвойных и лиственных пород.

Совместная переработка древесины разных пород в ЦБП является важной задачей, решение которой позволит увеличить долю относительно недорогой лиственной древесины в общем балансе древесного сырья; повысить качество полуфабриката при выборе оптимального режима варки; исключить операцию разделения по породам и упростить лесобиржевое хозяйство.

В работах [2, 3] установлена целесообразность проведения сульфатных варок смеси хвойных и лиственных пород древесины при получении целлюлозы нормального выхода. Сложности совместных варок возникают при попытке получить целлюлозу глубокой степени провара [4]. Для улучшения процесса делигнификации совместных варок рассмотрена возможность использования антрахинона (АХ). Так, в [5] показано, что в заводских условиях при противоточной варке натронной целлюлозы применение АХ позволяет использовать смесь древесины твердых пород и сосны для получения длиноволокнистой целлюлозы равномерного провара. Оптимальный состав древесного сырья: 75 ... 80 % древесины лиственной породы и 20 ... 25 % сосны.

Аналогично в присутствии АХ [6] возможно получение целлюлозы белимого типа с высоким выходом в процессе сульфатной варки смеси древесины ели (70 %) и осины (30 %) при сниженной сульфидности варочного целока.

Сульфатные и натронные варки с добавлением АХ до низкого числа Каппа проводили со смесью, состоящей из разных пород северной и южной хвойной древесины, а также со смесью разных пород северной лиственной

древесины до определенного числа Каппа (30...35 для смеси из хвойных пород и 18...22 для смеси из лиственных пород) [7]. Показано, что в присутствии АХ нет значительной потери в выходе, снижается расход хлора на отбелку, имеется возможность уменьшить сульфидность и расход активной щелочи.

Однако детального изучения процесса сульфатной и натронной варки сырья смешанного породного состава в присутствии АХ не проводилось. Цель данной работы – изучить влияние АХ на лигноуглеводный комплекс березы и сосны при отдельной и совместной натронной варке.

Определенный интерес с точки зрения переработки на целлюлозу для Уральского региона представляют береза пушистая (*Betula Pubescens*) [1] и сосна обыкновенная (*Pinus Silvestris*), благодаря их распространенности и пригодности для щелочных способов варки. Особенностью лиственных пород древесины является сложное строение лигнина, который в основном находится в срединной пластинке, высокое содержание гемицеллюлоз и относительно короткие макромолекулы полисахаридов. Сосна обладает высокой смолистостью и имеет относительно длинные волокна, по качеству целлюлозы приближаясь к ели. Основная доля лигнина сосредоточена во вторичной стенке.

Варки проводили с использованием программирования температуры в автоклаве с воздушным обогревом по режиму для хвойных пород: расход активной щелочи к абс. сухой древесине – 22 % (в ед. Na_2O); гидромодуль – 4,5; максимальная температура варки 170 °С; время достижения максимальной температуры – 90 мин. При варке смешанных пород доля березы составляла 30, сосны – 70 %. При каталитической варке к раствору едкого натра добавляли дисперсию АХ – 0,1 % от абс. сухой древесины. (Используемый в работе АХ с содержанием основного продукта 95 % получен в лабораторных условиях).

Целлюлозу анализировали по следующим показателям: степень делигнификации (ГОСТ 10070–74), содержание пентозанов (ТАРПИ–223 OS-62), средняя степень полимеризации (ГОСТ 6840–74), медное число (ГОСТ 9418–60).

По результатам определений получены следующие зависимости выхода древесного остатка y от продолжительности варки x :

береза с АХ

$$y = -0,0112x + 47,768 \text{ (коэффициент аппроксимации } R^2 = 0,9938\text{);}$$

береза

$$y = -0,0378x + 52,858 \text{ (} R^2 = 0,9847\text{);}$$

сосна с АХ

$$y = -0,0147x + 43,84 \text{ (} R^2 = 0,9938\text{);}$$

сосна

$$y = -0,046x + 52,137 \text{ (} R^2 = 0,9831\text{);}$$

сосна+береза с АХ

$$y = -0,0325x + 51,492 \text{ (} R^2 = 1\text{);}$$

сосна +береза

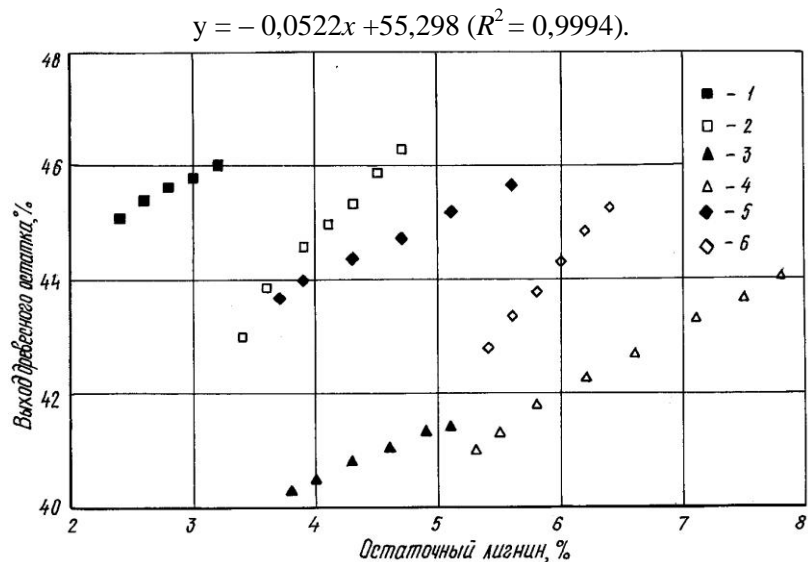


Рис. 1. Зависимость выхода древесного остатка от содержания остаточного лигнина при натронной варке древесины березы (1, 2), сосны (3, 4) и смеси березы и сосны (5, 6): 1, 3, 5 – с добавкой АХ, 2, 4, 6 – без АХ

На рис. 1 изображено влияние содержания остаточного лигнина на выход древесного остатка. Самый высокий выход отмечен при каталитической варке березы, самый низкий – при некаталитической варке сосны. Выход при варке смешанных пород древесины с АХ значительно выше, чем без АХ, при одном и том же содержании остаточного лигнина. При варке с АХ на 1 % удаляемого лигнина наблюдается меньшее разрушение холоцеллюлозы, чем без АХ, как для варок березы и сосны, так и смешанных пород древесины. При одинаковом выходе древесного остатка содержание остаточного лигнина при каталитической варке значительно ниже. В присутствии катализатора удаление лигнина происходит более селективно как для целлюлозы, полученной из смешанных пород древесины, так и для целлюлозы из березы и сосны. При такой избирательности процесса делигнификации углеводный комплекс меньше подвергается деструкции.

Из приведенной на гистограмме (рис. 2) зависимости следует, что при каталитической варке березы и сосны с увеличением продолжительности варки содержание пентозанов в древесном остатке увеличивается, тогда как при некаталитической варке – снижается. При совместных варках березы и сосны в присутствии АХ содержание лигнина уменьшается на 1,5 ... 2,0 % по сравнению с некаталитическими варками (при практически равном содержании пентозанов).

Охарактеризовать среднюю длину цепей молекул и степень деструкции целлюлозы можно, определив число редуцирующих групп путем вы-

числения медного числа древесного остатка. На рис. 3 представлена зависимость медного числа и от содержания остаточного лигнина. Самое низкое

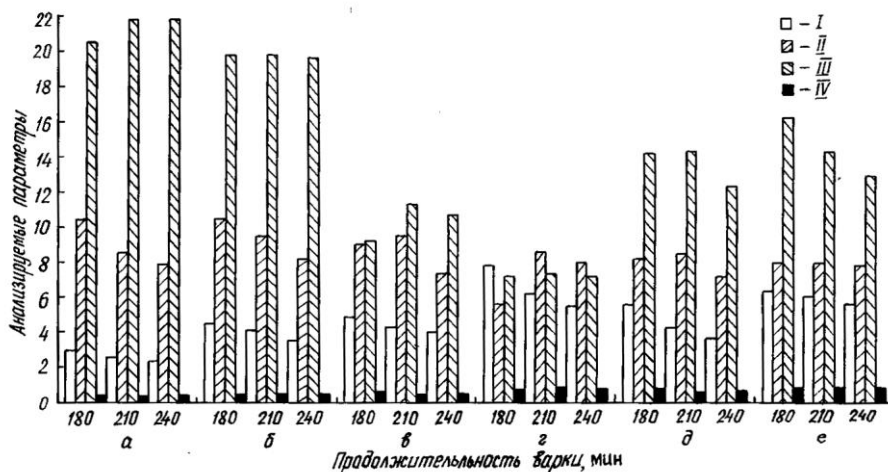


Рис. 2. Взаимосвязь анализируемых параметров целлюлозы (I – лигнин %; II – степень полимеризации (СП); III – пентозаны, %; IV – медное число, г) с продолжительностью варки (180, 210, 240 мин), породой древесины и наличием катализатора (а – береза с АХ, б – береза, в – сосна с АХ, г – сосна, д – сосна + береза с АХ, е – сосна + береза))

медное число наблюдается при каталитической варке березы, самое высокое – при совместной варке без АХ. Это объясняется тем, что совместную варку проводили по режиму хвойных пород, поэтому в то время, как хвойная древесина достигает нужной степени провара, древесина березы «переваривается». При совместной каталитической варке деструкция заметно снижена.

На гистограмме (см. рис. 2) представлена зависимость медного числа от продолжительности варки. При варке без АХ с увеличением продолжительности процесса медное число увеличивается, что свидетельствует о нарастании деструкции целлюлозы. В процессе каталитической варки этого не отмечено. При варках сосны и березы медное число ниже, чем при варке смеси березы и сосны. Следовательно, при варке смеси пород древесины деструкция целлюлозы выше, чем при варке отдельной породы.

Рис. 3. Взаимосвязь между медным числом целлюлозы и содержанием остаточного лигнина при натронной варке древесины березы, сосны и их смеси (см. обозначения на рис. 1)

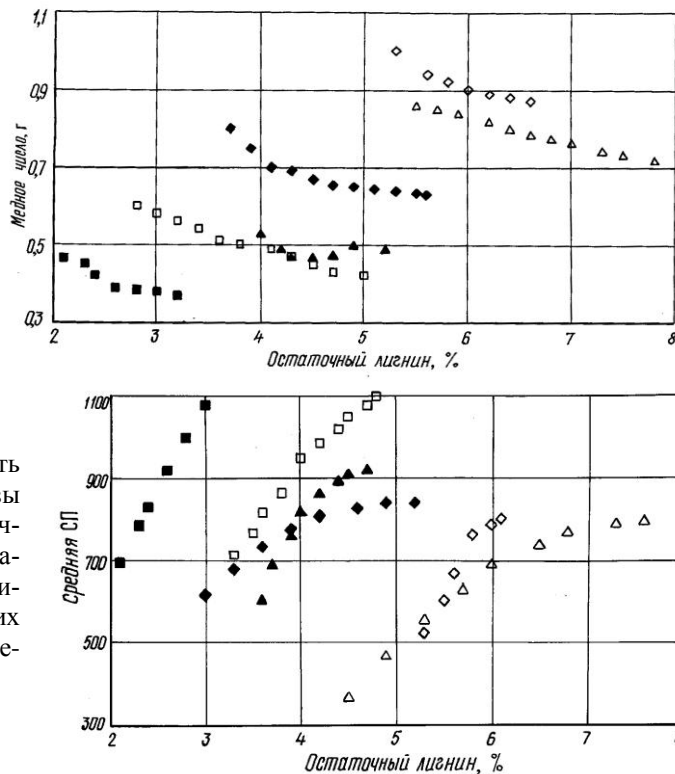


Рис. 4. Зависимость средней СП целлюлозы от содержания остаточного лигнина при натронной варке древесины березы, сосны и их смеси (см. обозначения на рис. 1)

Степень полимеризации определяет длину линейной молекулы целлюлозы и те ее свойства, которые зависят от размера макромолекулы, в том числе и физико-механические свойства целлюлозы. На рис. 4 представлена связь между средней СП и содержанием остаточного лигнина. Установлено, что СП при варках древесины сосны и березы с АХ выше, чем без АХ, при одинаковом содержании остаточного лигнина.

Выводы

1. Во всех варках добавка АХ в каталитических количествах увеличивает выход древесного остатка при равном содержании остаточного лигнина.
2. Добавка лиственной древесины к хвойной повышает содержание пентозанов в древесном остатке, а присутствие АХ сохраняет их в процессе делигнификации.
3. При варке смешанных пород в присутствии АХ за счет селективного удаления лигнина появляется возможность снизить продолжительность варки на 30 ... 60 мин в зависимости от требуемого качества полуфабриката.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вураско, А.В. Исследование эффективности действия АХ при натронной варке березы. 1. Влияние АХ на лигноуглеводный комплекс [Текст] / А.В. Вураско, А.К. Жвирблите, А.Я. Агеев // Лесн. журн. – 2002. – № 6. – С. 91–97. – (Изв. высш. учеб. заведений).

2. Косая, Г.С. Исследование процесса расворения лигнина и углеводов березовой и лиственничной древесины при раздельной и совместной варке [Текст] / Г.С. Косая, И.С. Иванова, В.В. Долинко // Тр. ВНИИБ. – 1972. – Вып. 61. – С. 83.

3. Косая, Г.С. Сравнение процесса варки древесины сосны, березы и осины по показателю избирательности процесса делигнификации и расходу щелочи [Текст] / Г.С. Косая, Л.И. Лузина, В.В. Долинко // Тр. ВНИИБ. – 1972. – Вып. 61. – С. 77.

4. Мельниченко, Е.Д. Экономическая эффективность производства сульфатной целлюлозы из древесины лиственницы [Текст] / Е.Д. Мельниченко // Лиственница. – Красноярск: СТИ, 1985. – С. 114.

5. Brown, D.W. Противоточная натронно-антрахинонная варка целлюлозы из смеси древесины твердых пород и древесины сосны [Текст] / D.W. Brown, K.N. Maddern, J.P. Mulcahy // Appita. – 1983. – 36, N 6. – P. 441–451.

6. Kent, W.R. Сульфатно-антрахинонная варка целлюлозы из смеси твердых и мягких пород древесины при низкой сульфидности [Текст] / W.R. Kent, J.V. Natton // Proc. Techn. Pulp and Pap. Ind. (TAPPI). Book 1: Pulp. Conf., Houston, Tex., Oct. 24–26, 1983. – Atlanta: Ga, 1983. – P. 66–77.

7. Lynda, G. Low-kappa pulping without capital investment: using anthraquinone for low-kappa pulping [Text] / G. Lynda, S. Pitl, Y. Pitl // TAPPI Journal. – 1987. – 70, N 7. – P. 95–100.

A.V. Vurasko, Yu.V. Romanova

Study of Anthraquinone Efficiency at Alkaline Process of Mixed Wood Species

Comparative analysis of cellulose samples resulting from alkaline delignification of birch and pine wood and birch and pine wood mixture (30% and 70%) has shown that qualitative end product is obtained under pulping time reduction in the presence of anthraquinone.
