

УДК 676.163.4

Ф.Х. Хакимова

Хакимова Фирдавес Харисовна родилась в 1938 г., окончила в 1965 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Пермского государственного технического университета, заслуженный работник высшей школы РФ. Имеет более 150 научных трудов в области теории и технологии целлюлозы.



ОСОБЕННОСТИ БИСУЛЬФИТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ МОЛОДОЙ И СПЕЛОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ

В процессе изучения особенностей пропитки и бисульфитной делигнификации молодой и спелой древесины ели установлено, что древесина тонкомерной ели делигнифицируется медленнее, но это не является препятствием для ее использования в качестве полноценного сырья для бисульфитной варки.

Ключевые слова: молодая и спелая древесина ели, пропитка, делигнификация, лигнин, пентозаны, выход, диаграмма Росса, субмикроструктура.

Целлюлозно-бумажная промышленность России при реальном сокращении лесных ресурсов в настоящее время испытывает определенные трудности в обеспечении сырьем, что обуславливает необходимость рационального использования и комплексной переработки всей заготавливаемой древесины.

Для расширения сырьевой базы предприятий европейской части страны, выпускающих сульфитную целлюлозу и испытывающих недостаток древесного сырья, представляет интерес вовлечение в переработку нетрадиционных видов сырья. Существенными преимуществами сульфитного метода варки по сравнению с сульфатным являются более высокий выход и легкая белимость целлюлозы.

Одним из дополнительных источников сырья для сульфитцеллюлозных заводов может служить древесина, получаемая при проведении рубок ухода. Ресурсы молодой тонкомерной древесины в стране значительны и могут покрывать большую часть возрастающих потребностей отрасли в сырье [2].

Особенности морфологического строения молодой тонкомерной древесины, различия плотности и химического состава по сравнению со спелой обуславливают необходимость исследования процесса ее делигнификации. В ходе экспериментов нами были изучены закономерности пропитки бисульфитной варочной кислотой и бисульфитной делигнификации молодой и спелой древесины ели.

В связи с тем, что на ряде сульфитцеллюлозных заводов применяют варочный раствор, по составу близкий к бисульфитному, в исследованиях использовали варочную кислоту следующего состава: 3,8 ... 4,0 % всего SO_2 ; 1,75 ... 1,80 % связанного SO_2 ; pH 2,5...2,6.

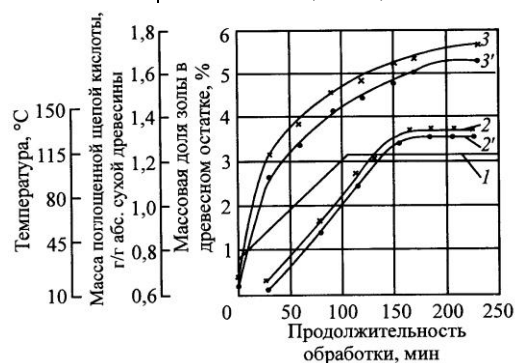
Характеристика физических свойств и химического состава использованной древесины приведена в табл. 1. Молодая тонкомерная древесина

Таблица 1

Физические свойства и химический состав молодой (числитель) и спелой (знаменатель) древесины ели

Показатель	Значение показателя
Диаметр на пне, см:	
с корой	5,9 / 24,8
без коры	5,6 / 22,5
Средневзвешенная плотность, кг/см ³	377 / 397
Массовая доля, % от исходной древесины:	
целлюлозы (по Кюршнеру)	52,3 / 54,7
лигнина (по Комарову)	29,4 / 28,2
пентозанов	10,2 / 8,3
веществ, экстрагируемых горячей водой (90°С)	3,1 / 2,3
смола и жиров	1,9 / 2,3
зола	0,4 / 0,3
полисахаридов:	
легкогидролизуемых	16,9 / 16,0
трудногидролизуемых	40,5 / 42,0

Рис. 1. Изменение температуры (1), массы поглощенной щепой кислоты (2, 2') и массовой доли золы в древесном остатке (3, 3') в процессе пропитки молодой (2, 3) и спелой (2', 3') древесины ели



отличается от спелой меньшим содержанием целлюлозы (по Кюршнеру), смол и жиров, но повышенным содержанием лигнина, пентозанов, золы и веществ, экстрагируемых горячей водой, а также пониженной плотностью.

Внимание вопросу пропитки было уделено потому, что она является первой стадией в комплексе превращений, составляющем процесс сульфитной делигнификации, и от ее успешного проведения, в конечном итоге, зависит результат варки.

Использовали следующий режим пропитки щепы: подъем температуры до 115 °С в течение 110 мин, стоянка при 115 °С – 120 мин с отбором проб древесного остатка при подъеме температуры через 30 мин и на стоянке через 10 мин. Древесную щепу для пропитки брали в воздушно-сухом состоянии.

Сравнение кривых, представленных на рис. 1, показывает, что динамика пропитки тонкомерной и спелой древесины бисульфитной варочной

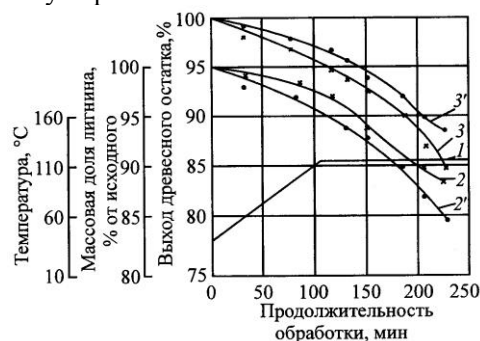
кислотой при выбранном режиме различается незначительно, однако вследствие меньшей плотности тонкомерная древесина пропитывается легче.

На рис. 1 приведено также изменение зольности древесного остатка, характеризующее как жидкостную, так и диффузионную пропитку. Показатель этот растет на протяжении всего процесса для обоих образцов древесины, но более интенсивно для молодой ели.

Пропитка тонкомерной древесины по сравнению со спелой характеризуется переходом в раствор меньшего количества лигнина, однако выход древесного остатка у этого образца ниже, что, вероятно, объясняется переходом в раствор на данном этапе водорастворимых веществ и гидролизом пентозанов, повышенная доля которых характерна для тонкомерной древесины ели. В результате к концу пропитки (через 120 мин) выход древесного остатка для тонкомерной и спелой древесины составляет соответственно 86,0 и 89,6 % (рис. 2).

Период заварки при сульфитной варке (совпадающий с периодом пропитки) характеризуется переходом в раствор небольшого количества органических веществ древесины и быстрым расходом диоксида серы, что связано с образованием твердой лигносульфоновой кислоты и ее солей.

Рис. 2. Изменение температуры (1), массовой доли лигнина в древесном остатке (2, 2') и выхода древесного остатка (3, 3') в процессе пропитки молодой (2, 3) и спелой (2', 3') древесины ели



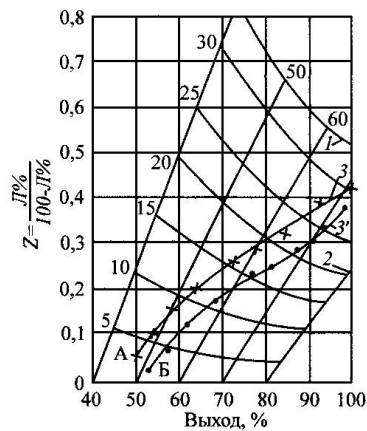
Некоторая доля сульфонированного лигнина в этот период, как отмечено выше, переходит в раствор. Наиболее интенсивный переход в раствор сульфонированного лигнина и гидролиз углеводной части, вызывающий резкое снижение выхода древесного остатка, происходит во второй период процесса делигнификации, т.е. на стадии собственно варки.

Бисульфитную делигнификацию древесины осуществляли по следующему графику: подъем температуры до 115 °С – 1 ч 45 мин, пропитка при температуре 115 °С – 1 ч, подъем температуры до 150 °С – 1 ч 30 мин, варка на конечной температуре 150 °С – 1 ч 45 мин.

Данные об изменениях состава древесного остатка в ходе бисульфитной делигнификации представлены на рис. 3, 4.



Рис. 5. Диаграмма Росса для бисульфитной делигнификации молодой (3) и спелой (3') древесины ели: 1 – линии постоянного содержания лигнина, 2 – углеводов; 3, 3' – кривые делигнификации



Анализ растворения лигнина и изменения выхода древесного остатка при делигнификации показывает, что второй период процесса (подъем температуры до конечной и варка при конечной температуре) характеризуется интенсивным растворением лигнина и существенным снижением выхода древесного остатка. Характер изменения содержания лигнина в древесном остатке в ходе сульфитной делигнификации для сравниваемых образцов древесины примерно одинаковый, но по абсолютной величине массовая доля лигнина для тонкомерной ели на всем протяжении варки остается несколько выше, чем для спелой. Выход древесного остатка в течение всего процесса ниже для образца из тонкомерной ели, несмотря на относи-

тельно более медленную делигнификацию, и, соответственно, более высокую массовую долю лигнина в древесном остатке.

При одинаковой степени делигнификации сравниваемых образцов выход целлюлозы из тонкомерной древесины меньше на 2 ... 4 %. Эта разница определяется, очевидно, более высоким содержанием в тонкомерной древесине водорастворимых веществ, пониженным содержанием целлюлозы и более интенсивным растворением пентозанов в ходе варки.

Процесс делигнификации представлен на диаграмме Росса [1], которая наглядно отражает удаление из древесины лигнина и растворение углеводов. Анализ диаграммы показывает, что характер этих процессов для молодой и спелой ели практически одинаковый (рис. 5). При сравнении полученных кривых выявлена более низкая степень интенсивности делигнификации молодой древесины. Диаграмма подтверждает также полученные ранее данные о более интенсивном растворении лигнина на конечной стадии варки после достижения массовой доли лигнина в целлюлозе примерно 10 %; на этой стадии повышается избирательность процесса делигнификации как молодой, так и спелой древесины.

Пентозаны исследуемых образцов древесины на первой стадии варки переходят в раствор весьма интенсивно, затем процесс замедляется. В период интенсивного растворения лигнина массовая доля пентозанов в твердом остатке из спелой ели изменяется незначительно, а в древесном остатке из молодой ели массовая доля пентозанов снижается до конца

Таблица 2

Характеристика углеводного состава бисульфитной целлюлозы из молодой (числитель) и спелой (знаменатель) древесины ели

Показатель	Значение показателя
Массовая доля, % от абс. сухой древесины:	
а) моносахариды (в пересчете на полисахариды):	
галактоза	– / –
глюкоза	28,9 / 29,6
манноза	7,3 / 8,1
арабиноза	– / –
ксилоза	
б) сумма моносахаридов (в пересчете на полисахариды)	42,0 / 44,4
Выход целлюлозы, %	49,6 / 52,1

процесса. В результате этого массовая доля пентозанов ниже в целлюлозе из тонкомерной древесины (см. рис. 4).

В образцах целлюлозы примерно одинаковой степени делигнификации из молодой и спелой древесины определен также углеводный состав (табл. 2). Массовая доля как отдельных моносахаридов, так и их сумма несколько выше для целлюлозы из спелой ели. Очевидно, этим и можно объяснить больший выход целлюлозы из данной древесины. Анализируя угле-

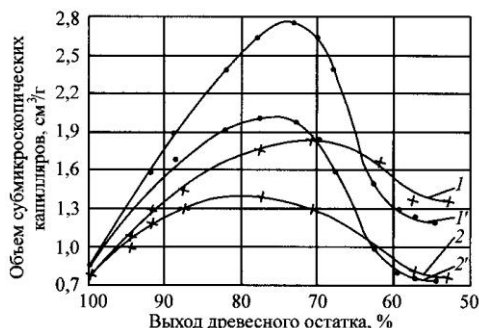
водный состав, необходимо отметить отсутствие в гидролизатах галактозы и арабинозы.

Результаты исследований показали, что различия в процессе пропитки еловой древесины разного возраста незначительны. Однако скорость делигнификации сравниваемых образцов различна: тонкомерная древесина ели делигнифицируется несколько труднее, чем спелая.

Значительную роль в процессе делигнификации древесного сырья играет степень развития капиллярно-пористой системы клеточных оболочек древесины. При определении объема субмикроскопических капилляров (ОСК) клеточных оболочек исследуемой древесины и стенок волокон был использован метод эксклюзии водорастворимого полимера (полиэтиленгликоль) [3]. Данный метод позволяет количественно охарактеризовать капиллярно-пористую систему древесины и стенок целлюлозных волокон во влажном состоянии, в результате чего достигается адекватное представление о ее формировании и роли в условиях делигнификации.

Динамика изменения ОСК в процессе сульфитной делигнификации древесины ели представлена на рис. 6. В период пропитки еловой древесины происходит интенсивное набухание клеточных оболочек, трахеид, причем показатели ОСК спелой ели несколько выше, чем молодой. ОСК после пропитки спелой древесины составляет $1,86 \text{ см}^3/\text{г}$, тонкомерной – $1,47 \text{ см}^3/\text{г}$. Значительное набухание клеточных стенок в этот период можно объяснить разрушением лигноуглеводной матрицы древесного вещества,

Рис. 6. Изменение объема субмикроскопических капилляров молодой (1, 2) и спелой (1', 2') древесины ели в процессе бисульфитной делигнификации: 1, 1' – $\text{см}^3/\text{г}$ остатка, 2, 2' – $\text{см}^3/\text{г}$ исходной древесины



а также накоплением сульфогрупп в твердом остатке. В период подъема и стоянки на конечной температуре продолжается увеличение ОСК в клеточных стенках в основном за счет интенсивного перехода в раствор лигнина и частичного растворения углеводных компонентов. Этот этап совпадает с резким снижением выхода древесного остатка, ОСК увеличивается в 2,3 раза для молодой ели и в 3 раза для спелой по сравнению с исходными значениями. При делигнификации спелой древесины достигаются более высокие значения ОСК – $2,65 \dots 2,75 \text{ см}^3/\text{г}$.

Далее при продолжающемся интенсивном выводе сульфонированных и деструктурированных макромолекул лигнина и гемицеллюлоз происходит значительное снижение степени набухания стенок трахеид. На заключительной стадии делигнификации практически полностью растворяются

компоненты сложных срединных пластинок и образцы разделяются на волокна.

Таким образом, делигнификация тонкомерной древесины ели проходит несколько медленнее из-за относительно менее развитой капиллярно-пористой структуры, что, по нашему мнению, объясняет «торможение» удаления лигнина. Однако указанные различия в ходе делигнификации древесины молодой и спелой ели не являются существенными, что позволяет использовать тонкомерную древесину как полноценное сырье для бисульфитных варок целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лендъел, П.* Химия и технология целлюлозного производства [Текст] / П. Лендъел, Ш. Морвай; пер. с нем. Ф.Б. Дубровинской под ред. А.Ф. Тищенко. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – 544 с.
2. *Лысяк, Т.К.* Использование всей биомассы дерева в целлюлозно-бумажной промышленности [Текст] / Т.К. Лысяк, В.А. Жалина, Ю.Н. Непенин, Ю.А. Гугнин: обзор. информ. / ВНИПИЭИлеспром. – Вып. 4. – М., 1982. – 48 с.
3. *Трейманис, А.П.* Роль субмикроскопических капилляров целлюлозы в процессе переосаждения глюкуронооксиана [Текст] / А.П. Трейманис, В.С. Громов, А.А. Кампусе // Химия древесины. – 1975. – № 4. – С. 22–29.

Пермский государственный
технический университет
Поступила 10.05.06

F.Kh. Khakimova

Characteristics of Bisulfite Delignification of Young and Mature Spruce Timber

In the process of studying the peculiarities of impregnation and bisulfite delignification of young and mature spruce timber it is established that timber of small-dimension spruce undergoes delignification slower but it's not a an obstacle for its use as valuable raw material for bisulfite cooking.
