

УДК 676.166.6

Г.А. Пазухина, Ю.В. Шабанов

С.-Петербургская государственная лесотехническая академия

Пазухина Галина Александровна окончила Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, почетный академик РАЕН, профессор кафедры целлюлозно-бумажного производства С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет более 250 научных трудов в области химической и биохимической технологии целлюлозы.
Тел.: (812) 552-90-79



Шабанов Юрий Валерьевич родился в 1976 г., окончил в 2001 г. С.-Петербургскую государственную лесотехническую академию, аспирант кафедры целлюлозно-бумажного производства СПбГЛТА. Имеет 6 научных работ в области окислительных методов делигнификации растительного сырья.
Тел. (812) 536-37-81



К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ В СИСТЕМЕ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ВОДА

Рассмотрен механизм делигнификации древесины ели в условиях низкотемпературной варки в системе пероксид водорода–уксусная кислота–вода.

Ключевые слова: древесина ели, делигнификация, пероксид водорода, уксусная кислота, низкая температура, механизм.

Несмотря на постоянное совершенствование, применяемые в промышленной практике сульфитный и сульфатный способы производства целлюлозы из растительного сырья фактически исчерпали свои возможности. Невысокий выход технической целлюлозы при сравнительно низкой белизне, потребность в разнообразных минеральных ресурсах, большие затраты на очистку сточных вод и газовых выбросов, высокая энергоемкость процессов, а также рост цен на природные ресурсы ставят перед наукой задачу поиска новых технологических решений по производству целлюлозы из растительного сырья.

Альтернативой применяемым способам может быть окислительная делигнификация растительного сырья в среде органических растворителей. В качестве перспективных окислителей различными исследователями рассматриваются кислород [2], пероксид водорода [3, 5, 6, 9, 10], пероксикислоты [4, 8], а в качестве органических растворителей – спирты и органические кислоты. Однако наибольший интерес представляет применение пероксида водорода и уксусной кислоты, которая является многотоннажным и относительно дешевым продуктом лесохимии и синтеза. К основным недостаткам предлагаемых способов делигнификации древесины пероксидом во-

дорода в среде уксусной кислоты следует отнести многоступенчатость процесса, применение минеральных веществ (катализаторы, промежуточная экстракция раствором гидроксида натрия и др.), достаточно высокую температуру варки, требующую оборудования, работающего под избыточным давлением, высокий расход тепловой и электрической энергии.

Разрабатываемый на кафедре целлюлозно-бумажного производства СПбГЛТА способ варки в системе пероксид водорода (H_2O_2) – уксусная кислота (CH_3COOH) – вода (H_2O) в значительной мере лишен перечисленных недостатков [1, 7]. Способ включает низкотемпературную пропитку древесной щепы смесью концентрированных растворов пероксида водорода (концентрация 20 % и выше) и уксусной кислоты (концентрация 30 % и более);

Рис. 1. Изменение концентрации H_2O_2 (1) и температуры (2) в процессе делигнификации древесины ели в системе $H_2O_2 - CH_3COOH - H_2O$



отбор части этого раствора по завершении пропитки и введение дополнительного количества уксусной кислоты; варку с пониженным жидкостным модулем и быстрым подъемом температуры до конечной, не превышающей 100 °С.

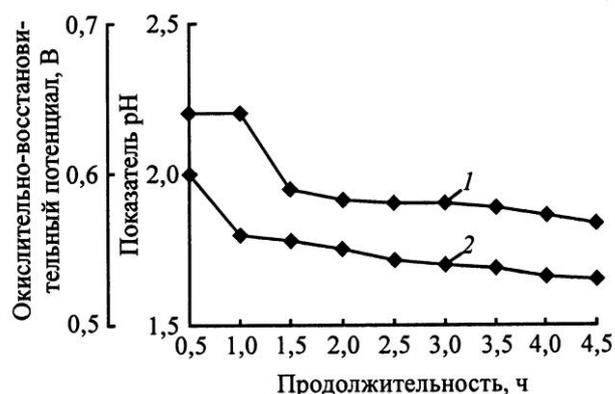
В данном исследовании был изучен механизм делигнификации древесины ели обыкновенной (*Picea excelsa*) в условиях разработанного режима варки (рис. 1). Компонентный состав древесины, % от массы абс. сухой древесины: целлюлоза Кюршнера–Хоффера – 49,0; лигнин – 26,9; пентозаны – 9,4; вещества, растворимые в этиловом спирте – 2,1, в горячей воде – 1,9; зола – 0,8. Размеры щепы для варки, мм: длина 20...25; ширина 20...25; толщина 3...4. В качестве варочного аппарата использовали колбу Эйлермейлера объемом 250 мл с обратным холодильником. Жидкостный модуль: при пропитке – 6 : 1, при варке – 4 : 1.

Для достижения поставленной цели была выполнена серия из 9 варок, которые последовательно заканчивали через каждые 30 мин (см. таблицу). В результате варок 7–9 были получены образцы целлюлозы с выходом 68,5...53,6 % от массы абс. сухой древесины. Неразделяющийся на волокна древесный остаток после варок 1 – 6 тщательно промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе, определяли выход полуфабриката. Остаток полуфабриката подвергали размолу в механической мельнице. Для анализов использовали опилки размером 0,25...0,50 мм.

Характеристики полуфабрикатов с разных стадий варки

Но- мер варки	Общая продолжи- тельность варки, ч	Общий выход	Содержание		
			лигнина	пентоза- нов	экстрактивных веществ (этиловый спирт)
			% от массы абс. сухой древесины		
1	0,5	98,5	26,6	8,9	2,1
2	1,0	95,6	25,9	8,9	2,0
3	1,5	93,2	24,4	8,6	1,7
4	2,0	80,3	17,5	8,4	1,5
5	2,5	76,3	13,2	7,6	1,3
6	3,0	71,7	12,0	5,6	1,2
7	3,5	68,5	8,4	5,1	0,9
8	4,0	58,0	1,1	4,1	0,3
9	4,5	53,6	0,4	3,9	0,1

Рис. 2. Изменение окислительно-восстановительного потенциала (1) и pH (2) в процессе делигнификации древесины ели в системе $H_2O_2 - CH_3COOH - H_2O$



Из данных рис. 1, 2 видно, что низкотемпературная пропитка древесины смесью пероксида водорода, уксусной кислоты и воды незначительно снижает концентрацию пероксида водорода, pH и окислительно-восстановительный потенциал системы. В этот период в раствор переходит 4,4 % древесного вещества, в том числе 2,1 % лигнина (рис. 3, 4).

По завершении пропитки и замены части пропиточного раствора на уксусную кислоту существенно (примерно в 2 раза) уменьшается концентрация пероксида водорода в окружающем щепу варочном растворе, вследствие чего понижаются значения pH и окислительно-восстановительного потенциала системы (см. рис. 1, 2).

Во время варки пероксид водорода постепенно расходуется, его концентрация падает до 1,5 %. При этом окислительно-восстановительный потенциал варочной системы изменяется мало (от 0,59 до 0,57 В) и медленно снижается pH варочной системы, как можно предположить, в результате

образования в процессе делигнификации древесины более сильных кислот, чем уксусная.*

Во время подъема температуры до конечной (98 °С) процесс делигнификации ускоряется, и в этот период в раствор переходит еще 2,1 % лигнина.

На рис. 4 хорошо видны два ярко выраженных максимума растворения лигнина.

Первый из них отмечается после 0,5 ч выдержки на конечной температуре. Быстрому переходу примерно 1/3 лигнина древесины в этот период способствуют высокая концентрация пероксида водорода внутри щепы, повышенная температура и короткие маршруты вывода продуктов деструкции лигнина из клеточной стенки. В последующие два отрезка времени (по 0,5 ч) процесс делигнификации замедляется, так как в этот период вступает в реакции лигнин из удаленных участков S₂-слоя клеточной стенки, а продукты деструкции лигнина выводятся в варочный раствор по длинным маршрутам. Замедление делигнификации отмечается до тех пор, пока варочный раствор, двигаясь по капиллярам, субкапиллярам и порам клеточной стенки трахеид, не достигнет S₁-слоя, первичной оболочки и срединной пластинки, в которых сосредоточена почти 1/4 лигнина древесины.

Как видно из рис. 4, после 2,5 ч варки происходит быстрый распад древесины на отдельные волокна, что свидетельствует о разрушении и переходе в раствор лигнина срединной пластинки. В результате обеспечивается все ускоряющаяся доставка варочных реагентов в зону реакции и вывод продуктов реакции в варочный раствор. После 3,0 ч варки выход отсортированной целлюлозы составил 66 % (степень полимеризации 1800), при этом из древесины удаляется более 72 % лигнина.

Полностью распад древесины на волокна завершается через 4,0 ч, в период 3,5...4,0 ч обнаружен второй максимум растворения лигнина (см. рис. 3). К концу этого периода выход целлюлозы составил 58 % (степень полимеризации 1500) при содержании лигнина около 1 % и белизне 85 %.

В последние 0,5 ч варки практически полностью удаляются остатки лигнина из наиболее трудно доступных участков клеточной оболочки воло-



Рис. 3. Гистограмма распределения переходящего в раствор лигнина в зависимости от продолжительности варки

* Следует отметить, что образование перуксусной кислоты в условиях разрабатываемой технологии практически исключено (обнаружены только ее следы), так как существующие способы получения данной кислоты из пероксида водорода и уксусной кислоты требуют применения сильных кислотных катализаторов, которые в данной технологии не используются.

кон. Легкая доступность углеводов для взаимодействия с варочными реагентами в этот период несколько нарушает избирательность процесса делигнификации. Однако выход целлюлозы сохраняется на достаточно высоком уровне – 53,6 % (см. таблицу) при степени полимеризации 920, высокой и устойчивой белизне – 91,2 % (коэффициент реверсии белизны 1,0), что позволяет исключить дальнейшую отбелку целлюлозы.

Таким образом, делигнификация древесины ели в условиях низкотемпературного режима варки в системе перексид водорода – уксусная кислота – вода происходит крайне неравномерно. На гистограмме распределения перешедшего в раствор лигнина в зависимости от продолжительности варки отчетливо видны два максимума: более высокий – в первые 0,5 ч варки на конечной температуре, несколько меньший – после распада древесины на отдельные волокна. Это свидетельствует о постепенном перемещении зоны активной делигнификации от люмена в глубину клеточной стенки древесины с резким увеличением доступности лигнина для взаимодействия с варочными реагентами и ускорением отвода растворимого лигнина из зоны реакции по мере разрушения S₁-слоя, первичной оболочки и срединной пластинки.

На основе предложенного механизма установлено, что разработанным способом варки может быть получена целлюлоза с выходом от 66 % (степень полимеризации 1800, белизна 80 %) до 54 % от массы абс. сухой древесины (степень полимеризации 920, белизна 91 %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быстров В.С., Пазухина Г.А. Делигнификация древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) в системе перексид водорода–уксусная кислота // Современные проблемы и перспективы рационального лесопользования в условиях рынка: Междунар. научн.-практ. конф. молодых ученых, 13–14 нояб. 2007 г. – СПб.: СПбГЛТА, 2008. – С. 149–150.

2. Зарубин, М.Я., Костюкевич Н.Г. Влияние состава варочного раствора на превращение основных компонентов древесины кислородом в уксусной кислоте // Химия и технология растительных веществ: IV Всеросс. конф., 25–30 сент. 2000 г. – Сыктывкар: Коми НЦ РАН, 2000. – С. 15.

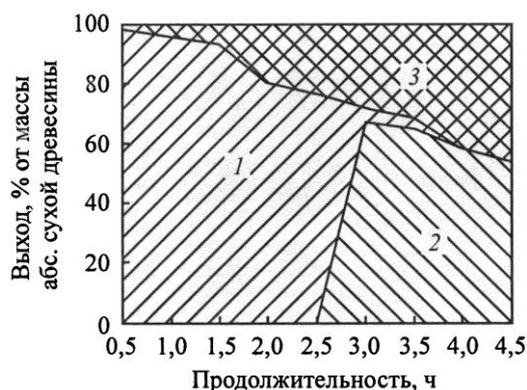


Рис. 4. Изменение содержания непровара (1), отсортированной целлюлозы (2) и перешедших в раствор компонентов древесины (3) в зависимости от продолжительности варки

3. Зильберглейт М.А., Симхович Б.С., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты // Химия древесины. – 1986. – № 3. – С. 34–42.

4. Зильберглейт М.А., Корнейчик Т.В., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 10. Химический состав уксуснокислых лигнинов // Химия древесины. – 1988. – С. 56–61, 121, 122.

5. Леонова М.О., Пен Р.З., Бывшев А.В. Катализ пероксидной делигнификации древесины оксидом титана // Новые достижения в химии и химической технологии: Материалы III Всерос. конф., 23–27 апр. 2007 г. – Барнаул: Алт. ун-т, 2007. – Кн. 1. – С. 46.

6. Окислительная делигнификация древесины пихты в среде уксусная кислота–пероксид водорода–сернокислый катализатор / В.Г. Данилов [и др.] // Новые достижения в химии и химической технологии: Материалы III Всерос. конф., 23–27 апр. 2007 г. – Барнаул: Алт. ун-т, 2007. – Кн. 1. – С. 24.

7. Пазухина Г.А., Шабанов Ю.В. Изучение компонентного состава древесины ели в процессе ее делигнификации в системе пероксид водорода – уксусная кислота // Новые достижения в химии и химической технологии: Материалы III Всерос. конф., 23–27 апр. 2007 г. – Барнаул: Алт. ун-т, 2007. – Кн. 1. – С. 50–52.

8. Pazuikhina G.A., Shabanova I.P. Delignification of spruce wood by peracetic acid – isobutyl alcohol – water system // Advanced in lignocellulosics chemistry towards high quality processes and product: 6-th European Workshop on lignocellulosics and Pulp, 3–6 September, 2000. – Bordeaux, France: University Science Technology, 2000. – P. 511–518.

9. Popius-Levin K.R., Mustonen J.H., Sundquist J. Milox pulping with acetic acid / peroxyacetic acid // Paper ja Puu. – 1991. – Vol. 73, N 2. – P. 154.

10. Problems and achievements of obtaining of acetic cellulose / V.M. Reznikov [et al.] // Tappi Press. – 1989. – P. 241–247.

Поступила 03.04.09

G.A. Pazuikhina, Yu.V. Shabanov
Saint-Petersburg Forest Technical Academy

On Wood Delignification Mechanism in Hydrogen Peroxide – Acetic Acid – Water System

The softwood delignification mechanism in the low temperature cooking conditions is investigated in the hydrogen peroxide – acetic acid – water system.

Keywords: softwood, delignification, hydrogen peroxide, acetic acid, low temperature, mechanism.
