

УДК 634.0.861.16:547.292

М. А. Зильбергейт, Б. С. Симхович, В. М. Резников  
Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

### 2. ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД<sup>1</sup>

В настоящей работе исследовано влияние различных факторов варки на процесс делигнификации древесины лиственных пород уксусной кислотой.

В качестве сырья использовались опилки свежесрубленной древесины осины и березы (фракция 0,25 — 0,5 мм), имеющие следующий состав (%):

	Береза	Осина
Вещества, экстрагируемые спиртобензольной смесью	2,1	3,2
Лигнин по Класону	19,6	20,0
Пентозаны по Толленсу	22,0	24,3
Целлюлоза по Кюршнеру	44,5	45,2

С целью предварительной оценки влияния концентрации уксусной кислоты на ход процесса делигнификации проводили варки опилок березы и осины в течение 3 ч при температуре 145°C и гидромодуле 1:8. Объемную долю уксусной кислоты изменяли от 30 до 100%. В качестве выходных принимали параметры, описанные в работе [1].

Таблица 1

#### ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Характеристики плана	Переменные факторы		
	Температура $X_1$ , °C	Время $X_2$ , ч	Объемная доля уксусной кислоты $X_3$ , %
Основной уровень (0)	145	3	75
Верхний уровень (+)	160	4	90
Нижний уровень (-)	130	2	60

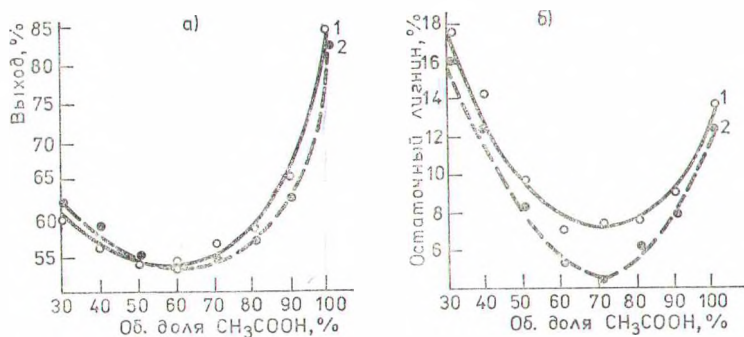


Рис. 1. Влияние концентрации уксусной кислоты на выход древесного остатка (а) и содержание остаточного лигнина (б) при делигнификации древесины березы (1) и осины (2).

<sup>1</sup> Сообщение 1 см. [1].

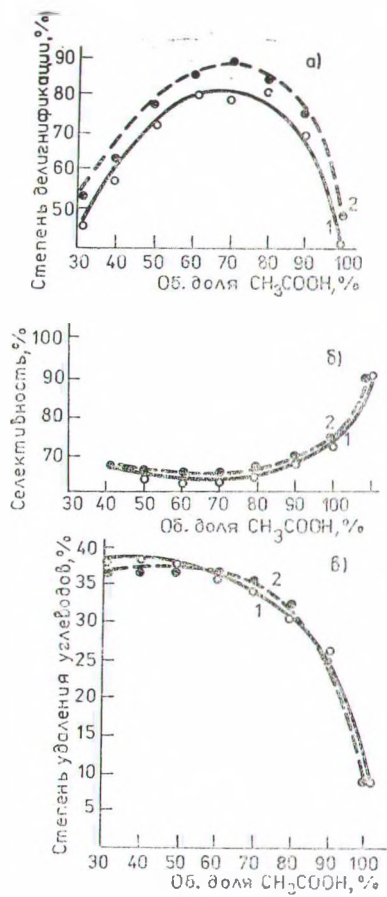


Рис. 2. Влияние концентрации уксусной кислоты на степень делигнификации (а), на селективность процесса и степень удаления углеводов (б) при делигнификации древесины березы (1) и осины (2).

Как следует из полученных данных (рис. 1—3), при увеличении объемной доли уксусной кислоты с 30 до 60% выход древесного остатка уменьшается с 62,5 до 53%, а при дальнейшем увеличении концентрации кислоты возрастает, достигая 85%. Кривые содержания остаточного лигнина в древесине лиственных пород характеризуются ярко выраженным минимумом при объемной доле уксусной кислоты 70%, в то время как аналогичные кривые содержания остаточного лигнина в древесине хвойных пород монотонно падают при возрастании объемной доли кислоты до 90%, а далее изменяются незначительно [1]. Степень делигнификации описывается кривыми с максимумом при объемной доле уксусной кислоты  $\sim 70\%$ . Селективность процесса непрерывно возрастает с увеличением объемной доли кислоты. Обратная зависимость отмечена для степени удаления углеводов. Показатели оптимальности процесса ОПТ-1 и ОПТ-2 достигают максимума при объемной доле кислоты 70—80%.

Таким образом, при делигнификации древесины лиственных пород водными растворами уксусной кислоты при температуре  $145^\circ\text{C}$  в течение 3 ч удается, в отличие от делигнификации хвойных пород, получить целлюлозу высокого выхода (53%) с содержанием остаточного лигнина 4—7%.

В связи с возможностью достижения достаточно глубокой делигнификации древесины лиственных пород при описанных выше условиях область рабочих значений температур была выбрана незначительно отличающейся от  $145^\circ\text{C}$  ( $130\text{—}160^\circ\text{C}$ ) при изменении объемной доли варочного реагента от 60 до 90%. Для определения оптимума процесса делигнификации была реализована матрица планирования эксперимента по плану Хартли на гиперкубе [2] (табл. 1 и 2).

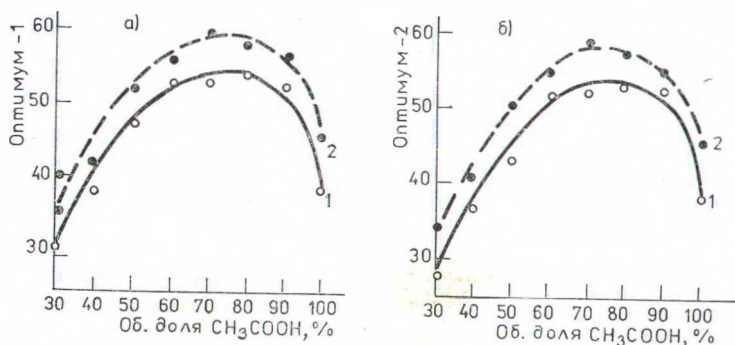


Рис. 3. Влияние концентрации уксусной кислоты на показатель оптимальности процесса ОПТ-1 (а) и ОПТ-2 (б) при делигнификации древесины березы (1) и осины (2).

МАТРИЦА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА (БЕРЕЗА/ОСИНА)\*

$X_1$	$X_2$	$X_3$	Выход $Y_1, \%$	Содержание остаточного лигнина $Y_2, \%$	Степень делигни- фикации $Y_3, \%$	Селек- тивность $Y_4, \%$	ОПТ-1 $Y_5$	Степень удаления углеводов $Y_6, \%$	ОПТ-2 $Y_7$
160	2	60	49,81	3,24	91,77	60,73	55,73	40,05	55,02
			51,31	3,56	90,88	62,73	57,01	38,12	56,24
130	4	60	58,69	8,35	75,00	68,80	51,60	33,10	50,18
			57,56	7,04	79,76	68,50	54,64	33,09	53,37
160	4	90	51,76	1,38	96,36	63,81	61,49	36,51	61,18
			52,81	0,54	98,58	65,80	64,86	34,32	64,75
130	2	90	90,40	15,95	26,43	95,34	25,20	5,50	24,98
			86,43	13,93	39,89	93,94	37,47	6,97	37,11
145	3	75	55,98	5,21	85,12	67,19	57,19	34,00	56,18
			55,35	3,73	89,69	67,47	60,51	33,37	59,76
145	3	90	64,96	8,88	70,57	75,39	53,20	26,38	51,95
			59,31	5,75	82,97	71,13	59,02	30,10	58,00
145	3	60	54,72	5,95	83,39	65,41	54,55	35,99	53,38
			54,29	5,04	86,34	65,64	56,67	35,53	55,66
160	3	75	49,71	1,21	96,93	61,37	59,49	38,92	59,20
			50,45	1,08	97,28	62,66	60,96	37,60	60,70
130	3	75	69,71	11,74	58,25	78,69	45,84	23,48	44,57
			65,01	9,30	69,82	75,58	52,77	26,27	51,48
145	4	75	52,71	2,52	93,22	64,49	60,12	36,09	59,58
			54,24	2,95	92,01	66,49	61,18	34,18	60,56
145	2	75	62,23	8,60	72,70	72,57	52,76	29,26	51,43
			67,41	10,77	63,75	77,28	49,27	24,78	47,95

\* Остаточный лигнин определялся как лигнин Класона.

В предыдущей работе [1] нами было показано, что при делигнификации древесины хвойных пород водными растворами уксусной кислоты целлюлоза адсорбирует так называемое лигноподобное вещество, определяемое как лигнин Класона. При реализации эксперимента по делигнификации древесины лиственных пород количество лигноподобного вещества практически не влияет на содержание остаточного лигнина. Это позволяет исключить стадию обработки древесного остатка 2%-ным раствором NaOH при комнатной температуре.

После оценки значимости коэффициентов регрессии и проверки адекватности моделей были получены уравнения регрессии для выходных параметров (табл. 3).

Анализ полученных уравнений для выходных параметров ОПТ-1 и ОПТ-2 показывает, что поверхность отклика представляет собой эллиптический параболоид. Максимум показателей оптимальности ОПТ-1 и ОПТ-2 наблюдается при объемной доле уксусной кислоты 85—90%, температуре  $\sim 155^\circ\text{C}$  и продолжительности делигнификации 4 ч, что позволяет получить целлюлозу с выходом 53—54% и содержанием остаточного лигнина  $\sim 2,0\%$ .

Таким образом, исследование влияния основных параметров процесса на ход делигнификации древесины лиственных пород показало, что водные растворы уксусной кислоты при температурах 130—160°C позволяют получать волокнистые полуфабрикаты с выходом 50—90% и

## ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РЕГРЕССИИ (БЕРЕЗА/ОСИНА)

Y	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$
Y <sub>1</sub>	56,81	-10,00	-4,76	5,12	3,30	-2,68	-1,88	-2,69	0,45	2,82
	56,54	-7,28	-6,58	3,31	4,28	-0,26	-2,69	0,88	3,98	0,76
Y <sub>2</sub>	5,84	-5,26	-3,04	1,46	-0,03	0,67	0,34	0,48	-0,43	1,42
	5,17	-4,11	-3,91	0,76	0,20	1,43	-0,11	0,33	1,34	0,28
Y <sub>3</sub>	83,35	19,34	10,26	-6,41	-4,58	3,03	2,34	-5,31	0,06	-5,92
	85,49	13,73	14,13	-3,18	-4,87	-2,24	3,72	-0,90	-6,57	-1,28
Y <sub>4</sub>	68,02	-8,64	-4,04	4,99	2,42	-1,83	-1,26	1,78	0,30	2,17
	68,30	-6,46	-5,39	3,44	3,69	-0,20	-2,02	0,61	3,37	0,56
Y <sub>5</sub>	57,22	6,82	3,68	-0,68	-4,48	4,36	3,28	-4,57	-0,79	-3,36
	58,74	4,09	5,95	0,65	-2,99	0,30	3,35	-1,43	-3,07	-0,96
Y <sub>6</sub>	33,40	7,72	3,41	-4,80	-2,98	2,60	1,77	-2,05	-0,57	-2,06
	32,93	5,66	4,70	-3,33	-4,15	0,88	2,43	-0,89	-3,34	-0,63
Y <sub>7</sub>	56,13	7,32	4,07	-0,71	-4,05	3,77	2,95	-4,23	-0,61	-3,45
	57,76	4,61	6,30	0,62	-2,56	-0,11	3,02	-1,16	-3,00	-0,97

содержанием остаточного лигнина 0,5—15,9%. Кроме того, как и следовало ожидать, древесина лиственных пород делигнифицируется значительно легче, чем хвойная.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симхович Б. С., Зильберглейт М. А., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. I. Делигнификация древесины хвойных пород. — Химия древесины, 1986, № 3, с. 34—38.
2. Пен Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. Красноярск, 1982. 192 с.

Поступило 12 IV 1985



УДК 634.0.861.19

*И. П. Дейнеко, В. М. Крюков, А. М. Охотин, Н. И. Фомина,  
М. Я. Зарубин*

Ленинградская лесотехническая академия им. С. М. Кирова  
ВНПОбумпром

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ЩЕЛОКОВ ПРИ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКЕ

### 4. О ПУТЯХ СНИЖЕНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ЩЕЛОКОВ НА ДЕЛИГНИФИКАЦИЮ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ КИСЛОРОДОМ<sup>1</sup>

Отрицательное влияние отработанных щелоков двухступенчатой кислородно-щелочной варки на делигнификацию полуцеллюлозы кислородом связано, в основном, с присутствием в щелоках высокомолекулярных соединений [1]. В ходе варочного процесса высокомолекулярные соединения, преимущественно представляющие собой деструктурированные в той или иной степени лигноподобные вещества, связываются с компонентами волокнистого материала, препятствуя удалению из него остаточного лигнина. Особенно сильное ингибирующее действие на делигнификацию оказывает отработанный щелок первой ступени (черный щелок).

В данной работе варки, анализ сырья и продуктов выполняли, как описано ранее [1—3]. Условия кислородных варок полуцеллюлозы приведены в табл. 1. Предварительное окисление черного щелока осуществляли на автоклавной установке [1] при 170°C в течение 1 ч. Черный щелок нагревали в отсутствие кислорода до заданной температуры и затем подавали в автоклав кислород из промежуточной емкости (19,8 г кислорода на 1 л раствора).

Таблица 1

УСЛОВИЯ КИСЛОРОДНОЙ ВАРКИ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ГИДРОМОДУЛЬ 1:15)

№ опыта	Температура, °С	Количество добавленного черного щелока, мл	Начальное количество, %			Содержание в полуцеллюлозе, %	
			кислорода	основания (в ед. Na <sub>2</sub> O)		лигнина	экстрактивных веществ
				NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
1	110	140	6,9(0,9)	3,6	1,1	14,9	1,7
2	110	—	6,9(0,9)	3,6	1,1	14,7	1,6
3	110	140	24,7(1,0)	6,2	1,6	15,0	2,0
4	110	400	6,5(0,9)	3,9	3,9	14,7	1,6
5	120	400	23,9(1,0)	3,9	3,9	14,7	1,6
6	110	—	6,5(0,9)	3,9	3,9	14,7	1,6
7	110	400	7,1(0,7)	8,0	—	13,2	1,4

Примечания. 1. Количество реагентов и черного щелока указано в расчете на 100 г абс. сух. полуцеллюлозы.

2. В скобках приведено начальное давление кислорода (МПа) при комнатной температуре.

<sup>1</sup> Сообщение 3 см. [1].