

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование стационарных режимов получения алкенилянтарного ангидрида/ В.В.Даниленко, Р.А.Ладиев, О.Л.Главати и др. — Химическая технология, 1978, № 2, с.40.
2. Изучение первой стадии синтеза высокомолекулярных сукцинимидных присадок/Т.Д.Попович, О.Л.Главати, Т.Н.Плиев и др. — Химия и технология топлив и масел, 1973, № 3, с. 10.
3. Тимомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. — М., 1974, с. 109.
4. Определение содержания алкенилянтарного ангидрида и непрореагировавшего полубутена в продуктах конденсации при производстве сукцинимидных присадок/А.Ф.Ляшенко, В.И.Борисова, К.Г.Назарова и др. — Науч.-техн. сб. ЦНИИТЭНефтехима, 1973, № 10, с.44.

УДК 634.0.861.10

А.Д.АЛЕКСЕЕВ, канд.хим.наук, доц.,
И.И.САВИНА, мл.науч.сотр.,
М.В.ЛАТОШ, мл.науч.сотр.,
В.М.РЕЗНИКОВ, докт.хим.наук, проф. (БТИ)

ПЕРЕКИСНО-ЩЕЛОЧНАЯ ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Вопросы охраны окружающей среды в целлюлозно-бумажной промышленности, по мнению большинства исследователей, легче всего решить путем создания новой, экологически безопасной технологии. Весьма перспективным в этой связи является окислительный способ делигнификации древесины растворами перекиси водорода [1], который не сопровождается выделением ядовитых серосодержащих выбросов.

В настоящей работе изучено влияние концентрации перекиси водорода и катализатора, а также щелочной обработки на глубину делигнификации древесины и качество выделяемой из нее целлюлозы.

В табл.1 приведены результаты окислительной делигнификации березовой древесины H_2O_2 различной концентрации. Варки осуществлялись в тефлоновом стакане, куда помещали 40 г березовых спичек (в пересчете на а.с.д.) и 200 мл окислительного раствора, содержащего заданное количество H_2O_2 и катализатора (H_2WO_4). Стакан закрывали крышкой и термостатировали при $95^\circ C$. В процессе варки контролировали концентрацию H_2O_2 , при уменьшении которой до 0,05% варку прекращали. Древесный остаток отделяли от оксидата, промывали водой до pH 6–7, разделяли на целлюлозу и непровар и высушивали до постоянного веса при $105^\circ C$.

Осуществляя делигнификацию при атмосферном давлении раствором с начальной концентрацией H_2O_2 6,5%, можно получить целлюлозу с выходом 48–49% и жесткостью 50–70°Б за 3–4 ч варки, если окислительный раствор содержит 1,5–2,0% катализатора. Попытки делигнифицировать древесину растворами H_2O_2 более низкой концентрации при максимальном содержании катализатора (2,0%) показали, что выход целлюлозы резко уменьшается при использовании растворов, содержащих менее 5,0% H_2O_2 . При окислении 3%-ным водным раствором H_2O_2 за 2 ч варки целлюлозы вообще не образуется. Лигнин при этом, хотя и окисляется, но не деградирует до водораство-

ричных продуктов. Можно ожидать, что такой слабоокисленный лигнин относительно легко растворяется при последующей щелочной обработке. В этой связи предпринята попытка осуществить делигнификацию древесины по двухступенчатой схеме, включающей окислительную обработку и щелочную варку.

Результаты серии опытов по подбору условий окислительно-щелочной варки древесины представлены в табл. 2. Варки осуществлялись в автоклаве из нержавеющей стали объемом 2,0 л. 200 г щепы (в пересчете на а.с.д.) помещали в автоклав, заливали 1 л окислительного раствора, содержащего H_2O_2 , катализатор (H_2WO_4) и стабилизаторы разложения H_2O_2 (динатрийгидрофосфат и хлорид олова в количествах 0,1 и 0,0125% от а.с.д. соответственно). В течение 25–30 мин температуру в автоклаве поднимали до $120^{\circ}C$ и выдерживали до тех пор, пока в растворе оставалась перекись водорода. При снижении концентрации H_2O_2 в окислительном растворе до 0,01–0,03% его сливали, и в автоклав заливали раствор NaOH до гидромодуля 1:5. Температуру повышали до $160^{\circ}C$ и варили при ней в течение 1,25 ч.

Как следует из табл. 2, сама по себе окислительная обработка древесины 3% растворами H_2O_2 под давлением не приводит к заметной делигнификации и разволокнутию щепы (варка №1). Получить целлюлозу только щелочной варкой в указанных условиях также не удастся. В то же время последовательная обработка щепы окислительным раствором и 1 н NaOH приводит к глубокой делигнификации и получению мягкой целлюлозы с выходом 39% (варка № 3). Металлы переменной валентности, содержащиеся в материале автоклава, способствуют распаду H_2O_2 , что приводит к ее непроизводительной потере. Использование стабилизаторов реакции разложения H_2O_2 — хлорида олова и гидрофосфата натрия — позволило резко снизить расход ее на окисление (варки № 4–10) и повысить выход целлюлозы до 48–50%.

С целью экономии катализатора — вольфрамовой кислоты — были поставлены опыты по варке древесины с меньшим ее расходом. Расход окисли-

Табл. 1. Результаты окислительной делигнификации древесины березы

| Условия варки | | | Выход древесного остатка, % от а.с.д. | | |
|---|----------------------------|----------------|---------------------------------------|-------------|-----------|
| начальная концентрация H_2O_2 в растворе, % | концентрация H_2WO_4 , % | время варки, ч | общий | в том числе | |
| | | | | целлюлозы | непровара |
| 6,5 | 0,5 | 11 | 67,3 | 59,7 | 7,6 |
| 6,5 | 1,0 | 4 | 67,2 | 44,4 | 22,8 |
| 6,5 | 1,5 | 4 | 64,9 | 48,7 | 16,2 |
| 6,5 | 2,0 | 3 | 61,7 | 48,7 | 13,0 |
| 6,0 | 2,0 | 2,75 | 63,9 | 44,4 | 19,5 |
| 5,0 | 2,0 | 3,25 | 63,4 | 44,5 | 18,9 |
| 4,0 | 2,0 | 2,0 | 73,0 | 21,6 | 51,6 |
| 3,0 | 2,0 | 1,25 | 78,5 | — | 78,5 |

теля в варках (№ 6—8) был постоянным и равным 0,25% от а.с.д. Снижение в окислительном растворе концентрации катализатора до определенного уровня в заметной степени не сказывается на выходе целлюлозы. При расходе H_2WO_4 0,05% от а.с.д. еще получается целлюлоза с хорошим выходом и небольшим содержанием непровара (варка № 8). Однако в варках с мень-

Табл. 2. Перекисно-щелочная варка березовой и еловой древесины

| Номер варки | Условия окислительной обработки | | | | Условия щелочной варки | | | Выход, % от а.с.д. | | Жесткость °Б |
|-------------|---------------------------------|-----------|-----------------|----------|--------------------------|-----------------|----------|--------------------|----------|--------------|
| | расход, % от а.с.д. | | температура, °С | время, ч | расход NaOH, % от а.с.д. | температура, °С | время, ч | целлюлоза | непровар | |
| | H_2O_2 | H_2WO_4 | | | | | | | | |
| 1* | 16,5 | 0,1 | 120 | 2,0 | — | — | — | 0 | 89,0 | — |
| 2 | 0 | 0 | 120 | 2,0 | 20 | 165 | 1,25 | 0 | 61,0 | — |
| 3** | 16,5 | 0,1 | 120 | 2,0 | 25 | 165 | 1,25 | 39,0 | 0 | 57 |
| 4 | 3,0 | 0,1 | 120 | 1,66 | 20 | 165 | 1,25 | 47,0 | 0 | 88 |
| 5 | 2,0 | 0,1 | 120 | 1,66 | 20 | 165 | 1,25 | 48,1 | 0 | 72 |
| 6 | 0,25 | 0,1 | 120 | 0,75 | 20 | 165 | 1,25 | 50,8 | 0 | 68 |
| 7 | 0,25 | 0,075 | 120 | 0,75 | 20 | 165 | 1,25 | 52,7 | 0 | 104 |
| 8 | 0,25 | 0,05 | 120 | 0,75 | 20 | 165 | 1,25 | 47,3 | 2,8 | — |
| 9 | 2,0 | 0,1 | 120 | 1,33 | 20 | 165 | 1,25 | 50,7 | 1,3 | 95 |
| 10 | 1,0 | 0,1 | 120 | 1,33 | 20 | 165 | 1,25 | 37,4 | 12,2 | 119 |
| 11*** | 0,25 | 0,05 | 120 | 0,75 | 20 | 165 | 1,25 | 45,8 | 0 | — |

*В опытах № 9 и 10 варке подвергалась древесина ели, в остальных — березовая щепка.

**Окислительная обработка осуществлялась без стабилизаторов разложения H_2O_2 . В качестве катализатора использован молибдат аммония.

***Окислительная обработка проводилась отработанным оксидатом.

Табл. 3. Физико-механические характеристики целлюлоз, полученных перекисно-щелочной варкой

| Прочностные характеристики | Целлюлоза от варки | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| | № 4 | № 5 | № 6 | № 7 | № 8 | № 9 | № 10 | № 11 | |
| Разрывная длина, км | 7,5 | 7,7 | 9,6 | 9,0 | 9,4 | 8,0 | 7,2 | 9,9 | |
| Сопrotивление излому, ч.дв.п. | 1000 | 1400 | 2600 | 1600 | 1500 | 2200 | 930 | 3100 | |
| Сопrotивление раздиранию, Н | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 1,2 | 1,2 | 1,3 | 1,1 | 1,34 | |
| Сопrotивление про- давлению, кПа | 380 | 380 | 400 | 430 | 400 | 340 | 340 | 510 | |

шими расходами катализатора (0,025%) выход целлюлозы снижается до 12–13%, а непровара — возрастает до 42–43%.

В табл. 3 приведены физико-механические характеристики целлюлоз от окислительно-щелочной варки, измеренные для отливок массой 75 г/м² согласно ГОСТ 13525.2–68; 3–68; 8–68 и Г–68.

Следует отметить, что прочностные показатели этих целлюлоз в значительной мере зависят от расхода окислителя: чем глубже окисление древесины (больше расход H_2O_2), тем ниже разрывная длина, сопротивление излому и продавливанию. Уменьшение концентрации катализатора не оказывает существенного влияния на механические свойства целлюлозы, они остаются достаточно высокими, хотя сопротивление излому понижается с 2600 до 1500 перегибов. Физико-механические характеристики целлюлозы из древесины ели и березы, полученные в одинаковых условиях варки (расход H_2O_2 — 2,0%; H_2WO_4 — 0,1%), близки, за исключением сопротивления изгибу, которое выше у хвойной целлюлозы. Снижение прочностных показателей хвойной целлюлозы, полученной с меньшим расходом перекиси водорода (варка № 10), обусловлено, вероятно, недостаточно глубокой ее делигнификацией. Об этом свидетельствуют значительный процент непровара (12,2%) и высокая жесткость целлюлозы (119 п.ед). Так как содержание сухих веществ в отработанном растворе от первой ступени невелико (0,8±1,0%), то оказалось возможным использовать его повторно для приготовления свежих окислительных растворов. Это позволило значительно снизить расход катализатора и стабилизатора без ухудшения качества целлюлозы (варка № 11, табл. 2 и 3).

Таким образом, перекисно-щелочной варкой березовой щепы за 2,5–3 ч можно получить прочную целлюлозу при следующих расходах реагентов (на 1 т целлюлозы): H_2O_2 — 5 кг; H_2WO_4 — 0,3; SnCl_2 — 0,06; Na_2HPO_4 — 0,5; Na_2O — 320 кг. Способ представляет интерес для целлюлозно-бумажной промышленности, так как позволяет получить волокнистый полуфабрикат на современных сульфатцеллюлозных заводах без существенного изменения технологической схемы и увеличения затрат на производство, и может быть внедрен на тех предприятиях, где проблема защиты воздушного бассейна от загрязнения вредными серусодержащими выбросами стоит наиболее остро.

ЛИТЕРАТУРА

1. Латош М.В., Резников В.М., Алексеев А.Д. Способ окислительной делигнификации растительного сырья. — Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 1979, № 43, с.107.