

УДК 634.0.861.16:547.292

*Б. С. Симхович, М. А. Зильбергейт, В. М. Резников*

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

## 1. ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД

Исследования процессов делигнификации древесины органическими растворителями находят в последнее время все больше сторонников. Использование органических растворителей в качестве варочного реагента позволяет исключить серосодержащие токсичные выбросы в окружающую среду, создать замкнутые технологические процессы, получать химически активный лигнин [1].

В ряду органических растворителей несомненный интерес представляют уксусная кислота и ее водные растворы. Обладая слабокислыми свойствами, что обеспечивает деструкцию лигноуглеводных связей и эфирных связей лигнина, уксусная кислота в то же время является хорошим растворителем последнего, поскольку ее параметр растворимости по Гильдебранду близок к оптимальному ( $\delta=12,6$ ) [2]. Кроме того, следует упомянуть, что уксусная кислота многотоннажный и сравнительно дешевый продукт основного органического синтеза и пиролиза древесины, а способы ее регенерации хорошо разработаны и широко применяются в промышленности. Немногочисленные работы по делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты носят патентный характер [3—6].

В настоящей работе исследовано влияние различных факторов варки на процесс делигнификации хвойных пород древесины уксусной кислотой. В качестве сырья использовались опилки свежесрубленной древесины сосны и ели (фракция 0,25—0,5 мм), имевшие следующий состав:

	Сосна	Ель
Вещества, экстрагируемые спиртобензольной смесью, %	3,5	2,0
Лигнин по Класону, %	27,0	28,0
Пентозаны по Толленсу, %	10,5	11,4
Целлюлоза по Кюршнеру, %	46,9	46,3

С целью предварительной оценки влияния концентрации уксусной кислоты на ход процесса делигнификации были проведены варки опилок сосны и ели в течение 3 ч при температуре 145°C, гидромодуле 1 : 8, причем объемная доля уксусной кислоты изменялась в пределах 30—100%. В качестве выходных параметров здесь и далее принимали выход древесного остатка, содержание остаточного лигнина<sup>1</sup>, степень делигнификации (СД), селективность процесса (Сл), степень удаления углеводов (СУУ), показатели оптимальности процесса (ОПТ-1) и (ОПТ-2). Для вычисления этих показателей использованы следующие формулы:

$$СД = 100 - \frac{ВС}{А};$$

<sup>1</sup> При определении остаточного лигнина установлено, что кислоторастворимый лигнин отсутствует.

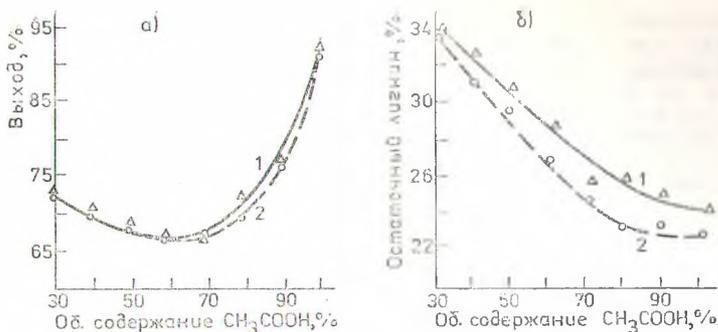


Рис. 1. Зависимость выхода древесного остатка (а) и содержания остаточного лигнина (б) при варке древесины ели (1) и сосны (2) от концентрации уксусной кислоты.

$$\text{Сл} = \frac{B}{100 - \frac{A \cdot \text{СД}}{100}} 100;$$

$$\text{СУУ} = 100 - \frac{B(100 - C)}{100 - A};$$

$$\text{ОПТ-1} = \frac{\text{СД} \cdot \text{Сл}}{100};$$

$$\text{ОПТ-2} = \frac{\text{СД}(100 - \text{СУУ})}{100};$$

где  $A$  — исходное содержание лигнина в древесине, %;

$B$  — выход древесного остатка, %;

$C$  — содержание лигнина в древесном остатке, %.

Как следует из приведенных формул, степень делигнификации по своему физическому смыслу показывает количество удаленного лигнина, выраженное в процентах от его исходного содержания в древесине; селективность процесса делигнификации является расчетной величиной, показывающей отношение выхода древесного остатка к его выходу при данной степени делигнификации в случае идеальной делигнификации; степень удаления углеводов — расчетная величина, показывающая количество удаленных углеводов, выраженное в процентах от их исходного содержания в древесине. При проведении процесса делигнификации наиболее желательны условия, обеспечивающие максимальное удаление лигнина при минимальных потерях углеводов. Таким условиям отвечают показатели оптимальности процесса ОПТ-1 и ОПТ-2.

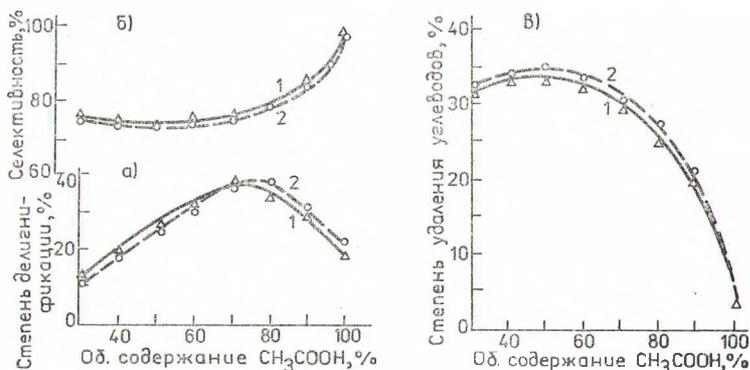
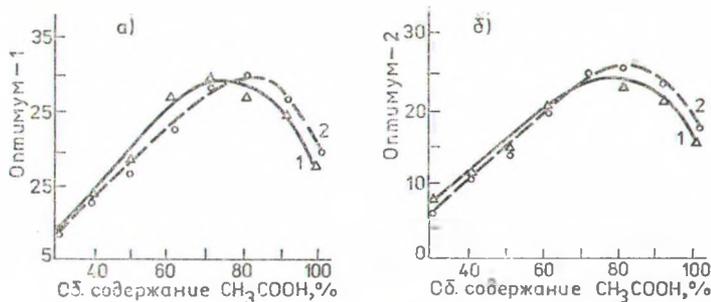


Рис. 2. Зависимость степени делигнификации (а), селективности (б) и степени удаления углеводов (в) от концентрации уксусной кислоты.

Обозначения кривых те же, что и на рис. 1.

Рис. 3. Зависимость оптимальности процесса делигнификации ОПТ-1 (а) и ОПТ-2 (б) от концентрации уксусной кислоты. Обозначения кривых те же, что и на рис. 1.



На рис. 1—3 представлены результаты экспериментов. Как следует из полученных данных, протекание процесса делигнификации существенно зависит от концентрации уксусной кислоты. При увеличении объемной доли уксусной кислоты с 30 до 60% выход древесного остатка уменьшается с 72 до 67%, а при последующем увеличении концентрации кислоты возрастает, достигая 92%. С увеличением объемной доли кислоты до 90% содержание остаточного лигнина падает до 23—24,5%, а далее изменяется незначительно. Степень делигнификации древесины описывается кривой с максимумом при объемной доле уксусной кислоты 70—80%. Селективность процесса непрерывно возрастает с увеличением концентрации кислоты. Обратная зависимость отмечена для показателя степени удаления углеводов. Показатели оптимальности процесса ОПТ-1 и ОПТ-2 достигают максимума при объемной доле кислоты 60—90%.

Таким образом, при делигнификации древесины хвойных пород водными растворами уксусной кислоты при температуре 145°C в течение 3 ч удастся получить только полуцеллюлозу. Очевидно, для получения целлюлозы высокого и нормального выхода делигнификацию следует проводить при более высокой температуре.

На основании проведенных исследований была установлена первоначальная область рабочих температур (145—175°C) и объемной доли варочного реагента (60—90%). Для определения оптимума процесса делигнификации реализована матрица планирования эксперимента по плану Хартли на гиперкубе [7] (табл. 1, 2).

В процессе реализации матрицы планирования эксперимента нами обнаружено, что при делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты имеет место адсорбция целлюлозой лигноподобного вещества, определяемого как лигнин Класона. Этот лигнин не растворяется в водных растворах уксусной кислоты, но хорошо удаляется при обработке древесного остатка 2%-ным раствором NaOH при комнатной температуре. В табл. 3 приведены результаты определения содержания остаточного лигнина в целлюлозах после варки в водных растворах уксусной кислоты, до и после обработки 2%-ным раствором NaOH.

Наибольшее количество лигноподобного вещества осаждается на целлюлозе при высоких температурах варки (табл. 2). При объемной доле уксусной кислоты 90% снижения содержания остаточного лигнина после обработки раствором NaOH практически не происходит.

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)	160	3	75
Верхний уровень (+)	175	4	90
Нижний уровень (-)	145	2	60

## МАТРИЦА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

$X_1$	$X_2$	$X_3$	Выход $Y_3$ , %	Содержание остаточного лигнина $Y_5$ , %	Степень делигнификации $Y_3$ , %	Селективность $Y_4$ , %	ОПТ-1 $Y_5$	Степень удаления углеводов $Y_6$ , %	ОПТ-2 $Y_7$
175	2	60	53,40	19,97	61,91	64,60	39,99	40,64	36,75
			52,03	17,24	66,78	63,47	42,39	41,01	39,39
145	4	60	65,62	26,60	37,66	73,36	27,63	33,10	25,19
			64,40	25,48	39,23	72,03	28,26	34,26	25,79
175	4	90	46,99	5,52	90,74	63,00	57,17	38,34	55,95
			44,76	1,76	97,08	60,66	58,89	39,76	58,48
145	2	90	84,34	26,04	21,56	89,76	19,35	13,36	18,68
			82,60	26,00	25,57	88,73	22,69	14,38	21,89
160	3	75	56,59	17,99	63,64	68,86	43,82	35,54	41,02
			59,46	18,83	58,53	70,62	41,33	33,89	38,69
160	3	90	64,48	20,86	51,96	75,46	39,21	29,13	36,82
			67,37	21,60	48,15	77,44	37,29	26,89	35,20
160	3	60	58,29	23,56	50,95	67,99	34,64	38,12	31,53
			61,23	23,64	46,39	70,00	32,47	35,95	29,71
175	3	75	45,88	7,87	87,10	60,68	52,85	41,29	51,14
			44,22	4,01	93,43	59,14	55,25	41,85	54,33
145	3	75	70,11	25,98	34,95	77,72	27,16	27,92	25,19
			67,97	25,29	39,51	76,09	30,06	29,26	27,95
160	4	75	52,76	14,72	72,26	66,14	47,79	37,51	45,16
			50,24	10,26	80,91	64,28	52,01	38,24	49,97
160	2	75	60,73	21,47	53,43	71,41	38,15	33,76	35,39
			63,40	21,89	48,60	72,98	35,47	32,16	32,97

Примечание. Здесь и в табл. 3 в числителе данные для древесины ели, в знаменателе — для древесины сосны.

Коэффициенты регрессии (табл. 4) были вычислены по формуле

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y,$$

где  $X$  — матрица независимых переменных размера  $N \cdot k$  ( $N$  — число опытных точек,  $k$  — число исследуемых параметров);

$Y$  — матрица наблюдений.

После оценки значимости коэффициентов регрессии и проверки адекватности моделей получены уравнения регрессии для выходных параметров. Анализ полученных уравнений показывает, что поверхность отклика для выходных параметров  $Y_3$ ,  $Y_5$  и  $Y_7$  представляет собой гиперболический параболоид с седловой точкой вне плана эксперимента. По-

Таблица 3

## РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ОСТАТОЧНОГО ЛИГНИНА В ДРЕВЕСНЫХ ОСТАТКАХ ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ 2%-НЫМ РАСТВОРОМ NaOH

Температура варки, °С	Время варки, ч	Объемная доля $CH_3COOH$ , %	Содержание остаточного лигнина, %	
			до обработки	после обработки
175	2	60	26,37/25,82	19,97/17,24
160	3	60	27,14/26,68	23,58/23,64
175	3	75	12,30/11,19	7,87/4,01
160	4	75	16,08/14,35	14,72/10,26
145	4	60	27,85/26,80	26,60/25,48

## ВЫЧИСЛЕННЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ РЕГРЕССИИ

Выходные параметры	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$
Сосна										
$Y_1$	58,54	-11,88	-6,58	3,07	-0,34	0,21	-0,68	-2,21	-1,49	5,99
$Y_2$	18,16	-10,64	-5,82	-1,02	-2,72	1,82	2,52	-3,34	-1,91	4,63
$Y_3$	60,02	26,96	16,16	0,88	3,28	-5,17	-2,19	6,08	4,37	-13,12
$Y_4$	69,75	-8,48	-4,35	3,72	-0,25	-0,53	-0,68	-1,92	-0,90	4,19
$Y_5$	41,52	12,60	8,27	2,41	0,32	-2,75	-0,01	1,08	2,19	-6,69
$Y_6$	34,60	6,30	3,04	-4,53	-0,75	1,62	1,74	0,78	0,42	-3,36
$Y_7$	39,14	13,19	8,50	2,75	1,05	-2,75	-0,64	1,89	2,22	-6,80
Ель										
$Y_1$	56,71	-12,12	-3,90	3,10	-0,02	-2,30	-0,28	1,25	-0,00	4,64
$Y_2$	18,59	-9,06	-3,38	-1,35	-2,40	-0,10	2,27	-1,81	-0,64	3,47
$Y_3$	61,93	26,07	9,42	0,51	2,68	1,82	-2,72	-0,48	1,35	-10,05
$Y_4$	68,62	-8,52	-2,64	3,74	-0,04	-1,87	-0,36	0,65	0,22	3,17
$Y_5$	42,51	12,85	4,82	2,29	-0,06	1,55	-0,30	-2,17	0,79	-5,25
$Y_6$	36,04	6,69	1,88	-4,50	-1,02	2,49	1,45	-1,55	-0,52	-2,53
$Y_7$	39,78	12,98	4,89	2,65	0,53	1,54	-0,77	-1,30	0,81	-5,29

вышение температуры и увеличение продолжительности варки приводит, с одной стороны, к снижению выхода древесного остатка, количества остаточного лигнина и селективности процесса, а с другой — к повышению степени делигнификации и улучшению оптимальности процесса (ОПТ-1 и ОПТ-2).

Увеличение концентрации уксусной кислоты способствует повышению выхода и селективности процесса. Максимум степени делигнификации и показателей оптимальности процесса ОПТ-1 и ОПТ-2 наблюдается при объемной доле уксусной кислоты ~75%, температуре 175°C и времени 4 ч, что позволяет получить целлюлозу с выходом до 42% и низким содержанием остаточного лигнина (0—1,3%).

Таким образом, исследование влияния основных параметров процесса на ход делигнификации древесины хвойных пород показало, что водные растворы уксусной кислоты при повышенных температурах (145—175°C) позволяют получать целлюлозные полуфабрикаты с выходом от 36 до 85% и содержанием остаточного лигнина 0—26%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолов Б. Д., Грошев А. С. Делигнификация древесины органическими растворителями. — Химия древесины, 1980, № 3, с. 3—16.
2. Карманов А. П., Богомолов Б. Д., Давыдов В. Д. Физические свойства «bulk»- и «end-wise»-полимеров. — Химия древесины, 1980, № 3, с. 112—114.
3. Hodge A., Downing J., Drewitt J. G. N. Production of cellulose. Пат. 2730444 (США). 10.01.1956.
4. De Haas G. G., Lang C. J. Non-catalytic process for production of cellulose from lignocellulosic materials using acetic acid. Пат. 3553076 (США). 5.01.1971.
5. Koval J., Slavik I. Acetic acid in wood delignification. — Papír a celul., 1963, sv. 18, N 3, s. 215—216.
6. Herdle L. E., Pancoast L. H., MacClaren R. H. Acetylation celluloses from pulping of wood in acetic acid. — TAPPI, 1964, vol. 47, N 10, p. 617—620.
7. Пен Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. Красноярск, 1982. 192 с.

Поступило 18 III 1985