

УДК 676.163.4.02

И. И. Карпунин, М. П. Музыченко

**ВАРКА БИСУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК**

Среди вариантов делигнификации древесного сырья, основанных на реакции сульфонирования лигнина, наиболее перспективна бисульфитная варка целлюлозы на магниевом основании [1]. Однако, несмотря на известные преимущества, этому способу получения целлюлозы при-



суши и недостатки. К числу последних следует отнести: низкую скорость и неравномерность пропитки щепы, что приводит к удлинению варочного цикла и неоднородности провара целлюлозы; сложность переработки хвойных пород, ядровая часть которых содержит экстрактивные вещества фенольного характера; сохранение затруднений, вызванных отложениями смолы; пониженную механическую прочность волокон и т. д. [2].

Одним из путей повышения выхода целлюлозы из древесины и сохранения продолжительности варки может служить совместное использование добавок минеральной и органической природы [3].

С целью изучения возможности каталитического влияния указанных добавок были проведены бисульфитные варки еловой щепы по следующим температурным графикам:

вариант I — повышение температуры в течение 20 мин до 80 °С; до 120 °С за 40 мин; до 160 °С за 120 мин; выдержка при 160 °С 120 мин;

вариант II — увеличение температуры до 80 °С за 20 мин; до 115 °С за 60 мин; до 150 °С за 90 мин; выдержка при 150 °С 120 мин.

Варочная кислота содержала 1,75—1,80 % MgO и 5,5—5,7 % всей SO<sub>2</sub>. В качестве минеральных добавок использованы уксуснокислые соли никеля и меди, а органических — моноэтаноламин (МЭА) и этиленгликоль (ЭГ). Перед варкой щепа пропитывалась варочной кислотой в течение суток при модуле 1:6.

Содержание лигнина в полученной целлюлозе определялось по методу ТАППИ Т-222-54, α-целлюлозы — по ГОСТ 6840 — 54, пентозанов — по ТАППИ Т-19-50, смолистых веществ — по ГОСТ 6841 — 54, степень полимеризации — по вязкости целлюлозных растворов в кадоксене. Физико-механические показатели целлюлоз определялись по стандартным методикам [4].

Как свидетельствуют результаты экспериментальных варок (табл. 1), применение указанных добавок заметно влияет на выход и состав полученных целлюлоз.

В случае применения добавок минеральных солей возрастает по сравнению с контрольной (варка I) выход целлюлозы, отсутствует непровар, уменьшается содержание лигнина, несколько снижается содержание смолы. Вероятно, добавки минеральных солей улучшают пенетрацию варочного раствора в толщу щепы, благоприятст-



Таблица I

Показатели целлюлоз в зависимости от использования добавок при варке

№ варки	Вид минеральной добавки	Расход органической добавки, %	Выход целлюлозы из древесины, %	Массовая доля, % от целлюлозы				Степень полимеризации
				лигнина	пентозанов	$\alpha$ -целлюлозы	смолы	
<i>Вариант I</i>								
1	—	—	44,3	3,6	4,7	87,8	1,3	1860
2	Ni (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	—	46,4	3,1	5,1	90,1	0,9	1940
3	—	1	47,2	2,7	5,2	89,3	1,1	1920
4	Ni (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1	48,6	3,1	5,5	90,4	1,1	1910
5	Cu (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1	47,1	2,9	5,4	89,7	0,8	—
6	Cu (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	—	46,0	3,0	5,0	89,9	0,9	—
7	CuCl <sub>2</sub>	—	45,7	3,2	5,3	90,0	1,1	—
8	Ni (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	—	46,1	3,1	5,4	89,3	1,1	—
9	CuCl <sub>2</sub>	1	47,5	3,0	5,6	90,0	1,1	—
10	—	5	47,1	3,0	5,8	90,2	1,3	—
11	CuCl <sub>2</sub>	5	48,6	3,2	6,0	90,0	0,9	—
12	Ni (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	5	49,5	2,7	6,2	—	0,8	—
<i>Вариант II</i>								
13	—	—	47,0	3,8	5,0	87,2	0,5	2000
14	Ni (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	—	50,2	3,0	5,7	89,3	0,7	2235
15	—	5	51,3	—	6,2	88,1	0,4	1900
16	Ni (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	5	51,8	1,9	5,5	—	0,5	2400
17	CuCl <sub>2</sub>	—	51,0	2,5	5,9	89,1	0,6	2350

*Примечание.* В качестве органической добавки использовались: в варианте I моноэтаноламин; в варианте II этиленгликоль; расход минерального катализатора составлял 0,05% (кроме варки 8—0,1%).

вуют химическому взаимодействию между бисульфит-ионом и лигнином и последующему гидролизу связей в лигноуглеводном комплексе и в массе самого лигнина. Образовавшиеся низкомолекулярные продукты преимущественно продолжают взаимодействовать с реагентами варочного раствора, предохраняя тем самым продукты углеводного характера от интенсивного разрушения.



В результате сохраняется повышенным содержание в целлюлозе пентозанов, степень полимеризации целлюлозы возрастает.

При использовании комплексных добавок благоприятный эффект на процесс сохранения углеводной части еще более возрастает. С увеличением дозировки МЭА и ЭГ от 0 до 5 % выход целлюлозы возрастает примерно на 5 %. Увеличение же добавок МЭА до 20 % приводит не к увеличению выхода целлюлозы, а, напротив, возрастанию содержания лигнина. По-видимому, оптимум добавок находится в области небольших количеств испытуемых органических веществ.

Как видно из табл. 2, лучшая сохранность целлюлоз-

Таблица 2

**Физико-механические показатели целлюлозы**

№ варки	Разрывная длина, м	Излом, число двойных перегибов	Сопротивление раздиранию, мН	Сопротивление продавливанию, кПа
1	9380	431	—	540
2	9745	460	—	622
3	10063	438	—	622
4	9820	492	—	612
5	9985	512	—	632
6	10025	616	—	652
7	9805	494	—	601
8	7405	911	630	591
9	7887	1200	630	683
10	8085	950	648	612
11	8507	960	648	601
12	7500	980	665	673

*Примечание.* Для варок 1—8 масса 1 м<sup>2</sup> образца составляла 80 г, 9—12—100 г, степень помола массы во всех случаях 60° ШР.

ных волокон при варках в присутствии катализирующих химическое взаимодействие и ингибирующих процессы гидролиза и окисления компонентов древесины благоприятствует улучшению физико-механических характеристик целлюлозы. По сравнению с контрольными вар-



ками 1 и 18 во всех остальных случаях физико-механические показатели возрастают.

Таким образом, совместное влияние минеральных и органических добавок при бисульфитной варке на магниевом основании является эффективным средством повышения выхода технической целлюлозы и улучшения ее физико-механических показателей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бобров А. И., Мутовина Н. Г. Производство бисульфитной целлюлозы.— М., 1979.— 191 с.
2. Непенин Н. Н. Производство сульфитной целлюлозы.— М., 1979.— 623 с.
3. А. с. № 416430 СССР, МКИ<sup>4</sup> Д 21 С 3/02. Способ получения целлюлозы или полуцеллюлозы / Н. С. Козлов, А. И. Скриган, М. А. Шишко и др. (СССР).— № 1730083 / 23—4; Заявлено 27.12.71; Оpubл. 25.02.74, Бюл. № 7.— 1 с.
4. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л. Практические работы по химии древесины и целлюлозы.— М., 1965.— 329 с.