

Т.В. Сухая, Л.Ю. Довнер, Г.М. Борисевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ  
ПРОПИТКИ НА ПРОЦЕСС СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В исследованиях, выполненных ранее в Белорусском технологическом институте им. С.М. Кирова по кислотной инактивации лигнина [1 - 2], было показано, что этот процесс при суль-

фитной варке целлюлозы протекает уже в самых мягких температурных условиях. Однако до  $100^{\circ}\text{C}$  он не носит характера конденсации и заключается главным образом в элиминировании активных бензиловых спиртовых гидроксидов лигнина. С повышением температуры степень инактивации лигнина резко возрастает. Вследствие этого резко снижается его способность растворяться в варочном растворе. Это обуславливается развитием реакций конденсации, ведущих к образованию новых углерод - углеродных связей в молекуле лигнина и увеличению его молекулярного веса. В температурном интервале  $105 - 110^{\circ}\text{C}$  процесс конденсации лигнина протекает уже со значительной интенсивностью. Однако именно при этой температуре при варке сульфитной целлюлозы осуществляется температурная стоянка в стадии пропитки древесины варочным раствором.

В связи с этим нам представилось интересным провести варки целлюлозы с пропиткой при пониженной температуре. Можно было ожидать, что в таком случае за счет большого предотвращения конденсации лигнина последний будет быстрее растворяться в варочном растворе, и процесс варки ускорится.

Подобные варки были проведены ранее Н.Н. Непениным, М.А. Бурениным [3] и Джайме [4,5]. Авторы отмечали, что осуществление пропитки при пониженной температуре способствует уменьшению непровара в целлюлозе и улучшает ее качество. Причем оптимальная температура пропитки щепы варочным раствором в значительной степени зависит от его крепости. Чем выше оптимальная крепость кислоты и чем продолжительнее пропиточный период, тем ниже температура пропитки. М.Н. Цыпкина и М.В. Оспищева [6], проводя в заводских условиях работу по получению высокопрочной сульфитной целлюлозы на аммониевом основании, обнаружили, что механическая прочность на излом целиком зависит от начальной температуры варочной кислоты. Максимальной прочностью обладает целлюлоза, полученная в результате пропитки древесины холодной варочной кислотой.

Мы полагаем, что в настоящее время, когда имеется широкая возможность как в лабораторных, так и заводских условиях применять для варки целлюлозы кислоту высокой крепости, растворимые основания, осуществлять процесс при высоким давлением, имеет смысл вернуться к этому вопросу и еще раз проверить целесообразность замены в варочном режиме стоянки при  $105 - 110^{\circ}\text{C}$  стоянкой при пониженной температуре.

В нашей работе варки целлюлозы осуществлялись в лабораторном автоклаве емкостью 5 л и при рабочем давлении 9 атм и гидромодуле 1 : 5. Для варок применялась еловая технологическая щепка влажностью 38% и варочная кислота на натриевом основании (1%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) крепостью  $8 \pm 0,2\%$  вес.  $\text{SO}_2$ . Для каждого варианта проводились три (или более) параллельные варки. Контрольными считались варки со стоянкой при  $105^\circ\text{C}$ , в опытных варках стоянки осуществлялись при 90, 80, 70 и  $50^\circ\text{C}$ .

Исследовались два вида варок: первый — с низкотемпературными стоянками разной продолжительности при сохранении общего времени пропиточного периода 3 ч 40 мин и второй — с низкотемпературными стоянками равной продолжительности — 1 ч 30 мин с сохранением времени собственно варки. Во всех случаях время собственно варки составляло 6 ч 30 мин. Конечная сдужка осуществлялась в течение 20 мин. Графики варок представлены на рис. 1.

По окончании варок целлюлоза выгружалась в лабораторную сжегу и тщательно промывалась. После подсушивания на воздухе и выдерживания в эксикаторе в целлюлозе определялись следующие показатели: выход из древесины; перманганатная жесткость; содержание непровара лигнина (по Кенигу), пентозанов (бромид-броматным методом), а также гемицеллюлоз в щелоче (методом бумажной хроматографии с использованием рекомендаций М. Д. Иншанова и А. П. Сивковой [7], В. Т. Усачевой и С. А. Сапотницкого [8]). Данные анализа приводятся в табл. 1.

Рис. 1. Графики варок целлюлозы:  
1,а и 1,б—контрольных; 2,а, 3,а, 4,а, 5,а—со стоянками разной продолжительности; 2,б, 3,б, 4,б, 5,б—со стоянками равной продолжительности.

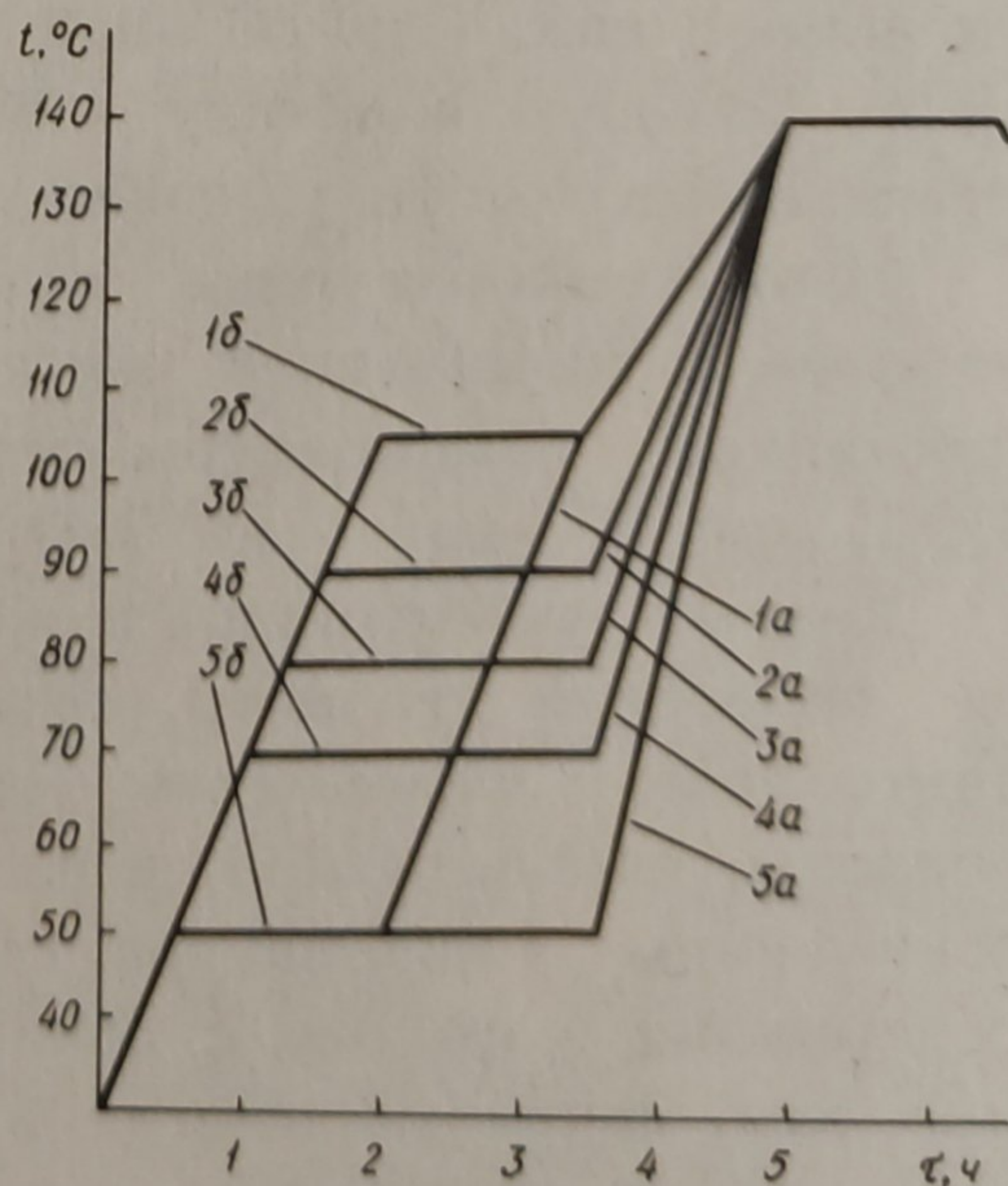


Таблица 1. Влияние низкотемпературных стоянок на выход и качество целлюлозы и содержание гемицеллюлоз в щелоке

Показатели	Температура стоянки, °С				
	105	90	80	70	50
Выход, % от веса а.с.д.	48,6	50,5	53,1	54,8	55,1
Жесткость, п.е.	83,1	91,3	98,0	105,3	122,0
Содержание, % от веса а.с. тех. целлюлозы					
пентозанов	4,8	5,2	6,0	6,6	6,7
лигнина	3,1	4,2	5,3	5,5	6,4
гемицеллюлоз в щелоке манноза	0,68	0,83	1,05	10,0	10,3
глюкозы и галактозы	2,7	4,5	5,2	2,4	2,1
арабинозы	13,1	10,1	8,2	10,8	14,4
ксилозы	5,6	4,6	3,3	7,5	8,1

Из табл. 1 видно, что замена в варочном режиме классической стоянки при 105°С на стоянку при пониженной температуре приводит к повышению выхода технической целлюлозы из древесины. Этот прирост имеет наибольшую величину при температуре 50°С – 6,5% и наименьшую при 90° – 1,9%. Однако низкотемпературные стоянки большой продолжительности снижают скорость делигнификации древесины, которая уменьшается с понижением температуры. Об этом свидетельствуют как показатели жесткости образцов целлюлозы, так и содержание лигнина в них. При 50°-ной стоянке жесткость возрастает на очень большую величину – 68,9 п.е., в то же время при 90°-ной стоянке жесткость ухудшается незначительно – на 8,2 п.е.

Низкотемпературные стоянки способствуют сохранению пентозанов в технической целлюлозе. Их количество возрастает со снижением температуры стоянки (при 50°-ной стоянке на 1,9%, при 90°-ной – на 0,4%).

Данные хроматографического анализа образцов, к сожалению, не позволили уточнить общую картину изменения содержания пентозанов с изменением температуры пропитки. Количество ксилозы, определенное этим методом, непрерывно возрастало с понижением температуры стоянки. Заметно также увеличение содержания в щелоке с понижением температуры стоянки и маннозы. Закономерностей в изменении содержания как арабинозы, так и глюкозы с галактозой замечено не было.

Введение в варочный режим низкотемпературных стоянок одинаковой продолжительности (с сохранением времени собственно варки) оказалось значительно интереснее (табл. 2).

Таблица 2. Влияние низкотемпературных стоянок одинаковой продолжительности на выход, качество целлюлозы и содержание гемицеллюлоз в щелоке

Показатели	Температура стоянки, °С				
	105	90	80	70	50
Выход, % от веса а.с.д.	49,7	49,0	48,1	47,2	46,6
Жесткость, п.е.	65,5	59,8	57,9	56,0	55,7
Содержание, % от веса а.с. тех. целлюлозы лигнина	1,7	1,4	1,3	1,2	1,1
пентозанов	4,6	4,2	4,0	3,8	3,7
гемицеллюлоз в щелоке					
маннозы	0,57	2,2	4,3	4,5	9,9
глюкозы и галактозы	4,1	5,5	5,8	3,4	4,9
арабинозы	14,3	27,9	32,7	26,9	25,0
ксилозы	6,2	15,5	17,7	14,4	11,5

Как видно из табл. 2, замена в варочном режиме стоянки на пропитке при 105° стоянкой при более низкой температуре разной продолжительности с сохранением времени собственно варки, во всех случаях улучшает делегнификацию древесины.

Причем скорость варки тем больше, чем ниже температура первой стоянки. Так, при одинаковой продолжительности варочного процесса 6 ч 30 мин жесткость целлюлозы при классической стоянке составляла 65,5 п.е., а при 50°-ной — 55,7 п.е. При этом со снижением температуры стоянки уменьшается и выход технической целлюлозы из древесины (49,7 — 46,6%), и содержание пентозанов в ней (4,6 — 3,7%). Это подтверждает ускорение варочного процесса в целом. По данным хроматографического анализа, быстрее растворяется как ксилан, так и арабан. Со снижением температуры стоянки возрастает скорость гидролиза и гексозанов: количество маннозы и галактозы с арабинозой в варочном щелоке увеличивается. Приведенные результаты эксперимента подтверждают наше первоначальное предположение о возможности ускорения варочного процесса при осуществлении пропитки в условиях, уменьшающих инактивацию лигнина.

Для ускорения пропитки древесины варочным раствором была проведена серия варок с предварительной вакуумизацией щепы. Это осуществлялось следующим образом: автоклав загружался щепой и закрывался крышкой, сдувочная линия перекрывалась зажимами, а к нижнему штуцеру присоединялся вакуумнасос. Удаление воздуха из автоклава производилось в течение 15 мин, 1 ч и 1 ч 30 мин. По окончании вакуумизации варочная кислота, самопроизвольно засасывалась в автоклав через сдувочный вентиль. Целлюлоза получалась по режиму первой серии, т.е. с сохранением одинаковой продолжительности пропиточного периода.

Первая стоянка осуществлялась при 105 и 70°.

Результаты анализа варок целлюлозы представлены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние вакуумизации на варку целлюлозы

Показатели	Продолжительность вакуумизации, мин							
	0	15	60	90	0	15	60	90
	105°С				70°С			
Выход, % от веса а.с.д.	48,6	47,9	45,4	45,0	51,8	51,3	50,8	50,6
Жесткость, п.е.	40,5	36,1	32,1	31,9	61,6	58,3	53,8	53,2
Содержание, % от веса а.с.д. тех. целлюлозы	1,2	1,1	1,1	1,1	1,6	1,5	1,4	1,4
лигнина								
пентозанов	4,4	4,3	3,7	3,5	5,8	5,6	5,1	5,0
гемицеллюлоз в щелоке								
маннозы	3,8	4,8	6,3	6,6	5,2	5,8	6,6	6,7
глюкозы и галактозы	3,2	3,4	3,9	3,9	2,0	2,3	3,0	3,2
арабинозы	9,8	12,4	17,7	18,9	15,5	18,0	18,5	18,7
ксилозы	6,5	7,8	8,7	8,8	7,0	8,5	9,2	9,4

Данные табл. 3 показывают, что вакуумизация в равной степени способствует ускорению варочного процесса, проведенного как со стоянкой при 105°, так и со стоянкой при 70°. Можно считать достаточной 60-минутную вакуумизацию, так как с последующим увеличением ее продолжительности результаты варки изменяются сравнительно в незначительной степени.

Таким образом, проведенные ранее исследования и выполненная работа указывают на возможность совершенствования

классического режима сульфитной варки целлюлозы, все еще преобладающего на отечественных предприятиях.

Очевидно, к выбору температуры первой стоянки следует относиться самым внимательным образом. При варке целлюлозы для бумаги стоянку на пропитке следует осуществлять при температуре ниже  $105^{\circ}$ . Это позволит повысить общий выход технической целлюлозы из древесины. Подбором соответствующей продолжительности первой стоянки при пониженной температуре можно сократить продолжительность варочного процесса и понизить конечную температуру варки.

#### Л и т е р а т у р а

1. Резников В.М., Сенько И.В., Сухая Т.В. Химия древесины, 2, 67 (1968).
2. Сухая Т.В. Канд. дис. Л., 1970.
3. Непелин Н.Н., Буренин М.А. Отчет кафедры ЦБП ЛТА им. С.М. Кирова №1048, Минск, 1962.
4. Jame G. Das Papier (BRD) 15, N10<sup>a</sup>, 538 (1961).
5. Jame G. Das Papier (BRD) 18, N7, 308 (1964).
6. Цыпкина М.Н., Оспишева М.В. "Бумажная промышленность", №10, 8 (1960).
7. Иншанов М.Д., Сивкова А.П. Научно-техническая информация ЦБТИ, 2(1961).
8. Усачева В.Т., Сапотницкий С.А. Сб. тр. НИИГС, Л., 1962.