

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 серусодержащих 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 рН 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 водораствор-

римых 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  $H_2O_2$  (дигидрофосфат 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 разволокнению 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 щепа.

\*\*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
Сопротивление излому, ч.дв.п.	1000	1400	2600	1600	1500	2200	930	3100
Сопротивление раздиранию, Н	1,1	1,2	1,1	1,2	1,2	1,3	1,1	1,34
Сопротивление продавливанию, 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  $75 \text{ г/м}^2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 2,0%;  $\text{H}_2\text{WO}_4$  – 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):  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 5 кг;  $\text{H}_2\text{WO}_4$  – 0,3;  $\text{SnCl}_2$  – 0,06;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – 0,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 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. Л а т о ш М.В., Р е з н и к о в В.М., А л е к с е е в А.Д. Способ окислительной делигнификации растительного сырья. – Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 1979, № 43, с.107.