

А.Д.Алексеев, канд.хим.наук, И.И.Савина,
Л.В.Макагун, Е.Е.Борисовец (БТИ)

ОПТИМИЗАЦИЯ НАТРОННОЙ ВАРКИ ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ АНТРАХИНОНА

Одной из мер по расширению сырьевой базы целлюлозно-бумажной промышленности является полное и рациональное использование лиственной древесины, доля которой в производстве волокнистых полуфабрикатов непрерывно повышается. При переработке лиственной древесины на полуфабрикаты высокого выхода наилучшие результаты дают щелочные способы варки [1], из которых натронная является наиболее экономичной. Однако по выходу и качеству продукта, скорости процесса последняя уступает сульфатной варке.

Известно, что присутствие в варочном щелоке незначительных количеств антрахинона позволяет не только стабилизировать углеводы к действию щелочи, но и существенно ускорять процесс делигнификации [2]. Антрахинон при этом играет роль редокс-катализатора. Окисляя концевые группы полисахаридов до стабильных альдоновокислотных, он восстанавливается в антрагидрохинон. Последний восстанавливает звенья лигнина, способствуя его фрагментации и растворению, а сам вновь превращается в устойчивый в условиях щелочной варки антрахинон.

Нами был проведен поиск оптимальных условий натронной варки лиственной древесины при катализе антрахиноном. Сырьем для варки целлюлозы служила березовая щепа размером 30 x 30 x 3 мм. В автоклав из нержавеющей стали (объем 2 л) помещали 150 г щепы (в расчете на абсолютно сухую), заливали до модуля 1:5 варочным раствором, содержащим гидроксид натрия и антрахинон, и в течение 35-40 мин повышали температуру до 155-165°C. Варку продолжали 1,5 ч при заданной температуре, затем сливали черный щелок, промывали и сортировали целлюлозу. После сушки определяли выход целлюлозы и непровара, а также прочностные характеристики целлюлозы.

Оптимизацию условий натронной варки березовой древесины с антрахиноном осуществляли методом математического планирования эксперимента. В частности, был использован регулярный комбинаторный план второго порядка. Поскольку способ варки целлюлозы должен не только отвечать современным требованиям по охране окружающей среды, но и быть экономически обоснованным, целью оптимизации явилось получение целлюлозы с

максимальным выходом в заданных пределах изменения физико-механических характеристик.

Серия пробных варок и сведения из литературы [2] позволили выбрать уровень и шаг варьируемых параметров, которые представлены в табл. 1.

В соответствии с матрицей планирования, максимально приближенной к полному четырехфакторному эксперименту, выполнено 17 варок, для каждой из которых определены выход целлюлозы, ее жесткость и прочностные характеристики (табл. 2). По стандартной программе для ЭВМ "Мир-2", задаваясь степенью аппроксимации [2], рассчитаны коэффициенты уравнений и по каждому из контролируемых параметров получены статистические модели вида:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^I b_i X_i + \sum_{i=1}^I b_i X_i^2$$

Расчетные значения критерия Фишера для полученных уравнений оказались значительно ниже табличных, что позволяет считать выбранные модели адекватными реальному процессу.

По статистическим моделям определены условия, позволяющие получать целлюлозу с максимальным выходом при следующих ограничениях ее качества: содержание непровара - 1-5%; жесткость - 88-113 п. ед.; разрывная длина - 6,8-11 км. Максимальный выход целлюлозы такого качества достигается при варке березовой щепы щелоком, содержащим 4,5% гидроксида натрия и 0,01% антрахинона, в течение 1,5 ч при 160°C.

Для экономии реагента представляет интерес увеличить время варки, выйдя, таким образом, за пределы заранее заданных оптимальных условий по времени. С этой целью проведена серия натронных варок березовой щепы как в найденном оптимуме, так и вблизи оптимальных условий (табл. 3). При варке древесины в найденных условиях (варка № 1) с выходом 54,3% получается целлюлоза, имеющая жесткость 92 п. ед., сопротивление из-

Табл. 1. Уровни варьируемых параметров

Уровни	Температура, °C	Концентрация щелочи в растворе, %	Концентрация антрахинона, % от а. с. д.	Время, мин
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
Верхний (+1)	165	4,5	0,1	100
Средний (0)	160	4,0	0,05	90
Нижний (-1)	155	3,5	0	80

Табл. 2. Результаты опытных варок целлюлозы *

Варьируемые параметры варок				Выходные параметры					
				выход, %		жесткость целлюлозы, п. ед. (Y_3)	физико-механические характеристики		
				целлюлоза, % (Y_1)	непродовар, % (Y_2)		разрывная длина, км	сопротивление раздиранию $H \cdot 10^{-2}$, гс	сопротивление продавливанию, МПа
X_1	X_2	X_3	X_4						
-1	-1	-1	-1	11,9	67,7	142	8,5	86	3,52
+1	-1	-1	+1	23,6	46,4	136	7,6	84	3,33
-1	+1	-1	+1	32,9	32,0	136	7,9	82	3,68
+1	+1	-1	-1	25,1	59,5	130	6,4	82	3,28
-1	-1	+1	+1	23,8	40,7	130	8,5	81	3,30
+1	-1	+1	-1	23,8	40,7	130	9,0	81	3,28
-1	+1	+1	-1	49,1	18,5	101	8,9	81	2,72
+1	+1	+1	+1	50,5	1,0	88	6,8	85	3,25
-1	0	0	0	39,9	23,8	113	8,3	84	3,35
+1	0	0	0	44,4	14,4	101	7,1	86	4,12
0	-1	0	0	28,4	36,9	101	9,5	72	4,37
0	+1	0	0	52,2	4,1	92	8,9	76	3,80
0	0	-1	0	18,7	53,9	136	7,0	78	3,64
0	0	+1	0	33,1	18,6	109	9,8	78	4,15
0	0	0	-1	30,2	22,7	113	8,9	86	4,12
0	0	0	+1	33,9	10,5	109	11,3	78	3,82
0	0	0	0	30,9	17,8	96	12,1	78	4,17

* Прочностные характеристики целлюлозы измерены на отливках массой $0,075 \text{ кг/м}^2$.

гибу - 1200 двойных перегибов, разрывную длину - 9,4 км. Увеличение времени варки до 2 ч при постоянстве других параметров снижает выход целлюлозы и повышает ее качество (варка № 2). Однако при продолжительности варки 2,5 ч резко понижаются как выход целлюлозы, так и ее прочностные характеристики (варка № 4). Снижение расхода щелочи на варку до $15,4\% \text{ Na}_2\text{O}$ от а. с. древесины не приводит к полной делигнификации - выход целлюлозы низок (37,8%), а непровара - высок (17,9%). Выход целлюлозы значительно возрастает при увеличении продолжительности варки до 2-2,5 ч (варки № 6, 8), а ее качество приближается или даже превосходит верхний предел ограничения.

Табл. 3. Результаты натронной варки березовой древесины вблизи оптимума*

Но- мер вар- ки	Условия варки			Выход целлюлозы, %		Жест- кость целлю- лозы, п. ед.	Раз- рыв- ная дли- на, км	Двой- ные пере- гибы
	вре- мя, ч	расход, % от а. с. древесины		общий	в том числе непровара			
		Na ₂ O	антра- хинона					
1	1,5	16,9	0,05	57,2	2,9	92	9,4	1200
2	2,0	"-	"-	54,0	0,9	83	10,0	1200
3	2,0	"-	0,00	64,5	6,9	96	9,6	1000
4	2,5	"-	0,05	47,0	0,0	51	5,2	800
5	1,5	15,4	0,05	55,7	17,9	96	12,5	1000
6	2,0	"-	"-	57,2	2,3	93	12,0	1800
7	2,0	"-	0,00	58,0	12,6	101	11,5	800
8	2,5	"-	0,05	57,4	1,6	88	12,0	1800

* Гидро модуль 1 : 5; температура - 160°C.

Таким образом, с учетом требований экономики оптимальными следует считать условия варки березовой древесины опыта № 8 (расход Na₂O - 15,4% от а. с. древесины; антрахинона - 0,05%; время - 2,5 ч; температура - 160°C). Полученная в этих условиях целлюлоза (выход 57,4%) имеет следующие характеристики: содержание непровара - 1,6%; разрывная длина - 12 км; число двойных перегибов - 1800; жесткость - 88 п. ед.; содержание α-целлюлозы - 89%. Антрахинон, как это видно при сравнении результатов варок № 2, 3, 6 и 7, способствует более глубокой делигнификации древесины и получению целлюлозы с лучшими прочностными показателями.

Л и т е р а т у р а

1. Орехов В.В. Использование лиственной древесины в ЦБП и исследования ЦНИИБа в этой области. - Тез. докл. Всесоюз. НТК "Совершенствование технологии переработки лиственной древесины на предприятиях ЦБП", 1979. - 72 с. 2. Применение антрахинона и родственных соединений в качестве добавок при щелочной делигнификации древесины / Р.Н.Ковалевская, Ю.А.Бойко, М.А.Иванов, В.М.Крюков. - Химия древесины, 1981, № 2, с. 7.