

630^x
3-61

АКАДЕМИИ НАУК ЛАТВИИ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ

На правах рукописи

ЗИЛЬБЕРГЛЕЙТ МАРК АРОНОВИЧ

УДК 634.08.61.16:547.292

ХИМИИ И ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ
ДРЕВЕСИНЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

05.21.03 - Технология и оборудование химической
переработки древесины; химия древесины

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Рига 1990

Работа выполнена на кафедре органической химии Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова.

Официальные оппоненты: чл.-кор. Латв АН, профессор
ГРОМОВ В.С.,
доктор технических наук,
профессор БУТКО Ю.Г.,
доктор химических наук,
профессор ЧУПКА Э.И.

Ведущая организация - Архангельский лесотехнический институт им. В.В.Куйбышева.

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 1990 г.
в ____ часов на заседании специализированного совета
Д 010.09.01 в Институте химии древесины Латвийской Академии наук, г.Рига, 226006, ул.Академияс, 27, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1990 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

Г.М.ТЕЛЫШЕВА

Актуальность темы. В последние два десятилетия проблемы загрязнения окружающей среды для стран, имеющих развитую целлюлозно-бумажную промышленность, стали настолько острыми, что возникла необходимость резко интенсифицировать научные разработки в этой области.

Решение проблемы экологически чистого производства целлюлозы возможно двумя путями: созданием систем очистных сооружений, обеспечивающих минимальное загрязнение окружающей среды, и созданием принципиально новых, экологически чистых технологий.

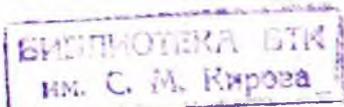
Опыт создания совершенных очистных сооружений свидетельствует о неперспективности этого направления. Во-первых, до сих пор не удалось разработать эффективные системы очистки, обеспечивающие необходимую чистоту сточных вод и, в особенности, воздушного бассейна, а, во-вторых, на это потребуются огромные капитальные вложения.

Из вышесказанного следует, что создание условий для неантагонистического существования целлюлозного производства и окружающей среды следует искать на путях разработки принципиально новых технологий.

В этом направлении наметилось два решения: окислительные способы делигнификации древесины и, так называемые, органосольвентные процессы. Оба подхода имеют свои достоинства и недостатки, но в принципе позволяют кардинально решать проблему создания экологически чистых технологий.

Органосольвентная технология помимо экологической чистоты и относительно низких капиталовложений, обеспечивает более полное использование компонентов древесины, предусматривает замкнутый цикл реагента и благодаря своей простоте позволит сделать рентабельными предприятия малой и средней мощности. При успешной ее реализации народнохозяйственный эффект будет огромен. Это один из реальных путей коренного пересмотра технической политики в отрасли, позволяющий решить ряд фундаментальных проблем, а именно, создание экологически чистого, безотходного производства целлюлозы, сохранение лесного фонда Европейской части СССР, приближение производства целлюлозы к местам потребления, а это значит – сокращение масштабов перевозки древесины, что для нашей страны имеет чрезвычайное значение.

В настоящем исследовании, ориентированном в основном на



органосольвентную (ОС) технологию, показано, что варочный реагент на основе уксусной кислоты позволяет наряду с "чистым" вариантом ОС-технологии реализовать и ее окислительный аналог.

Анализ имеющихся данных свидетельствует о том, что исследования, имеющие цель создать научные основы органосольвентной технологии, в том числе и уксуснокислой, до сих пор не проводились.

Цель и задачи исследования. Целью работы является создание научных основ нового химического процесса получения целлюлозы путем обработки древесины водными растворами уксусной кислоты.

Основные задачи исследования включают в себя: изучение закономерностей превращения компонентов древесины в условиях уксуснокислой варки, оценку физических и химических изменений лигнина и углеводов в процессе варки, разработку новых методологических подходов для оценки кинетики делигнификации, исследование состава, физических, физико-химических, химических и потребительских свойств побочных продуктов варки, моделирование и оптимизацию процесса варки в лабораторных условиях, разработку подхода для сравнения технологических альтернатив для уксуснокислой и других органосольвентных варок, разработку способов утилизации и регенерации продуктов деструкции древесины, обеспечивающих защиту среды обитания, проверку в условиях опытного производства технологии получения целлюлозы по уксуснокислому способу.

Научная новизна и практическая значимость работы.

1. Создано новое научное направление по получению целлюлозы по органосольвентной технологии.
2. Разработан ряд способов получения целлюлозы с использованием водных растворов уксусной кислоты.
3. На основании впервые проведенных систематических исследований делигнификации древесины водными растворами уксусной и надуксусной кислот установлено влияние основных параметров варки на основные показатели процесса. Исследовано поведение математических моделей варки и осуществлена их оптимизация.
4. Изучены основные химические и кинетические закономерности превращений лигнина и полисахаридов в условиях уксуснокислой варки. Созданы новые принципы для кинетической оцен-

ки превращений лигнина в химических реакциях.

5. Исследован состав, физические, физико-химические, химические и потребительские свойства побочных продуктов уксуснокислой делигнификации.

6. Разработан новый способ утилизации водорастворимых продуктов деструкции углеводов и лигнина, обеспечивающий защиту водоемов от кислородопотребляющих соединений.

7. Созданы и в условиях опытного производства реализованы жидко- и парогазофазная технологии получения целлюлозы.

Публикация работы. Основные результаты работы изложены в 39 публикациях, в т.ч. 11 авторских свидетельствах.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка литературы из 364 наименований. Материал изложен на 400 страницах, включая 85 таблиц и 84 рисунка.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на Всесоюзных конференциях: "Научно-технический прогресс в лесной и д/о промышленности" (г. Киев, 1989), "Пути повышения эффективности целлюлозно-бумажной промышленности" (г. Коряжма, 1988), "Внедрение безотходных и малоотходных технологий - путь к решению экологических проблем" (г. Гродно, 1988), "Основные направления и координация работ в области химии древесины и целлюлозы до 2000 года" (г. Ленинград, 1988), на Республиканской межвузовской конференции (г. Минск, 1979), "Перспективы использования лигнина в народном хозяйстве" (г. Братск, 1980), "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий" (г. Новосибирск, 1980), "Совершенствование технологии переработки лиственной древесины на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности" (пос. Коряжма Архангельской обл., 1979), "Теоретические проблемы новых методов делигнификации древесины" (г. Братск, 1985), 7-ой Всесоюзной конференции по химии и использованию лигнина (г. Рига, 1987); на секции НТС Минлесбумдревпрома (п. Коряжма, 1987), секции НТО Минлеспрома (г. Цорупинск, 1989), 12- и 14-м Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, 5-м международном симпозиуме TAPPI по химии древесины и целлюлозы (США, Сев. Каролина, 1989), семинаре "Физико-химические основы целлюлозно-бумажных производств" (г. Ленинград, 1990).

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Новое научное направление в химической технологии получения целлюлозы – делигнификация древесины водными растворами уксусной и надуксусной кислот.

2. Результаты химических, физико-химических, физических, физико-механических исследований древесины, целлюлозы, лигнина лигноуглеводного комплекса, холоцеллюлозы, ксилана, моносахаридов на отдельных стадиях получения целлюлозы по уксуснокислому способу.

3. Разработка новых принципов кинетической оценки превращений лигнина в химических реакциях.

4. Технологические решения по получению целлюлозы по уксуснокислому способу.

Содержание экспериментальной части работы изложено ниже.

1. Выбор и обоснование направления исследования

Первые работы по делигнификации древесины органическими растворителями были связаны с попытками выделить малоизмененный лигнин. Органорастворимые препараты лигнина сыграли значительную роль в установлении его строения. Целлюлоза в этих работах рассматривалась как побочный продукт и обычно не исследовалась.

В настоящее время работы по получению целлюлозы варкой с органическими растворителями дошли до опытно-промышленной реализации. В ряде передовых экономически развитых стран (США, Канада, ФРГ, Швеция, Финляндия) построены опытные установки, а в Канаде объявлено о предполагаемом пуске в 1989 году первого в мире завода по получению целлюлозы по органосольвентной технологии.

Несмотря на то, что количество публикаций, касающихся ряда сторон ОС технологий, приближается к 200, до сих пор отсутствуют попытки дать обоснование необходимости использования того или иного растворителя, число которых уже достигает двадцати. Поэтому в работе сформулированы критерии, которым на наш взгляд должен отвечать органический варочный реагент:

1. Наличие крупномасштабного промышленного производства органического соединения, которое предлагается использовать для варки. Способы его регенерации должны быть хорошо отработаны в химической промышленности.

2. Стоимость органического реагента должна быть прием-

лемой с точки зрения его потерь в процессе варки, промывки целлюлозы и регенерации.

3. Температура кипения органического реагента должна быть такой, чтобы, с одной стороны, максимально снизить его потери вследствие летучести, а, с другой, не столь высокой, чтобы обеспечить возможность его наиболее технологической регенерации.

4. Органический растворитель должен быть по-возможности не ядовит, не токсичен, не взрыво- и пожароопасен. Он должен быть подобран таким образом, чтобы существовала возможность его биохимической утилизации с возможно меньшим потреблением кислорода. Отношение БПК к ХПК в % должно быть более 50.

5. Желательно, чтобы потери варочного реагента возможно было бы возместить из побочных продуктов варки, либо из отходов древесины, сопутствующих целлюлозно-бумажному производству.

6. Коррозионная активность варочного реагента в условиях варки не должна превышать общепринятых норм скорости коррозии.

7. Органический растворитель должен обладать высокой селективностью по отношению к лигнину и низкой — к углеводам.

8. Удельная теплота парообразования варочного реагента должна быть как можно меньше, что весьма важно для его экономной регенерации.

В табл. 1 и 2 приведены данные, которые позволяют дать оценку растворителям, предлагавшимся в качестве варочных реагентов. Анализ этих данных позволяет отобрать в качестве перспективных реагентов этанол, метанол, ацетон, уксусную кислоту, бутанол и этилцеллозольв.

Ряд весьма ценных свойств имеет бутанол. Так, обладая низкой растворимостью в воде, он может быть чрезвычайно легко регенерирован из варочного щелока после его расслоения. Однако цена бутанола в настоящее время чрезмерно высока. По этой же причине следует отказаться и от этилцеллозольва, который характеризуется исключительно высокой растворяющей способностью по отношению к лигнину. Метанол, этанол, ацетон обладают высокой упругостью паров и поэтому их применение требует создания котлов, выдерживающих давление более 1,5 МПа.

Уксусная кислота (УК) является многоатомным и относительно дешевым продуктом основного органического синтеза и

Таблица I
Органические растворители, используемые для делигнификации древесины

Растворитель	Наличие много- тонна- ного пр-ва	Теплота испаре- ния, кДж/м ³	Параметр раствор- имости, (МДж/м ³)	Стои- мость, руб.	ВПК ХПК 100 %	Темпера- тура ки- пения, °C	ПДК	
							воздуха, перед био- (р.з.) логичес- кой очист- кой, мг/м ³	водо- MOB, мг/л
ДМСО	-	41,3	26,4	8000	-	189 разл.	-	-
ДМФА	+	42,6	24,8	850	6,5	153 разл.	10	не разрушается
Диоксан	-	36,3	20,4	1950	0	101	10	не разрушается
Метанол	+	35,2	29,1	250	65,1	65	5	950
Этанол	+	38,7	26,4	380	87,5	78	1000	700
Бутанол	+	43,0	22,8	650	55	142	10	600
Фенол	+	45,1	22,8	340	46,2	181	5	1000
Уксусная кислота	+	23,6	25,2	264	80,5	118	5	500
Этиленгликоль	+	54,4	33,2	440	84	197	0,1	700
Формальдегид	+	23,0	-	90	67,3	-19,5	0,5	5
ТМС	+	46,4	21,8	-	-	178	-	0,5
Муравьиная кислота	+	21,9	23,1	440	78,8	101	9	0,5
Крезолы	-	47,2	22,7	-	55-71	191-202	22	по ВПК 4·10 ⁻³
Глицерин	+	61,0	43,8	615	70,0	290	-	10
Цетон	+	29,1	19,9	280	77,4	56	200	600
Этилцеллозоль	+	43,7	24,1	650	80,6	135	750	2,2

Таблица 2

Растворители, рекомендуемые в качестве среды для некоторых химических реакций

Растворитель	Реакции								
	SN1	SN2	галогенирование	нитрование	сульфирование	озонирование	эпоксидирование	гидрирование	окисление
Ацетон	-	+	-	-	-	-	+	-	-
Вода	+	-	-	-	-	-	-	+	+
ДМСО	-	+	-	-	-	-	-	-	-
ДМФА	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Диоксан	-	-	-	-	+	+	+	+	+
Метанол	+	-	-	-	-	-	-	+	-
Уксусная к-та	+	-	+	+	+	+	+	-	+
Этанол	+	-	-	-	-	-	-	+	-
Этилацетат	-	-	-	-	+	+	-	+	-

лесохимии. Способы ее регенерации и приемы работы с ней хорошо разработаны в промышленности. Требования к чистоте уксусной кислоты при использовании ее в качестве варочного реагента минимальны, т.к. содержащиеся в ней примеси не оказывают влияния на варку, а некоторые из них, такие, например, как муравьиная кислота, даже желательны. Теплота испарения УК приблизительно в 5 раз ниже, чем воды, что позволяет значительно удешевить ее регенерацию. Отношение ВПК/ХПК (%) для УК составляет 80,5 %, что обеспечивает реализацию биохимической технологии очистки. Уксусная кислота, являясь хорошим растворителем для лигнина ($\sigma = 12,6$), одновременно, благодаря своему кислому характеру, способна разрывать эфирные связи в лигнине и лигнисульфидном комплексе. Она может быть использована и в окислительных варках (совместно с кислородом либо перекисью водорода). Источником образования уксусной кислоты при варке являются ацетильные группы в гемицеллюлозах. В наших экспериментах было показано, что при варке лиственной древесины на 1 т целлюлозы можно получить 100-140 кг уксусной кислоты. Кроме того, следует отметить, что если рассматривать процесс переработки древесного сырья как единое целое, то подготовка балансов и щепы сопровождается накоплением отходов, которые могут служить источником ценных лесохимических продуктов, в том числе и уксусной кислоты.

2. Химия процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты

Ключевым вопросом любого процесса делигнификации в т.ч. и органосольвентного, является оценка реакционной способности лигнина в ходе варки. Известно, что в кислой среде деструкция лигнина сопровождается элиминированием метилольных групп с образованием формальдегида, а также расщеплением эфирных связей с переходом в раствор его низкомолекулярных фрагментов. Продукты деструкции пентозанов и гексозанов при кислотной обработке превращаются в фурфурол и оксиметилфурфурол. Схемы, объясняющие изменение реакционной способности лигнина можно разбить на две неоднородные группы. В первую входят те, в основу которых положены реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре ФПЕ: Эрдтман, Энквист, Тищенко (фенол-альдегидная конденсация), Гирер, Резников (карбоний-ионная конденсация с участием спиртовых, альдегидных и конифериловых структур), Никитин (конденсация с участием фурфурола), Лундквист, Одинцов, Карливан (конденсация с участием формальдегида). Вторая – концепция Чупки, которая базируется на представлениях о конденсации лигнина как процессе рекомбинации феноксильных и пероксидных радикалов.

Ввиду того, что процесс уксуснокислой делигнификации древесины протекает в кислой среде при температуре 130–175 °С и сопровождается накоплением в варочном растворе фурфурола, оксиметилфурфурола, формальдегида, низкомолекулярных фрагментов лигнина, нами была предпринята попытка оценить вероятность их участия в реакциях инактивации лигнина в условиях уксуснокислой делигнификации. Кроме того, мы пытались проверить и оценить возможность протекания конденсации по карбоний-ионному и радикальному механизмам.

Было установлено, что уже водный предгидролиз ели приводит к понижению реакционной способности лигнина, в результате чего содержание остаточного лигнина в древесном остатке увеличивается вдвое, степень делигнификации падает на 10 %. Аналогичная обработка осины приводит к снижению содержания остаточного лигнина, росту степени делигнификации примерно на 14 % и возрастающим потерям углеводов на 9 %. Очевидно, что в случае лиственной древесины скорость процесса деструкции выше скорости инактивации лигнина. Предварительная обработка ели и осины водным раствором серной кислоты приводит к более

резкому снижению реакционной способности лигнина. Варка еловой древесины при определенных концентрациях формальдегида и фурфурола приводит к замедлению процесса делигнификации. В случае осиновой древесины эффект инактивации лигнина выражен в меньшей степени. Стоит также обратить внимание на результаты эксперимента по пропарке древесины в присутствии формальдегида. В этом случае также наблюдается дополнительная инактивация лигнина.

Поскольку количество фурфурола и формальдегида, образующихся в условиях варочного процесса, не превышает значений, при которых наблюдается снижение реакционной способности лигнина, можно считать, что они практически не оказывают влияние на инактивацию лигнина.

Согласно карбоний-ионной теории конденсации этот процесс включает в себя стадию электрофильного замещения в ароматическом ядре ФПЕ. С целью проверки этого предположения нами проведены варки древесины ели и осины в присутствии трех добавок: резорцина, монометилового эфира резорцина и метакрезола. Согласно общепринятой концепции, эти соединения в реакциях электрофильного замещения проявляют разную активность, т.к. электронодонорные свойства функциональных групп снижаются в ряду: $\text{OH} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3$. Кроме того известно, что присутствие двух заместителей I-го рода в мета-положении приводит к так называемому согласованному эффекту, который находит выражение в резком увеличении скорости реакции замещения. Следовательно, наибольшую реакционную способность в реакции конденсации между бензильным карбоний-катионом и фенолами должны проявлять резорцин и его производные. При этом в макромолекуле лигнина, конденсирующегося с резорцином и его производными, накапливаются углерод-углеродные связи, вследствие чего процесс делигнификации замедляется. Теоретически можно также ожидать, что при определенных концентрациях фенола продукты его взаимодействия с лигнином будут препятствовать его дальнейшей конденсации.

Изложенные закономерности полностью подтверждаются экспериментальными данными, из которых следует, что резорцин и его производные замедляют, а фенол повышает реакционную способность лигнина. Этот эффект наиболее заметен при варках хвойной древесины. Аналогичные закономерности получены нами и при пропарке древесины в присутствии фенола.

Для проверки возможности протекания реакции конденсации по радикально-цепному (перекисному) механизму нами были проведены варки с добавками таких эффективных восстановителей как FeSO_4 , лимонная кислота, KJ , NaNO_2 , атомарный водород в момент выделения. Оказалось, что при использовании некоторых из этих реагентов наблюдается значительное снижение конденсационных процессов. При этом наиболее эффективным оказалось применение растворов KJ . Добавки этого соединения в количестве 1–2 % от массы древесины ели позволили получить целлюлозы с содержанием лигнина в 2–3 раза меньшим, чем в контрольном опыте.

На основании изложенного выше, можно констатировать, что процессы конденсации лигнина вероятно протекают как по карбоний-ионному, так и радикально-цепному (перекисному) механизму.

Ввиду того, что в варочном щелоке накапливаются продукты различной природы, важно проследить их суммарное влияние на ход процесса. Причем такое исследование являлось необходимым прежде всего с технологической точки зрения, так как необходимо было оценить возможность многократного использования щелока. Как следует из опытных данных, при 4-х кратном использовании варочного реагента с нарастающим количеством продуктов деструкции древесины, выход, содержание остаточного лигнина, степень делигнификации и степень удаления углеводов практически не изменялись. Таким образом, можно утверждать, что продукты деструкции древесины в ходе уксуснокислой делигнификации не оказывают влияния на реакционную способность лигнина.

Ввиду отсутствия систематических данных о превращениях макромолекулы лигнина в условиях органосольвентных варок, нами выполнен ряд исследований с целью получения информации о характере превращений его макромолекул в процессе уксуснокислой делигнификации древесины сосны и осины.

Для оценки превращений лигнина в ходе варочного процесса наряду с такими традиционными методами исследования как функциональный анализ, ММР, НБО, ЭПР-спектроскопия, анализ отношения С/Н был использован и метод равновесного набухания, являющийся одним из классических способов изучения сшитых полимеров. При этом было установлено, что по ходу варки в раствор переходят фрагменты лигнина с непрерывно возроста-

ющей молекулярной массой. В то же время при повторной варке в щелоче молекулярная масса лигнина уменьшается. Результаты НБО убедительно свидетельствуют о том, что в раствор переходят уже сильно сшитые частицы микрогеля, поскольку как при делигнификации лиственной так и хвойной древесины выход альдегидов по сравнению с ЛМР уменьшился в 2-3 раза. Выводы, сделанные на основании данных НБО, подтверждаются и изменением растворимости в бутаноле препаратов УКЛ. Представляется очевидным, что существует корреляция между числом неспаренных спинов и результатами НБО.

Если сравнить степень сшивки ЛМР и динамику изменения степени сшивки УКЛ, то основная часть гипотезы Яна, включающая в себя стадию деструкции геля с образованием золя, повторную конденсацию золя и последующий гидролиз промежуточных продуктов, выглядит весьма правдоподобно. Согласно нашим данным, лигнин в первый час варки претерпевает интенсивную деструкцию, приводящую к уменьшению числа поперечных связей по сравнению с ЛМР в 2,5-4 раза. Только после второго часа варки за счет процессов конденсации молекулярная масса активных цепей УКЛ достигает величин, сравнимых с ЛМР. Следует отметить, что в описанном выше эксперименте узлы полимерной сетки для ЛМР и УКЛ имеют различную природу. Если для первого они, скорее всего, обусловлены эфирными связями, то для второго - углерод-углеродными. Ниже будет показано, что полученные результаты по сшивке лигнина хорошо согласуются с нашей концепцией по кинетике делигнификации.

С учетом сказанного ранее можно предположить, что конденсационные превращения макромолекул лигнина в растворе носят в основном внутримолекулярный характер, в то время как в твердой фазе протекают межмолекулярные процессы уплотнения.

Изменение функционального состава лигнина при искусственной варке показало, что по сравнению с соответствующими препаратами ЛМР, в препаратах УКЛ, полученных в течение 1-го и 2-го часов варки, несколько снизилось содержание метоксильных групп, одновременно резко возросло содержание фенольных гидроксидов (примерно в 1,5-2 раза). Это говорит о том, что, с одной стороны, идут реакции деметилирования с образованием пирокатехиновых группировок, а с другой - реакции деструкции алкил-арилэфирных связей. Снижение содержания алифатических гидроксидов у лигнина осины примерно на 1/3 а у лигнина со-

сны почти в 2 раза, возможно, свидетельствует об энергично идущих реакциях элиминирования. Содержание карбонильных групп также несколько уменьшается. Вероятно, это связано с их участием в реакциях шивки. Все препараты лигнина содержат 4-5 % карбоксильных групп.

Изменение функционального состава при повторной варке препаратов лигнина приводит только к уменьшению содержания алифатических гидроксидов и карбоксильных групп. Следовательно, при варке в жидкой фазе происходит дополнительная дегидратация лигнина и идут реакции декарбосилирования.

При обработке древесины системой "уксусная кислота - перекись водорода" наряду с реакциями гидролитической деструкции и сопутствующими им реакциями инактивации значительный вклад в делигнификацию вносят реакции Байера-Виллигера и Прилежаева. Установлено, что перекись водорода, присутствующая в равновесной смеси (H_2O_2 , CH_3CO_3H , CH_3CO_2H , H_2O), является слабым окислителем, ее эффект заметен лишь при концентрации выше 18 %. В то же время существует прямая связь между содержанием перекиси водорода и количеством кислоторастворимого лигнина.

Исследование превращения углеводной части древесины при ее обработке водными растворами уксусной кислоты показало, что устойчивость моносахаридов в растворах уксусной кислоты противоположна их устойчивости в воде. Исследование химического состава продуктов уплотнения фурфурола и оксиметилфурфурола позволило сделать предположение о механизме их уплотнения. Установлено, что переход полисахаридов в варочный щелок при обработке древесины системой "уксусная кислота - перекись водорода" происходит в виде лигноуглеводного комплекса.

Процесс уксусноокислой и уксусно-перекисной делигнификации интенсифицируется при катализе минеральной (серной) кислотой. Увеличение расхода серной кислоты до 4 % от массы древесины приводит как к повышению степени удаления лигнина, так и падению селективности процесса. Оптимальным может считаться расход кислоты 1 % от массы а.с. древесины. Хвойная древесина в ходе кислотного катализа инактивируется в значительной степени, чем лиственная. Серная кислота является также катализатором уксусно-перекисной делигнификации. С одной стороны, она катализирует процесс образования надкислоты, с другой - стабилизирует перекисные соединения. Крс.е то-

то, как уже выше было сказано, серная кислота катализирует собственно органосольвентную варку.

Одним из важных моментов теории ОС делигнификации является растворимость деструктурированных фрагментов лигнина в варочном щелоке. Показано, что растворимость лигнина в наибольшей степени коррелирует с полярной составляющей параметра растворимости ($\Gamma = 0,774$), затем следует взаимодействие, обусловленное водородными связями ($\Gamma = 0,587$). Изучение корреляций между растворимостью лигнина и рядом эмпирических и полуэмпирических параметров растворимости показало, что наилучшим из них является т.н. обобщенный момент $-M/\sum V_i$ ($\Gamma = 0,838$).

3. Кинетика процесса

Анализ ряда моделей кинетики (уравнения формальной кинетики, топохимические модели, полихронная кинетика), а также традиционных кинетических схем (Ив. Резников) показал, что для корректного описания кинетики делигнификации следует учитывать по крайней мере три особенности: деструкция лигнина как высокомолекулярного субстрата, протекание реакций, приводящих к изменению (обычно падению) реакционной способности лигнина, и, наконец, неоднородность лигнина. Причем, на особенности деструкции лигнина как высокомолекулярного вещества накладываются факторы, связанные с наличием сетки связей в субстрате. Для решения сформулированных выше особенностей были приняты следующие предположения: растворение лигнина при его деградации происходит либо при условии образования X-мера, способного перейти в раствор, либо при накоплении им каких-либо изменений в структуре, способствующих его растворению. Ниже приведены уравнения кинетики в дифференциальной и интегральной форме, отвечающие сформулированным выше требованиям.

Критическое уравнение образования X-мера:

дифференциальная форма $\frac{dX}{dt} = -K_n X^{n+1} (1-\alpha)$,

где α - вероятность сохранения связи.

Интегральная

форма $C = 1 - K' \left[1 + (X-1)e^{-K_n X^n} - X e^{-K_n (X-1)} \right]$,

Уравнение непрерывных изменений:

$$\Lambda \xrightarrow{K} \Lambda_1 \xrightarrow{K} \dots \xrightarrow{K} \Lambda_n$$

$$\frac{d[\Lambda]}{dt} = -K[\Lambda]$$

$$\frac{d[\Lambda_1]}{dt} = K[\Lambda] - K[\Lambda_1]$$

.....

$$\frac{d[\Lambda_n]}{dt} = K[\Lambda_{n-1}]$$

$$C = 1 - e^{-Kt} \left(1 + Kt + \frac{K^2 t^2}{2!} + \dots + \frac{K^n t^n}{n!} \right).$$

Особенности кинетики, связанные с неоднородностью и инактивацией нашли свое решение в ряде эмпирических формул с переменной (убывающей) константой скорости реакции.

Ввиду того, что выше приведенные особенности кинетики делигнификации усложняют расчет и не полностью учитывают особенности реального процесса, нами была рассмотрена еще одна модель, в основу которой было положено: делигнификацию следует рассматривать как неделимый процесс фрагментации и растворения лигнина, при этом растворение лигнина происходит как реакция первого порядка по субстрату, а константа скорости процесса растворения является функцией, которая обратно пропорциональна средней степени полимеризации полимера. При этом степень полимеризации субстрата изменяется во времени с учетом соотношения реакций деструкции и фрагментации. Результаты решения системы дифференциальных уравнений, моделирующих распад и образование связей в лигнине, достаточно универсальны, и позволили объяснить ряд явлений, связанных с изменением молекулярной массы лигнина в ходе любого процесса гидrolитической деструкции древесины.

Обсчет экспериментальных данных для уксуснокислой делигнификации в координатах брутто-константа скорости процесса - время показал, что если константа скорости на первой стадии процесса быстро возрастает (уменьшение СП при гидролизе), то далее ее значение уменьшается (конденсация). Как и следовало ожидать, наибольшее снижение константы скорости процесса характерно для древесины хвойных пород. Для лиственных пород эта тенденция выражена в меньшей степени. Важно обратить внимание на то, что время, в течение которого происходит увеличение константы скорости процесса, занимает незначительный вес в общем времени варки.

Непрерывное изменение константы скорости процесса вызвало необходимость разработки нового подхода и к определению энергии активации процесса. Реализация этого алгоритма расчета приведена в табл.3 (гипотеза Г-2).

Таблица 3

Энергия активации процессов делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты (кДж/моль)

Гипотезы	Степень делигнификации, %	Порода древесины	
		сосна	береза
Г-1	60-95	125	116
Г-2	60	145	-
	70	166	-
	75	-	83
	80	200	-
	85	-	100
	90	260	-
	95	-	120

Результаты расчета свидетельствуют о том, что по мере увеличения степени делигнификации растет энергия активации процесса, причем, для хвойной древесины это явление имеет ярко выраженный характер.

4. Целлюлозы уксуснокислого способа варки.

Исследование химического состава уксуснокислых и уксусно-перекисных целлюлоз показало их принципиальное различие. Если первые характеризуются относительно высоким содержанием α -целлюлозы, низким содержанием пентозанов и умеренным выходом, то вторые - при низком содержании α -целлюлозы обогащены пентозанами и могут быть получены со значительным выходом. Степень полимеризации целлюлоз, полученных варкой с уксусной кислотой, практически не зависит от способа варки.

Изучение свойств индивидуального целлюлозного волокна, полученного при уксуснокислой варке, показало, что по своим усредненным геометрическим размерам оно принципиально не отличается от волокон традиционных способов варки. Прочность индивидуального волокна весьма значительна, в то время как прочность сетки из целлюлозных волокон ниже ожидаемой. Причина этого явления кроется по-видимому в том, что когезионные силы сцепления волокон не велики. Повышен. сил сцепления

привело бы к значительному росту прочности бумажного листа. Сравнение физико-механических показателей целлюлоз, полученных по уксусноокислому и уксусно-перекисному способам показывает, что предпочтение следует отдать последним. По ряду свойств уксусно-перекисным целлюлозам нет равных среди белевых сульфатных и сульфитных целлюлоз (табл.4).

Таблица 4
Состав и свойства уксусно-перекисных целлюлоз из еловой древесины

Наименование показателей	Режим варки	
	I	II
Выход, %	60,0	53,7
Лигнин Класона, %	0,0	0,2
Жесткость, ед.КАПА	5,7	11,2
α-целлюлоза	77,2	79,0
Пентозаны, %	7,0	5,2
Легкогидролизуемые углеводы, %	7,7	5,7
Карбоксильные группы, %	0,10	0,15
Степень полимеризации	1080	850
Зольность, %	0,05	0,05
Степень помола неразмолотой целлюлозы, ОШР	11	13
Весовой показатель длины волокна, дцг	165	100
Продолжительность размола до 60 ОШР, мин	35	35
Разрывная длина, м	10300	9900
Сопротивление излому, ч.д.п.	2400	2700
Тангенс угла диэлектрических потерь в сухом виде при 20 °С	0,00360	-
90 °С	0,00245	-
Впитывающая способность по воде, мм за 5 мин	48	-
10 мин	62	-
Пробивное напряжение при степени помола 90 ОШР, В	540	-
Белизна, %	80,3	79,6

5. Лигнины уксусноокислого способа варки

Изучение основных физических свойств лигнинов показало, что плотность образцов УКЛ колеблется от 1,269 до 1,309 г/см³, удельный объем от 0,761 до 0,788 см³/г, коэффициент удельного преломления уксусноокислых лигнинов от 1,613 до 1,692, а

коэффициент удельной рефракции – от 0,473 до 0,535 см³/г.

Растворение препаратов лигнина является экзотермическим процессом, причем теплота растворения составляет для лигнина ели 25,1–28,7 Дж/г, сосны 19,8–24,0 Дж/г, осины 30,9–34,1 Дж/г и березы 29,6–30,4 Дж/г.

Полученные данные свидетельствуют о высокой адсорбционной способности УКЛ. Изотерма сорбции паров воды по классификации Брунауэра соответствует IУ типу изотерм, характерных для сорбции газов на твердой поверхности. Наличие такого типа изотермы сорбции паров воды на УКЛ указывает на полимолекулярный механизм адсорбции. Кроме того, сорбция паров воды на лигнине сопровождается капиллярной конденсацией, о чем свидетельствует наличие гистерезиса на кривой сорбции. Максимальная сорбционная активность УКЛ составляет 12–14 %.

Лиственные лигнины характеризуются более широким распределением пор лигнина по радиусу, причем, основной сорбционный объем для хвойных УКЛ приходится на поры размером от 1 до 10 нм, а для лиственных от 1 до 15 нм.

Результаты применения теории БЭТ приведены в табл.5.

Таблица 5

Значения коэффициентов уравнения БЭТ

Образец	$\alpha_m, \%$	K	$1 - \frac{S}{S_0}, \%$	$S_{уд.}, м^2/г$
УКЛ хвойный	2,5	8,0	74,0	88,2
УКЛ лиственный	2,1	23,5	84,0	74,3
Сульфатный лигнин	1,4	6,5	72,0	-

Образцы УКЛ, исследованные нами, обладают гидрофильными свойствами: предельный угол смачивания составляет 57–60°, а работа адгезии $108,2 \cdot 10^{-3}$ – $111,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Экспериментально найденная зависимость параметра Флори-Хаггинса от относительного давления паров воды и изменение свободной энергии смешения системы лигнин – вода свидетельствуют о том, что лиственный уксуснокислый лигнин более гидрофилен, чем хвойный.

Как показывают результаты обработки интегральных кривых молекулярно-массового распределения, распределение по молекулярным массам лиственных лигнинов практически не зависит от концентрации варочного реагента. Доля фракций с молекулярной массой до 3000 составляет 0,66–0,77, с молекулярной массой 3000–8000 приблизительно 0,22 и с массой более 8000 – 0,10–0,15. В случае хвойных УКЛ, полученных варкой с 90 %-ной ук-

сусной кислотой, доля низкомолекулярной фракции снижается с 0,66 до 0,58 для ели и с 0,77 до 0,56 для сосны. Доля фракций с молекулярной массой 3000–8000 практически не изменяется с увеличением концентрации варочного реагента и составляет 0,20–0,27. Для хвойных лигнинов, выделенных 90 %-ной уксусной кислотой, характерно наличие более значительной, чем для лиственных лигнинов, доли высокомолекулярной фракции.

Уксуснокислые лигнины были подробно исследованы методами спектрального (УФ-, ИК-, ЭПР-спектроскопия, хемилюминисценция, флуорисценция), термического (пиролитическая ГЖХ, ДТА, ДСК) и электрохимического (полярография) анализа. Наряду с рядом типичных показателей, характерных для всех лигнинов, выявлены аномально высокие значения коэффициентов удельного поглощения – для хвойных 25–28 л.г⁻¹.см⁻¹ (соотношение $\text{OCH}_3/\text{C}_9 = 0,52\text{--}0,67$) и для лиственных 22–24 л.г⁻¹.см⁻¹ (соотношение $\text{OCH}_3/\text{C}_9 = 1,17\text{--}1,30$). Данный результат хорошо коррелирует со значениями степени ароматизации образцов УЛД по Ван-Кревелену. Химический состав УЛД приведен в табл.6, 7.

Таблица 6

Химическая характеристика лигнинов

Препарат лигнина	Элементный состав, %			Молекулярная масса элементарного звена	Общее содержание легкогидролизуемых углеводов, %	Лигнин Класона, %
	С	Н	О			
ЛЕ-60	66,34	5,87	27,79	175,70	1,18	93,18
ЛЕ-75	67,41	6,18	26,40	171,97	0,79	94,00
ЛЕ-90	65,62	5,81	28,57	178,30	0,85	90,54
ЛС-60	67,57	6,59	25,84	170,32	1,22	90,43
ЛС-75	68,88	6,50	24,62	168,08	0,91	92,60
ЛС-90	67,11	6,46	26,43	173,86	1,41	90,28
ЛВ-60	63,00	6,38	30,62	199,08	0,60	85,40
ЛВ-75	65,24	6,08	28,68	178,15	1,21	92,40
ЛВ-90	62,54	6,20	31,26	199,55	1,20	80,30
ЛО-60	64,40	6,06	29,54	193,67	0,68	87,30
ЛО-75	69,57	6,48	23,95	177,06	0,87	90,20
ЛО-90	64,52	6,41	29,07	191,69	0,93	87,20

Функциональный состав препаратов УКЛ, %

Препарат лигнина	ОН _{алиф}	ОН _{фен}	ОСН ₃	СО	СООН	СН ₃ СО
ЛЕ-60	3,38	5,40	11,27	8,30	3,50	1,55
ЛЕ-75	2,00	4,95	10,65	7,79	3,60	1,86
ЛЕ-90	2,15	4,92	11,72	...	4,20	3,48
ЛС-60	3,36	5,19	9,57	8,63	5,14	0,80
ЛС-75	2,02	5,03	10,64	7,11	6,10	1,05
ЛС-90	2,00	5,14	11,54	7,83	4,82	1,46
ЛБ-60	3,16	5,18	20,60	4,23	5,70	0,86
ЛБ-75	3,18	...	19,97	6,05	6,00	1,12
ЛБ-90	2,63	6,22	19,82	5,33	4,13	1,66
ЛО-60	3,75	6,80	20,28	4,40	3,71	1,65
ЛО-75	2,37	6,80	19,95	6,17	3,98	2,26
ЛО-99	1,98	6,10	19,18	4,55	4,15	3,46

Анализ физических и химических характеристик УКЛ свидетельствует о возможности их использования в качестве ценного сырья для химической промышленности. Экспериментально было показано, что лигнин уксуснокислых способов варки можно использовать для замены фенола в производстве фенолформальдегидной смолы, как ингибитор образования ржавчины, компонент наклеочной смолы в оптико-механической промышленности, адсорбент металлов переменной валентности, источник энергии и углерода для выращивания биомассы. Химически модифицированные лигнины могут найти применение как антиоксиданты старения лигнина, ингибиторы стрептокиназы, дезактиваторы процесса фибриногенеза крови.

5. Основы технологии получения целлюлозы

Концентрация уксусной кислоты является одним из определяющих факторов варки. Известно, что небольшие добавки воды к органическому экстрагенту благоприятно сказываются на извлечении лигнина. Не является в этом смысле исключением и уксусная кислота.

Как следует из опытных данных, протекание процесса делигнификации существенно зависит от концентрации уксусной кислоты. При изменении концентрации уксусной кислоты от 30 до 60 % об. выход древесного остатка из древесины хвойных по-

род уменьшается от 72 до 67 %, а при последующем увеличении концентрации кислоты – возрастает, достигая 92 %. Содержание остаточного лигнина с увеличением концентрации кислоты до 90 % об. падает до величины 23,0–24,5 %, а далее изменяется незначительно. Степень делигнификации (СД) древесины описывается кривой с максимумом при концентрации уксусной кислоты 70–80 % об. Степень удаления углеводов (СУУ) непрерывно уменьшается с увеличением концентрации кислоты.

Показатели оптимальности процесса (ОПТ-1) и (ОПТ-2) достигают максимума при концентрации кислоты 60–80 % об. Аналогичные зависимости наблюдаются и для лиственных пород. Так, при изменении концентрации уксусной кислоты от 30 до 60 % об. выход древесного остатка уменьшается с 62,5 % до 53,0 %, при последующем увеличении концентрации кислоты – возрастает, достигая 85,0 %. Степень делигнификации достигает минимума при концентрации уксусной кислоты 70 %.

Закономерности удаления углеводов, полученные на древесине, подтверждаются и при варке холоцеллюлозы, целлюлозы, ксилана. Расщепление гликозидных связей (ксилан) в растворе слабо зависит от концентрации кислоты в интервале концентраций 60–90 %. Важно также отметить, что наиболее медленной стадией превращения ксилана является его гидролиз до ксилозы. Константа скорости превращения ксилозы в фурфурол на 3 порядка выше аналогичной величины для реакции гидролиза. Очевидно также и то, что увеличение температуры резко интенсифицирует реакцию превращения фурфурола во вторичные продукты. Целлюлоза, подвергнутая уксуснокислой обработке, претерпевает определенные структурные изменения, связанные с ростом количества кристаллической фазы.

В последние годы приоритетное развитие в целлюлозно-бумажной промышленности получают разработки ресурсосберегающих технологий. К числу таких технологий необходимо отнести варку растительного сырья при малом гидромодуле (в парогазовой фазе).

Работы, опубликованные Хартом, Стрэпном, Россом, Джайме, Бутко показали принципиальную возможность осуществления этих процессов при проведении сульфитных варок.

Нами разработан процесс делигнификации древесины в парогазовой фазе. Изменяя варочный модуль от 1:1 до 1:0,1, была изучена возможность получения волокнистых полуфабрикатов в 2 стадии. Вторая стадия заключалась в экстракции деструк-

тированного лигнина 2 %-ным раствором гидроокиси натрия при 50 °С. На первой стадии варки древесины лиственных пород в парогазовой фазе удается получить волокнистый полуфабрикат сверхвысокого выхода с большим содержанием остаточного лигнина. Экспериментальные данные показывают, что щелочная экстракция уменьшает выход древесного остатка, снижая его с 73,6–77,6 % до 45,8–48,6 % при модуле 1:1 и с 83,8–86,7 % до 55,8–57,6 % при модуле 1:0,1. При этом уменьшается содержание остаточного лигнина с 26,3–28,1 % до 2,8–4,6 % при модуле 1:1 и с 24,0–24,4 % до 12,5–14,6 % при модуле 1:0,1. Показатель степени делигнификации достигает максимального значения 89,2–93,1 % при модуле 1:1 и начинает падать с уменьшением модуля варки, достигая 58,5–64,0 % при величине модуля 1:0,1. Величина показателя степени удаления углеводов в меньшей степени зависит от модуля варки и уменьшается на 3–5 %. Как показывают результаты делигнификации древесины лиственных пород в парогазовой фазе с последующей щелочной экстракцией, при гидромодуле 1:1 удается получить целлюлозу нормального выхода при невысоком содержании остаточного лигнина и высокой степени делигнификации (89,2–93,1 %).

Аналогичная обработка древесины хвойных пород в парогазовой фазе с последующей щелочной экстракцией при гидромодуле 1:1 позволяет получить целлюлозу нормального выхода (44,89–49,43 %), однако содержание остаточного лигнина в ней велико (22,90–23,28 %).

Моделирование и оптимизация процесса уксуснокислой и уксусно-перекисной варок, проведенные в лабораторных условиях с применением методов регрессионного анализа, обобщенной функции желательности, теории игр (технолог-природа), позволили установить влияние основных факторов процесса, а также выявить оптимальные условия варки.

В работе исследована возможность применения новых технологических решений при реализации уксуснокислого процесса: электрохимическая регенерация лигнина, щелочи и уксусной кислоты, сжигание щелоков в кипящем слое.

Задачи, связанные с созданием новой технологии, неотделимы от проблемы многокритериальных задач. Проблемам отыскания оптимума многокритериальных задач посвящены многочисленные публикации. Судя по всему, теория этого вопроса еще далека от завершения, однако уже сейчас имеется ряд подходов,

которые широко используются для решения практических задач. Практически все из выше перечисленных методов сводят набор векторных критериев оптимизации к скалярному. Недостатки такого подхода уже не раз обсуждались в литературе и мы лишь кратко укажем на основной. Это, прежде всего, компенсация одного критерия другим, субъективизм и формализм в решении.

В настоящее время методы системного подхода предлагают новое направление для оценки многокритериальности и выбора альтернативы, известное в литературе как метод МЭП (метод функций полезности). Применение алгоритма МЭП для решения задачи по созданию экологически безопасного способа получения целлюлозы позволило сформулировать понятия полезности системы и платы за полезность, а также критерии ограничения функционирования системы.

Исследования, выполненные в лабораторных условиях, позволили предложить технологические схемы получения целлюлозы по уксуснокислому способу, включающие в себя ряд альтернатив по оформлению процесса и использованию побочных продуктов. В работе приведен расчет удельных капитальных вложений и себестоимости продукта для различных вариантов процесса. Показано, что наиболее целесообразно использовать парогазовый вариант варки со сжиганием лигнина.

Результаты исследований в виде исходных данных для проектирования переданы УкрНПОБУМЦПРОМУ, который совместно с БТИ им.С.М.Кирова реализовал их в условиях павильона опытных установок (Херсонский ЦБЗ) в виде опытной установки по получению целлюлозы уксуснокислым способом.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны научные основы одного из новых направлений органосольвентной технологии – делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. Впервые сформулированы требования, предъявляемые к органическим растворителям, которые могут найти применение для делигнификации. На основании сопоставительного анализа свойств и характеристик ряда ваточных реагентов в качестве перспективного была выбрана уксусная кислота.

2. Установлено, что сольволиз древесины водными растворами уксусной кислоты сопровождается деструкцией лигнина и углеводов, что вызывает переход в раствор ряда низкомолеку-

лярных фрагментов, а также вторичных продуктов их превращений. Показано, что фурфурол и формальдегид оказывают тормозящее влияние на варку только при концентрациях, существенно превышающих их содержание в реальном варочном процессе. К снижению реакционной способности лигнина приводит и предварительный гидролиз древесины водой и серной кислотой. Напротив, присутствие в варочном щелоке одноатомных фенолов приводит к повышению скорости делигнификации. Серией экспериментов с резорцином, его монометильным эфиром и мета-крезолом было показано, что за процессы конденсации отвечает механизм электрофильного замещения ароматического ядра лигнина. В то же время было установлено, что нельзя исключить и вклад радикальных реакций в процессы инактивации лигнина.

3. При исследовании превращений макромолекулы лигнина было установлено, что в процессе уксуснокислой варки происходит непрерывное увеличение молекулярной массы лигнина, переходящего в варочный раствор. С увеличением времени варки уменьшается выход ароматических альдегидов при НБО, растворимость препаратов в бутаноле, возрастает количество несвязанных электронов и отношение величины С/Н. Изучение набухания лигнина в парах бутанола показало, что степень сшивки лигнина растет с увеличением времени варки, причем первоначальная ее величина у деструктированного лигнина меньше, чем у ЛМР и лишь в конце процесса она достигает значений, сопоставимых с ЛМР. Этот факт дает основание предполагать, что в начальной стадии делигнификации преобладают процессы расщепления, и лишь в конце варки начинают усиливаться реакции межмолекулярной конденсации лигнина.

Анализ превращения лигнина в растворе позволил прийти к выводам, что в варочном растворе лигнин подвергается внутрифрагментарной сшивке (по данным равновесного набухания, НБО, ЭЛР, С/Н) и межмолекулярной деструкции (данные молекулярно-массового распределения). Наиболее четкие химические изменения лигнина в ходе варки происходят с алифатическими (уменьшение) и фенольными (увеличение) гидроксильными, а также метоксильными (уменьшение с ростом температуры) группами.

Превращение лигнина в уксусной кислоте сопровождается аномальным увеличением коэффициентов экстинкции (до $28 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), что возможно связано как с деметоксильрованием, так и увеличением сопряжения его ароматических ядер

вследствие протекания реакций конденсации.

4. Гидролиз гemicеллюлозной части древесины сопровождается накоплением в варочном щелоке фурфурола и оксиметилфурфурола, а также продуктов их вторичных превращений. Устойчивость моносахаридов в водных растворах уксусной кислоты противоположна их устойчивости в водных растворах серной кислоты. Наиболее устойчивыми моносахаридами являются арабиноза и ксилоза, наименее — глюкуроновая кислота и галактоза.

Изучение состава и свойств продуктов уплотнения фурфурола и оксиметилфурфурола показало, что превращение этих мономеров вероятно протекает по радикальному механизму и одновременно сопровождается окислением карбонильных и гидроксильных групп до карбоксильных с их последующим декарбоксилированием.

5. Показано, что интенсификация варочного процесса происходит в присутствии перекиси водорода, при этом водные растворы уксусной кислоты и перекиси водорода образуют равновесную смесь, включающую в себя надуксусную кислоту, которая является селективным окислителем лигнина. К основным реакциям, которые протекают при окислении лигнина надуксусной кислотой, следует отнести реакции Прилежаева и Байера-Виллигера. Перекись водорода, которая является по сравнению с надуксусной кислотой более слабым окислителем, способна проявлять заметные делигнифицирующие свойства лишь при концентрации выше 18 %. В то же время существует прямая связь между содержанием кислоторастворимого лигнина в древесных остатках и концентрацией перекиси водорода.

Несмотря на свою высокую селективность по отношению к лигнину надуксусная кислота затрагивает и углеводную часть древесины. При делигнификации древесины смесью из уксусной кислоты и перекиси водорода в присутствии каталитических количеств серной кислоты удалось выделить из варочного щелока лигноуглеводный комплекс, который наряду с лигнином Класона и кислоторастворимым лигнином содержит до 55-65 % углеводов. Причем ЛУ — комплекс обогащен пентозанами и уроновыми кислотами.

6. Показано, что процесс уксуснокислой и уксусно-перекисной делигнификации ускоряется в присутствии минеральной (серной) кислоты. Увеличение расхода серной кислоты приводит как к повышению степени удаления лигнина, так и падению селективности процесса. Оптимальным может считаться расход кис-

лоты I % от массы а.с. древесины. Лигнин хвойной древесины в ходе кислотного катализа инактивируется в значительно большей степени чем лигнин лиственных пород. Серная кислота является также катализатором уксусно-перекисной делигнификации, т.к. с одной стороны она катализирует процесс образования надкислоты, а с другой, стабилизирует перекисные соединения. Кроме того серная кислота катализирует собственно органо-сольвентную варку.

7. Процесс делигнификации наряду с деструкцией лигнина и углеводов включает в себя стадию растворения фрагментов лигнина в варочном растворе. Было установлено, что растворимость деструктированного лигнина в наибольшей мере коррелирует с полярной составляющей параметра Гильдебранда ($\chi = 0,774$) и в наименьшей с дисперсионной. Растворители, у которых на долю дисперсионной составляющей приходится более 60 %, не годятся для делигнификации. В процессе изучения растворимости лигнина были установлены новые корреляции между растворимостью и акцепторными числами растворителей, а также между так называемым обобщенным моментом растворителя ($\chi = 0,838$).

8. Анализ обоснованности применения ряда традиционных для химии древесины кинетических моделей показал, что модели, основанные на зависимостях, характерных для гомогенных реакций, а также уравнения топахимической или полихронной кинетики по ряду своих свойств не могут быть использованы для описания кинетики делигнификации. Они не учитывают высокомолекулярной природы субстрата, возможности его инактивации, а также его кинетической неоднородности. Для учета этих особенностей рассмотрен ряд новых кинетических уравнений, в той или иной степени учитывающих специфику делигнификации лигнина. В качестве альтернативы предложена кинетическая модель, в основе которой лежат положения о том, что скорость процесса делигнификации обратно пропорциональна средней степени полимеризации субстрата, а средняя степень полимеризации изменяется во времени с учетом возможности протекания реакций фрагментации и сшивки. Используя методы дискриминационного анализа, было установлено, что при делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты увеличение степени удаления лигнина из-за его инактивации сопровождается непрерывным ростом энергии активации варочного процесса.

9. Исследование химического состава уксуснокислых и уксусно-перекисных целлюлоз показало их принципиальное различие. Так, уксуснокислые целлюлозы из хвойных пород характеризуются относительно высоким содержанием α -целлюлозы (до 95%), низким содержанием пентозанов (2-4%) и умеренным выходом (47-49%). Уксусно-перекисные целлюлозы, напротив, при низком содержании α -целлюлозы (77-79%) обогащены пентозанами (5-7%) и могут быть получены со значительным выходом (53-60%). Степень полимеризации целлюлоз, полученных при делигнификации уксусной кислотой, практически не зависит от способа варки и составляет 850-1550.

10. Изучение свойств индивидуального целлюлозного волокна, полученного при уксуснокислой варке показало, что по своим усредненным геометрическим размерам оно принципиально не отличается от волокон традиционных способов варки. Прочность индивидуального волокна весьма значительна (14-17.10 м), в то время как прочность сетки из целлюлозных волокон ниже ожидаемой. Причина этого явления кроется по-видимому в том, что когезионные силы сцепления волокон не велики. Повышение сил сцепления привело бы к значительному росту прочности бумажного листа. Сравнение физико-механических показателей целлюлозы, полученной по уксуснокислому и уксусно-перекисному способам показывает, что предпочтение следует отдать последним. По ряду свойств и прежде всего по способности давать фотоизображение в отсутствии солей серебра уксусно-перекисным целлюлозам нет равных среди белых сульфатных и сульфитных целлюлоз.

11. На основании данных о химических, физико-химических, физических свойствах лигнина предложен ряд направлений по его использованию, включающих в себя применение его для синтеза лигнин-фенолформальдегидной смолы, компонента для проклейки бумажной массы, антиоксиданта в резине, ингибитора ржавчины, адсорбента, компонента наклеочной смолы, антикоагулянта для крови и т.д.

12. Изучение влияния концентрации уксусной кислоты на ход варочного процесса (моделирование и оптимизация) показало, что варка целлюлозы в 70-90%-ной кислоте является необходимым условием для получения полуфабрикатов с удовлетворительными химическими и физико-механическими характеристиками (разрывная длина 6500-8500 м, сопротивление излому 500-2500,

сопротивление продавливанию 250–450 кПа). При варке целлюлозы по уксусно–перекисному способу концентрация уксусной кислоты может быть снижена до 50 %, что обеспечивает получение беленой целлюлозы из древесины хвойных пород с выходом 53–60 %, КАПША–10 разрывной длиной 9500–11000 м, сопротивлением излому 2400–2700 дв.п., сопротивлением продавливанию 450–550 кПа и белизной до 90 % белого.

13. Разработан ряд новых технологических решений, включающих в себя варку целлюлозы в парогазовой фазе, выделение лигнина и щелочи электродиализом, сжигание не утилизируемых продуктов деструкции древесины в кипящем слое, биохимическую переработку водорастворимой части щелоков.

На основании метода функции полезности разработаны принципы оценки альтернативных технологических решений – технологии получения целлюлозы по уксуснокислому способу.

14. Проведенный сравнительный технико–экономический расчет показал, что несмотря на то, что удельные капитальные вложения для парофазного способа выше, чем для жидкофазного, более низкая себестоимость целлюлозы (188 руб. на 1 т целлюлозы) с вариантом сжигания лигнина полностью компенсирует этот недостаток. На этом основании вариант парогазового способа варки следует признать наиболее предпочтительным.

Результаты лабораторных исследований апробированы в условиях экспериментальной базы УкрНИИБа (Херсонский ЦБЗ) путем выдачи исходных данных на проектирование, строительство, монтаж и эксплуатацию опытной установки по получению целлюлозы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах.

1. Reznikov V.M., Zilbergleit M.A., Simchovich B.S., Korneichik T.V. Problems and achievements of obtaining of acetic cellulose // Tappi press. - 1989. - P. 241 - 247.

2. Zilbergleit M.A., Reznikov V.M. New principles of kinetic estimation of lignin transformation at pulping // Tappi press. - 1989. - P. 147 - 151.

3. Зильберглейт М.А., Резников В.М. Исследование реакционной способности природного лигнина ели при окислительных варках органическими надкислотами // Перспективы использования лигнина в народном хозяйстве. - Братск. - 1980. - С.31–32.

4. Зильберглейт М.А., Резников В.М., Черная Н.В. Определение кислоторастворимого лигнина в целлюлозных полуфабрикатах, полученных после окислительных варок древесины с надуксусной кислотой // Химия древесины. - 1981. - № 2. - С. 40-45.

5. Зильберглейт М.А., Резников В.М. Применение факторного анализа для классификации компонентов растительной ткани по их ИК-спектрам. - Минск, 1980. - 7 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ 05.06.80, № 608 ХП - ДВО.

6. Зильберглейт М.А., Резников В.М. Изучение основных закономерностей делигнификации древесины водными растворами органических надкислот. - Минск, 1981. - 15 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ 22.06.81, № 503 ХП - ДВ1.

7. Зильберглейт М.А., Резников В.М. Изучение продуктов окисления древесины ели надуксусной кислотой. - Минск, 1981. - 7 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ 22.05.81, № 490 ХП - ДВ1.

8. Зильберглейт М.А. Изучение реакции получения надуксусной кислоты на диаграмме состав-свойство // Изв.АН БССР. Сер. хим. - 1979. - № 5. - С. 126-128.

9. Зильберглейт М.А., Резников В.М. Метод дискриминации гипотез и оценка нелинейных параметров при изучении кинетики делигнификации древесины ели надуксусной кислотой // Химия древесины. - 1981. - № 5. - С. 72-78.

10. Пожидаева Л.Ф., Зильберглейт М.А., Лазуренко Н.В., Шумейко В.К., Боровская Л.А. Применение перуксусной целлюлозы в специальных видах бумаги // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. - 1988. - № 2. - С. 91-94.

11. Симхович Б.С., Зильберглейт М.А., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 1. Делигнификация древесины хвойных пород // Химия древесины. - 1986. - № 3. - С. 34-38.

12. Зильберглейт М.А., Симхович Б.С., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 2. Делигнификация древесины лиственных пород // Химия древесины. - 1986. - № 3. - С. 39-42.

13. Зильберглейт М.А., Симхович Б.С., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 3. Влияние серной кислоты на процесс уксуснокислой делигнификации древесины лиственных и хвойных пород // Химия древесины. - 1986. - № 4. - С. 37-40.

14. Зильберглейт М.А., Симхович Б.С. Исследование про-

цесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 4. Реакционная способность лигнина древесины хвойных и лиственных пород в процессе уксуснокислой делигнификации // Химия древесины. - 1987. - № 3. - С. 71-77.

15. Зильберглейт М.А., Симхович Б.С., Даль И.С., Боровская Л.А., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 5. Химический состав уксуснокислых целлюлоз // Химия древесины. - 1987. - № 3. - С. 78-81.

16. Зильберглейт М.А., Корнейчик Т.В., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 6. Физические свойства уксуснокислых лигнинов // Химия древесины. - 1987. - № 6. - С. 21-27.

17. Зильберглейт М.А., Симхович Б.С., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 7. Кинетика процесса // Химия древесины. - 1987. - № 6. - С. 28-34.

18. Зильберглейт М.А., Корнейчик Т.В., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 8. Спектральный и термический анализ уксуснокислых лигнинов // Химия древесины. - 1988. - № 2. - С. 56-61.

19. Зильберглейт М.А., Корнейчик Т.В., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 9. Молекулярно-массовое распределение уксуснокислых лигнинов // Химия древесины. - 1988. - № 3. - С. 56-58.

20. Зильберглейт М.А., Корнейчик Т.В., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 10. Химический состав уксуснокислых лигнинов // Химия древесины. - 1988. - № 6. - С. 44-46.

21. Зильберглейт М.А., Корнейчик Т.В., Ревяко М.М., Лисова В.С., Долинская Р.М., Симхович Б.С., Никандров В.Н., Пыжова Н.С., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 11. Потребительские свойства уксуснокислых лигнинов // Химия древесины. - 1989. - № 6. - С. 43-48.

22. Зильберглейт М.А., Резников В.М. Принципы кинетической оценки превращений лигнина в химических реакциях // Химия древесины. - 1988. - № 6. - С. 62-68.

23. Резников В.М., Зильберглейт М.А., Симхович Б.С., Корнейчик Т.В., Шкирандо Т.П., Сухая Т.В., Кац И.А. Делигнификация древесины лиственных пород водными растворами уксусной кислоты // Бумажная промышленность. - 1988. - № 9. - С. 12-13.

24. Симхович Б.С., Зильберглейт М.А., Резников В.М. Бумагообразующие свойства уксуснокислой целлюлозы из древесины лиственных пород // Бумажная промышленность. - 1987. - № 7. - С. 14-16.

25. Зильберглейт М.А., Симхович Б.С., Резников В.М. Делигнификация древесины лиственных пород водными растворами уксусной кислоты в парогазовой фазе // Бумажная промышленность. - 1989. - № 12. - С. 17-18.

26. Корнейчик Т.В., Боровская Л.А., Зильберглейт М.А. Определение гексоз, пентоз и уроновых кислот в целлюлозных полуфабрикатах. 1. Определение гексоз, пентоз и уроновых кислот с о-толуидиновым реагентом // Химия древесины. - 1986. - № 5. - С. 44-45.

27. Зильберглейт М.А., Корнейчик Т.В., Резников В.М. Определение гексоз, пентоз и уроновых кислот в целлюлозных полуфабрикатах. 2. Спектрофотометрическое определение фурфурола и оксиметилфурфурола // Химия древесины. - 1986. - № 5. - С. 46-47.

28. Симхович Б.С., Зильберглейт М.А. Определение когезионной прочности уксуснокислых целлюлоз из древесины хвойных и лиственных пород // Бумажная промышленность. - 1987. - № 9. - С. 10-11.

29. А.с. 821614 СССР. МКИ Д 21 С 3/04. Способ получения целлюлозного полуфабриката / М.А.Зильберглейт, В.М.Резников, З.К.Юхнович // В.И. - 1981. - № 14.

30. А.с. 761647 СССР. МКИ Д 21 С 3/04. Способ получения целлюлозного полуфабриката / В.М.Резников, М.А.Зильберглейт // В.И. - 1980. - № 33.

31. А.с. 1066051 СССР. МКИ Д 21 Н 5/00. Способ получения подпергамента / В.М.Махнач, В.М.Резников, М.А.Зильберглейт, В.Л.Колесников, Г.С.Гридюшко, Б.С.Симхович // В.И. - 1984. - № 14.

32. А.с. 1146351 СССР. МКИ Д 21 Н 5/08. Способ получения кальки / В.М.Резников, М.А.Зильберглейт, Г.С.Гридюшко, Б.С.Симхович, А.В.Герасимов // В.И. - 1985. - № 11.

33. А.с. 3401733 СССР. МКИ Д 21 В 1/16. Способ получения волокнистой массы для изготовления древесно-волокнистых плит / В.М.Резников, Т.В.Сухая, В.Б.Желтиков, М.А.Зильберглейт, Т.И.Филиптова, Л.С.Кравцов, Л.В.Чижова // Б.И., - 1983. - № 27.

34. А.с. 1060713 СССР. МКИ Д 01 С 1/02. Способ подготовки льняной ровницы к прядению / Г.Д.Захарова, С.Н.Захаров, В.М.Резников, М.А.Зильберглейт // Б.И. - 1983. - № 46.

35. А.с. 1074930 СССР. МКИ Д 21 Д 3/00. Способ подготовки бумажной массы / Г.М.Горский, С.И.Макиевская, В.М.Резников, М.А.Зильберглейт, В.С.Боев, Г.А.Головач // Б.И. - 1984. - № 7.

36. А.с. 1142556 СССР. МКИ Д 21 С 3/04. Способ получения полуцеллюлозы / М.А.Зильберглейт, Б.С.Симхович, В.М.Резников // Б.И. - 1985. - № 8.

37. А.с. 1261991 СССР. МКИ Д 21 С 3/20. Способ получения целлюлозы / М.А.Зильберглейт, Б.С.Симхович, А.В.Осипов, В.М.Резников // Б.И. - 1986. - № 37.

38. А.с. 1303642 СССР. МКИ Д 21 Н 3/04. Способ изготовления древесноволокнистых плит / Т.В.Сухая, Т.П.Шкирандо, М.А.Зильберглейт, Б.С.Симхович, И.Л.Кац, С.К.Ходынюк // Б.И. - 1987. - № 14.

39. А.с. 1308665 СССР. МКИ Д 21 С 3/20. Способ получения целлюлозного полуфабриката / М.А.Зильберглейт, Б.С.Симхович, В.М.Резников // Б.И. - 1987. - № 17.

Зильбер

Зильберглейт Марк Аронович

ХИМИЯ И ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ
ДРЕВЕСИНЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Подписано в печать 15.06.90 АТ 05573 . Формат 60x84^I/16.

Печать офсетная. Усл.печ.л. 2,3. Усл.кр.-отт. 2,3.

Уч.-изд.л. 2,0.

Тираж 100 экз. Заказ *317* . Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический институт имени С.М.Кирова.

220630, Минск, Свердлова, 13а

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового
Красного Знамени технологического института имени С.М.Кирова.

220630, Минск, Свердлова, 13