

На правах рукописи

**Удальцов Валерий Александрович**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА  
ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЁЗЫ В СИСТЕМЕ  
ГИДРОКСИД КАЛИЯ – ГИДРАЗИН – ИЗОБУТАНОЛ – ВОДА**

05.21.03 Технология и оборудование  
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО УГЛТУ)

Научные  
руководители

**Пазухина Галина Александровна**

доктор технических наук, профессор

**Вураско Алеся Валерьевна,**

доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Официальные  
оппоненты

**Казаков Яков Владимирович**

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

**Мидуков Николай Петрович**

доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой инженерной графики и автоматизированного проектирования ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Ведущая  
организация

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ФГАОУ ВО ПНИПУ)

Защита состоится «28» апреля 2022 г. в 13.00 на заседании диссертационного совета Д.212.281.02 при ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37, ауд. 401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» [www.usfeu.ru](http://www.usfeu.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,  
доктор технических наук, профессор

Шишкина  
Елена Евгеньевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Среди комплекса мер, направленных на повышение конкурентоспособности деревоперерабатывающих предприятий, особо выделяются, такие как глубокая переработка растительной биомассы, энергоэффективность и «зелёные» технологии. Наиболее распространённый способ производства целлюлозы – сульфатный к настоящему времени подвергся многочисленным модификациям. Однако у способа остаются недостатки – использование соединений серы и сложная система регенерации, которая экономически оправдана только для больших предприятий. Поэтому разработка новых, экологически-малоопасных технологий получения целлюлозы с повышенным выходом и пониженной энергоёмкостью с учётом рационального использования растительного сырья является актуальной задачей.

Одним из перспективных реагентов для щелочной делигнификации растительного сырья является гидроксид калия, который широко применяют в сельском хозяйстве в качестве удобрений. Известно, что отработанные калийсодержащие щелока, полученные при делигнификации сельскохозяйственных отходов, с успехом используются в качестве органоминеральных удобрений. Подобные исследования проведены для древесины сосны в системе гидроксид калия-гидразин-изобутиловый-спирт-вода (ГК-Г-ИС-В). В предлагаемой системе гидразин, являясь восстановителем, защищает углеводы от деструкции, добавляемый на варку изобутиловый спирт заменяет часть водного раствора и используется многократно. Проведение процесса варки древесины в системе ограниченно смешивающихся жидкостей ГК-Г-ИС-В позволит повысить выход технической целлюлозы, снизить расход свежей воды, исключить регенерацию щелоков и выбросы серосодержащих соединений, получить востребованные сельским хозяйством органоминеральные удобрения.

**Степень разработанности темы.** Исследования по применению различных видов оснований для варки древесины начались в 30-х годах XX века, и интерес к использованию КОН возрос в начале 2000-х годов. Исследователи Guolin Huang и Qi-pei Jiang (Китай), Alejandro Rodríguez (Испания) и Thomas J. Rainey (Австралия) уделяли внимание переработке сельскохозяйственных отходов. Органосольвентными варками в России занимались исследователи под руководством профессоров Г. А. Пазухиной (Санкт-Петербург), Р. З. Пена (Красноярск), А. В. Вураско (Екатеринбург), Я. В. Казакова (Архангельск).

**Цели и задачи работы.** Цель – повышение эффективности процесса делигнификации древесины, разработка и научное обоснование технологических процессов делигнификации древесины берёзы в системе ГК-Г-ИС-В и оценка свойств полученной технической целлюлозы.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- теоретически и экспериментально обосновать выбор породы древе-

сины и реагентов для двухступенчатой варки в системе ГК-Г-ИС-В;

- исследовать влияние основных технологических параметров на качество пропитки древесины; оценить влияние компонентов пропиточного раствора на эффективность пропитки и последующей делигнификации;

- изучить закономерности и влияние основных технологических факторов варки (температура, расход активных компонентов, продолжительность) на эффективность делигнификации в системе ГК-Г-ИС-В;

- установить температурный диапазон эффективности действия гидразина при делигнификации древесины берёзы в системе ГК-Г-ИС-В;

- охарактеризовать основные химические процессы, протекающие при варке на каждой технологической стадии;

- исследовать свойства технической целлюлозы и дать рекомендации по её применению;

- разработать и обосновать принципиальную технологическую схему переработки древесины в системе ГК-Г-ИС-В с рециклом реагентов;

- апробировать отработанный варочный раствор в качестве органоминерального удобрения.

**Научная новизна работы.** Впервые изучен способ делигнификации древесины берёзы в варочной системе ГК-Г-ИС-В. Установлено, что конечная температура варки древесины берёзы в данной системе лимитируется температурой разложения гидразина на газообразные продукты и может быть понижена до 130 °С без ущерба для выхода целлюлозы и скорости делигнификации. Понижение конечной температуры варки до 125 °С (и особенно до 120 °С) резко замедляет делигнификацию, несмотря на увеличение концентрации КОН до 200 К<sub>2</sub>О г/дм<sup>3</sup>. Установлено, что снижение конечной температуры варки не оказывает влияния на структурно-морфологические характеристики волокон, но влияет на их гибкость, пластичность и способность к размолу.

**Теоретическая значимость работы** состоит в получении закономерностей:

- перехода компонентов древесины берёзы в щелочной раствор в условиях ступенчатой варки в системе ГК-Г-ИС-В;

- снижения содержания «вредной» смолы в технической целлюлозе при данном способе делигнификации;

- специфического действия гидразина на древесину берёзы с ускорением делигнификации и защитой углеводов от реакции «peeling» при достижении температуры равной 130 °С и выше.

**Практическая значимость работы** заключается:

- в установлении температурного диапазона максимальной эффективности действия гидразина при варке древесины берёзы (130...140 °С) с повышением выхода целлюлозы;

- в разработке и апробации принципиальной технологической схемы делигнификации древесины берёзы в системе ГК-Г-ИС-В с рециклом

реагентов;

- в апробации отработанного варочного раствора в качестве органоминерального удобрения.

**Методология и методы исследований.** В работе использованы физическое моделирование, стандартные и специально разработанные методики анализа, используемые в исследовательской практике по целлюлозно-бумажному производству, с применением современных измерительных средств и вычислительной техники.

**Достоверность результатов и выводов.** Достоверность результатов и выводов по диссертации базируется на теоретической проработке темы и объективном выборе направления исследования, на применении современных методов, методик, поверенных приборов и оборудования, использовании стандартных методов проведения эксперимента с обработкой данных методами математической статистики, на использовании аккредитованных лабораторий.

**Личный вклад.** Выполнен анализ научной литературы по теме. Автором обоснована постановка и решение теоретических, методических, экспериментальных и прикладных задач по разработке и получению технической целлюлозы из древесины берёзы в системе ГК-Г-ИС-В с рециклом варочных реагентов, применению отработанного варочного раствора в качестве органоминеральных удобрений. Выполнены экспериментальные исследования, обработаны результаты и объяснены полученные данные. Автором сформулированы положения научной новизны, практической значимости и общие выводы. Автору принадлежат основные идеи опубликованных в соавторстве и использованных в диссертации работ.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- условия делигнификации древесины берёзы в системе ГК-Г-ИС-В;
- закономерности растворения лигнина и углеводов древесины берёзы в условиях варки в системе ГК-Г-ИС-В;
- данные о температуре, при которой начинается специфическое действие гидразина на древесину: ускорение делигнификации и защита углеводов от реакции «*peeling*»;
- экспериментальные данные о влиянии компонентов варочной системы на снижение содержания «вредной» смолы в технической целлюлозе при данном способе делигнификации;
- принципиальная технологическая схема делигнификации древесины берёзы в системе ГК-Г-ИС-В с рециклом варочных реагентов.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы докладывались и получили положительную оценку на V Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» Барнаул, (24-26 апреля, 2012), IV Всероссийской заочной молодежной научно-практической конференции «Исследования молодежи – экономике, производству, образо-

ванию» (23-25 апреля, Сыктывкар, 2013); V Международной конференции «Физико-химия растительных полимеров» (8-11 июля, Архангельск, 2013); II Международной научно-технической конференции «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (10-12 сентября, Архангельск, 2013), Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (26-28 ноября, Минск, 2014), VI Всероссийской отраслевой научно-практической конференции «Инновации – основа развития целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности» (18-19 марта, Пермь, 2016), XII Международной научно-технической конференции «Лесная наука в реализации концепции Уральской инженерной школы: социально-экономические и экологические проблемы лесного сектора экономики» (21-22 мая, Екатеринбург, 2019), VII Всероссийской отраслевой научно-практической конференции «Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности» (22-23 апреля, Пермь, 2019). Работа является частью исследований, проводимых по теме «Экологические аспекты рационального природопользования» в рамках государственного задания (шифр проекта FEUG-2020-0013).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе две статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, аналитического обзора литературы, методической, экспериментальной и экономической частей, основных выводов, списка сокращений и списка литературы, включающего 169 наименований. Работа изложена на 155 страницах, содержит 15 таблиц и 34 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлена актуальность темы исследования, сформулированы цель, задачи и положения, выносимые на защиту.

В аналитическом **обзоре литературы** проведён поиск и представлена информация по проблематике варки целлюлозы органосольвентными способами из древесины берёзы. Обоснован выбор сырья и приведены его достоинства и недостатки, даны характеристики реагентов, используемых для варки. Сформулированы цели и задачи исследования.

Во **втором разделе (методическая часть)** описаны типовые методы и методики исследования сырья, проведения варки, анализа варочных растворов до и после варки, анализа полученной целлюлозы.

Исследуемый способ варки – двухступенчатый (рисунок 1). *Первой ступенью* является низкотемпературная ( $20\pm 2$  °С) обработка щепы (пропитка) водным раствором гидроксида калия в присутствии гидразина, частичный отбор пропиточного раствора по окончании пропитки и замена

отобранной части на изобутиловый спирт. *Второй ступенью* является варка с быстрым подъёмом температуры до конечной и варка на конечной температуре. После пропитки древесной щепы водным раствором, содержащим гидроксид калия и гидразин, и отбора избыточного пропиточного раствора добавляемый непосредственно на варку изобутиловый спирт препятствует выходу из капиллярно-пористой системы древесины делигнифицирующих реагентов, сохраняя их высокую концентрацию в зоне реакций. По окончании варки изобутанол отделяется от водного слоя, содержащего остаток делигнифицирующих реагентов и основную часть продуктов деструкции лигнина и других компонентов древесины.

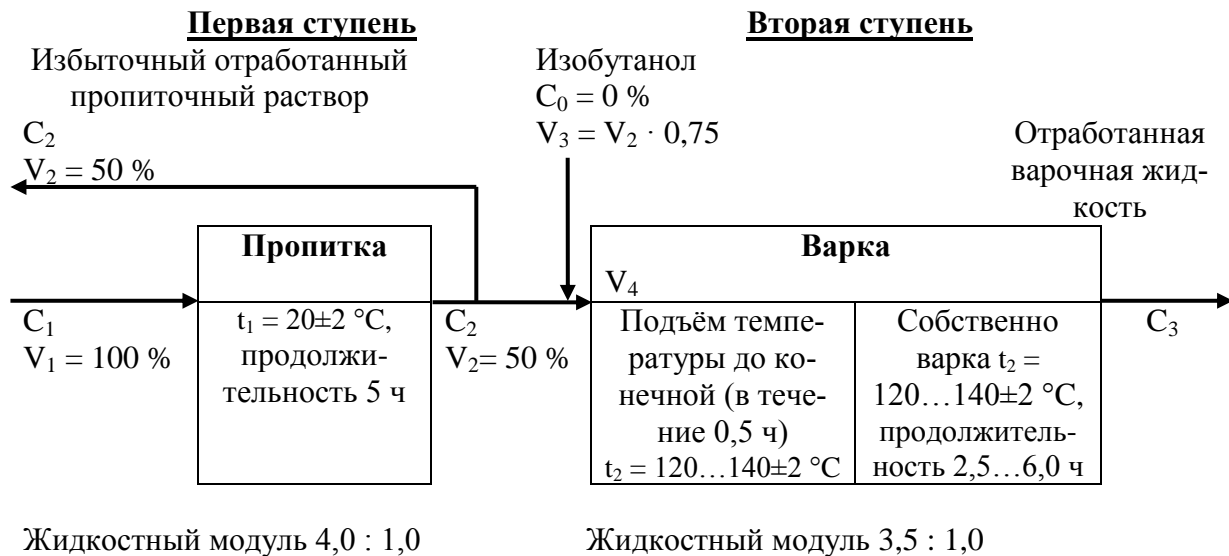


Рисунок 1. Схема двухступенчатой органосольвентной варки

$C$  – концентрация раствора КОН, соответственно задаваемого на пропитку ( $C_1$ ), после пропитки ( $C_2$ ) и после варки ( $C_3$ ), г  $\text{K}_2\text{O}/\text{дм}^3$ ;  $V$  – объём раствора КОН, соответственно задаваемого на пропитку ( $V_1$ ), отбираемого избытка после пропитки ( $V_2$ ) и задаваемого на варку ( $V_4$ ),  $\text{дм}^3$ ;  $V_3$  – объём изобутанола, добавляемого на варку;  $C_0$  – концентрация изобутанола (0 % – как отсутствие в изобутаноле воды или других растворов)

Комбинация реагентов для варки в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода позволит реализовать преимущества: использовать отработанный варочный раствор в качестве калиевых органоминеральных удобрений; гидразин, являясь восстановителем и щелочным реагентом, ускоряет делигнификацию древесины и одновременно защищает углеводные компоненты от реакции отщепления «peeling», повышая выход технической целлюлозы. Продукт деструкции гидразина – аммиак послужит источником азота при получении удобрений. Изобутиловый спирт, ограниченно смешиваясь с водой, не растворяет водный раствор гидроксида калия и гидразин.

**Третий раздел (экспериментальная часть)** состоит из четырёх подразделов. *Первый подраздел* содержит результаты анализа компо-

нентного состава растительного сырья, описание исследуемого способа варки и обоснование режима пропитки.

Для варок использовали древесину берёзы повислой (*Betula pendula*) Ленинградской области следующего компонентного состава, содержание, % от массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.): целлюлоза Кюршнера: без вычета пентозанов –  $45,8 \pm 1,0$ , за вычетом пентозанов –  $40,6 \pm 1,0$ ; лигнин: твердый (кислотонерастворимый) –  $20,9 \pm 0,2$ , кислоторастворимый –  $7,6 \pm 0,2$ , суммарный –  $28,5$ ; пентозаны –  $24,6 \pm 1,0$ ; экстрактивные вещества, экстрагируемые ацетоном –  $2,0 \pm 0,5$ , экстрагируемые горячей водой –  $1,8 \pm 0,5$ ; минеральные вещества –  $0,14 \pm 0,1$ .

В ходе предварительных исследований установлено, что низкотемпературная пропитка щепы древесины берёзы раствором КОН, содержащим гидразин в количестве 20 % от массы а.с.д., происходит в три стадии: первые 3 часа быстрая жидкостная пропитка, от 3 до 5 часов медленная диффузионная, после 5 часов пропитка завершена. Концентрация гидразина при пропитке в щелочном растворе снижается незначительно – с  $49,6 \text{ г/дм}^3$  до  $48,3 \text{ г/дм}^3$ . Для дальнейших исследований приняли продолжительность пропитки, равную пяти часам.

Во *втором подразделе экспериментальной части* приведены результаты исследований влияния технологических факторов варочной системы ГК-Г-ИС-В (концентрация раствора гидроксида калия, задаваемого на пропитку, конечная температура и продолжительность варки на конечной температуре 2,5 ч) на процесс делигнификации древесины берёзы и показатели целлюлозы.

Для исследования процесса пропитки с разной концентрацией раствора КОН в автоклавы ёмкостью  $0,4 \text{ дм}^3$  помещали 30 г воздушно-сухой щепы и заливали  $110 \text{ см}^3$  водного раствора КОН с концентрацией 80...200 г/дм<sup>3</sup>; расход гидразина на пропитку 20 % от массы а.с.д., продолжительность пропитки 5 ч, жидкостный модуль 4:1, температура пропитки  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Результаты изменения концентрации КОН в растворах после пропитки и после варки приведены на рисунке 2.

Исходный пропиточный раствор концентрацией, представленной на прямой 1 (рисунок 2), подавали на пропитку. По окончании пропитки проверяли его концентрацию (прямая 2). Далее этот раствор направляли на варку, и его концентрация после варки при заданной температуре представлена на соответствующих прямых 3, 4, 5, 6 и 7. Снижение концентрации КОН после пропитки (прямая 2) носит линейный характер и составляет 10...20 г/дм<sup>3</sup> от исходной. С увеличением концентрации исходного раствора концентрация раствора после пропитки снижается в 2 раза. После варки зависимость изменения концентрации остаточного КОН также носит линейный характер. Чем выше температура варки, тем меньше концентрация остаточного КОН в водной части раствора после варки. Это обусловлено увеличением потребления КОН на химические



реакции в процессе варки.

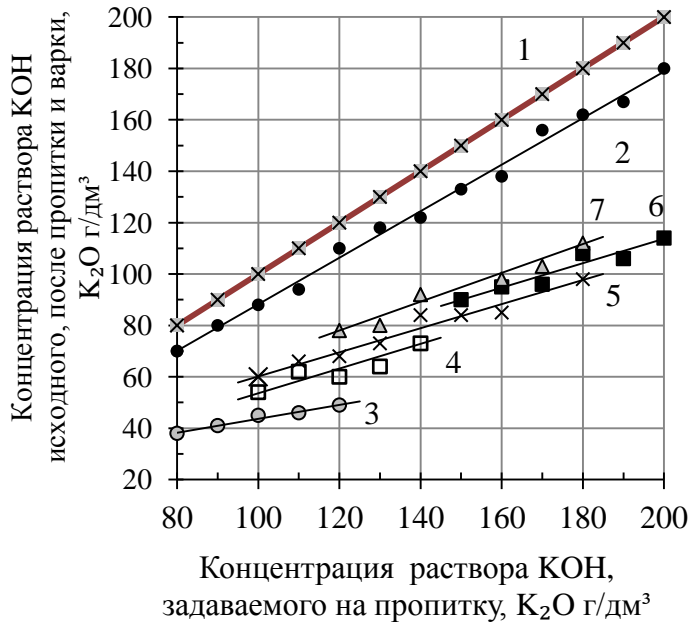
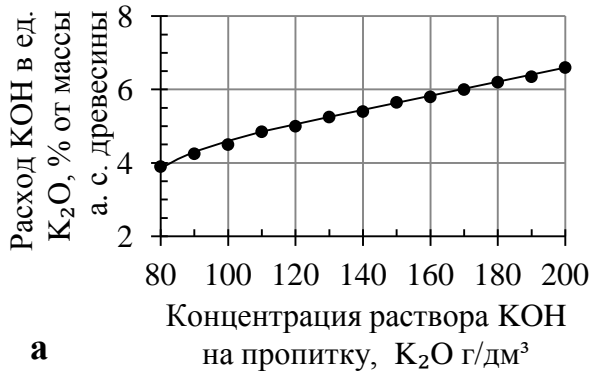


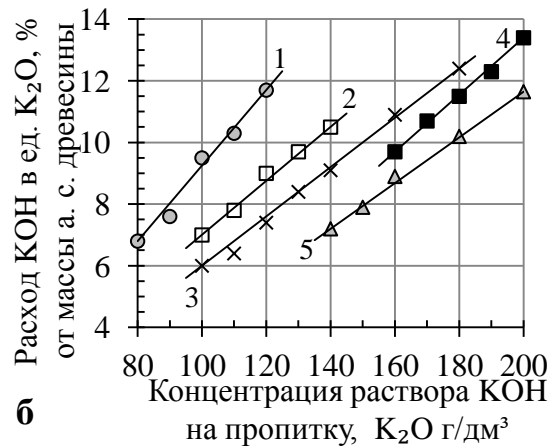
Рисунок 2. Зависимость концентрации раствора КОН исходного, после пропитки и варки от концентрации раствора КОН, задаваемого на пропитку:

- концентрация КОН в растворе: 1 – задаваемом на пропитку; 2 – после пропитки;
- концентрация КОН в растворе после варки при температурах: 3 – 140 °С; 4 – 135 °С; 5 – 130 °С; 6 – 125 °С; 7 – 120 °С

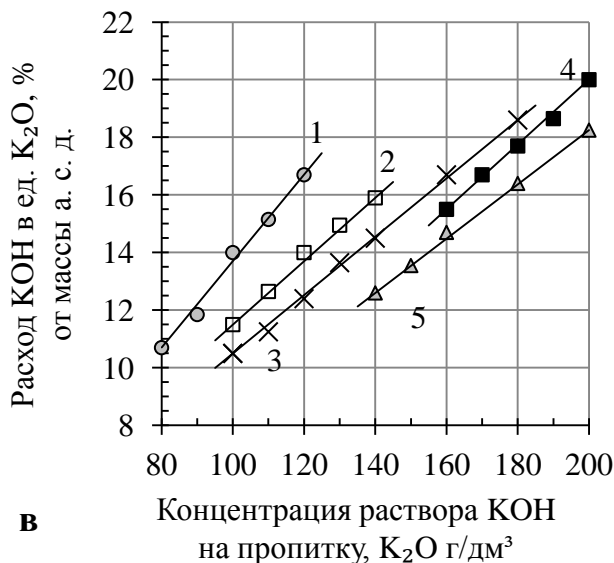
Для объяснения происходящих процессов определяли расход КОН и гидразина при пропитке, варке и суммарно (рисунок 3, а, б, в).



**а**



**б**



**в**

Рисунок 3. Расход КОН (в ед.  $K_2O$ ) на химические реакции с компонентами древесины берёзы на стадии пропитки (а), стадии варки (б) и суммарно при пропитке и варке (в) в зависимости от концентрации КОН в пропиточном растворе и конечной температуры варки

- 1 – 140 °С;
- 2 – 135 °С;
- 3 – 130 °С;
- 4 – 125 °С;
- 5 – 120 °С

Процесс пропитки носит топахимический характер, по мере повышения концентрации КОН в пропиточном растворе увеличивается набухание древесины с увеличением доступности кислотных групп гемицеллюлоз и лигнина для реагентов. Это подтверждается тем, что при повышении концентрации КОН в пропиточном растворе от 80 до 200 г  $K_2O/дм^3$  (рисунок 3, а) увеличивается расход КОН от 4,0 % до 6,7 % (в ед.  $K_2O$ ) от массы а.с.д. При равной продолжительности варки (рисунок 3, б) расход КОН на химические реакции с древесным веществом непрерывно растёт в пределах каждой температуры с постоянной скоростью независимо от концентрации КОН в пропиточном растворе. С увеличением концентрации и температуры повышается разрушающее действие щёлочи на лигноуглеводную матрицу, увеличивается потребление щёлочи на нейтрализацию образующихся органических кислот.

Концентрация гидразина в пропиточном растворе за период пропитки снижается на 0,2...0,3 % от массы а.с.д. Суммарный расход гидразина на химические реакции при пропитке и варке приведён на рисунке 4.

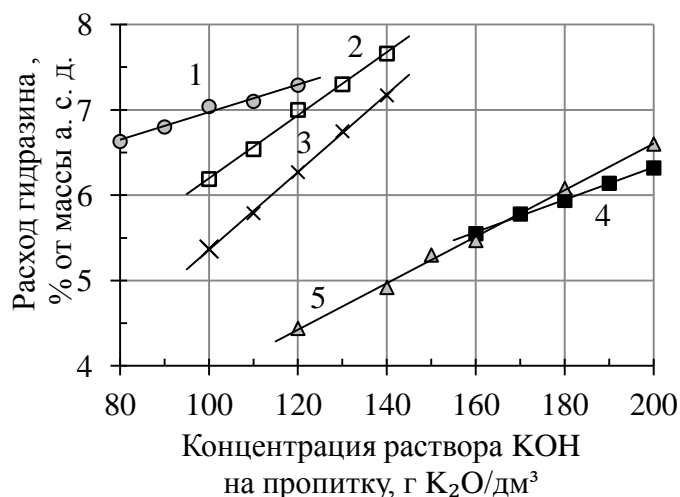


Рисунок 4. Суммарный расход гидразина на химические реакции при пропитке и варке при температуре:  
1 – 140 °C; 2 – 135 °C;  
3 – 130 °C; 4 – 125 °C;  
5 – 120 °C

Из рисунка 4 видно, что при увеличении температуры варки и концентрации раствора КОН на пропитку расход гидразина при варке увеличивается. Зависимость носит линейный характер. Расход гидразина растёт в пределах каждой отдельной температуры по мере увеличения концентрации КОН в пропиточном растворе, но снижается по мере уменьшения конечной температуры варки. Особенно это заметно при переходе от температуры 130 °C к температуре 125 °C и 120 °C. Этот факт позволяет утверждать, что гидразин в заданных условиях начинает проявлять специфическую способность (ускорять процесс делигнификации древесины и защищать углеводные компоненты от реакции отщепления «peeling») при температуре выше 125 °C.

Рассмотрим зависимость выхода целлюлозы из древесины берёзы от содержания лигнина в этой технической целлюлозе (рисунок 5).

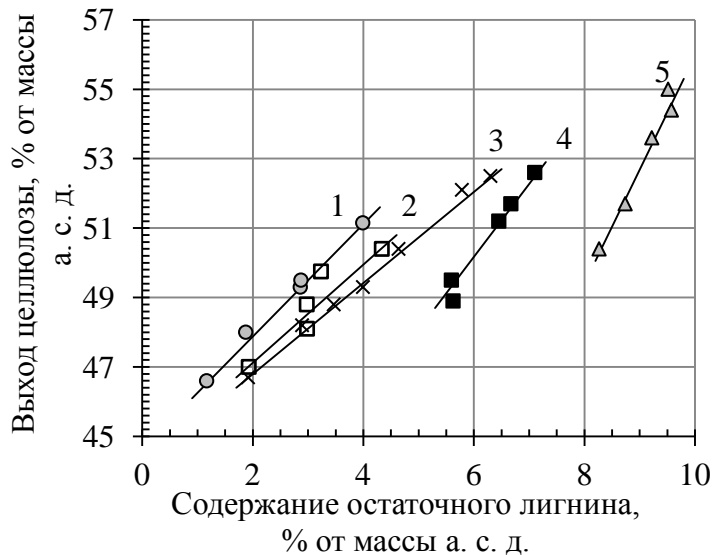


Рисунок 5. Зависимость выхода целлюлозы из древесины от содержания остаточного лигнина в целлюлозе

- 1 – 140 °С;
- 2 – 135 °С;
- 3 – 130 °С;
- 4 – 125 °С;
- 5 – 120 °С

Из рисунка 5 следует, что для зависимостей 1, 2, и 3 (температуры варки 140...130 °С) избирательность делигнификации (рассчитано как отношение сохранённого выхода к удалённому лигнину) лежит в интервале 1,6...1,3, в то время как для зависимостей 4 и 5 (температуры варки 125...120 °С) она лежит в интервале 2,5...3,8. Таким образом, эффективность действия гидразина увеличивается при температуре более 125 °С, увеличивая избирательность делигнификации в 1,9...2,3 раза.

С учётом выявленных закономерностей для проведения дальнейших исследований выбираем варку 1) при температуре 130 °С и концентрации задаваемого на пропитку раствора 140 К<sub>2</sub>О г/дм<sup>3</sup> (нижний предел получения целлюлозы) и 2) при температуре 140 °С и концентрации 110 г К<sub>2</sub>О/дм<sup>3</sup> (верхний предел – возможность высокой скорости процесса при максимальной температуре) при расходе гидразина, задаваемого на пропитку, 20 % от массы а.с.д.

В *третьем подразделе экспериментальной части* представлены результаты исследования варок при конечных температурах 130 °С и 140 °С. Варки проводили до достижения сопоставимого, в пределах погрешности эксперимента, содержания массовой доли лигнина в целлюлозе – 4,1 % и 4,6 % соответственно. Результаты приведены на рисунках 6 и 7.

Из рисунка 6 видно, что основное количество компонентов древесины при пропитке переходит в раствор за первые 2,5 ч. При концентрации КОН 140 К<sub>2</sub>О г/дм<sup>3</sup> древесного вещества растворяется в 1,3 раза больше, чем при концентрации пропиточного раствора 110 К<sub>2</sub>О г/дм<sup>3</sup>.

Низкомолекулярные фракции лигнина (рисунок 7) растворяются при температуре 20±2 °С, и количество переходящего в раствор лигнина зависит от концентрации КОН пропиточного раствора. Чем она выше, тем больше лигнина переходит в раствор (начальный этап 0 ч...2,5 ч).

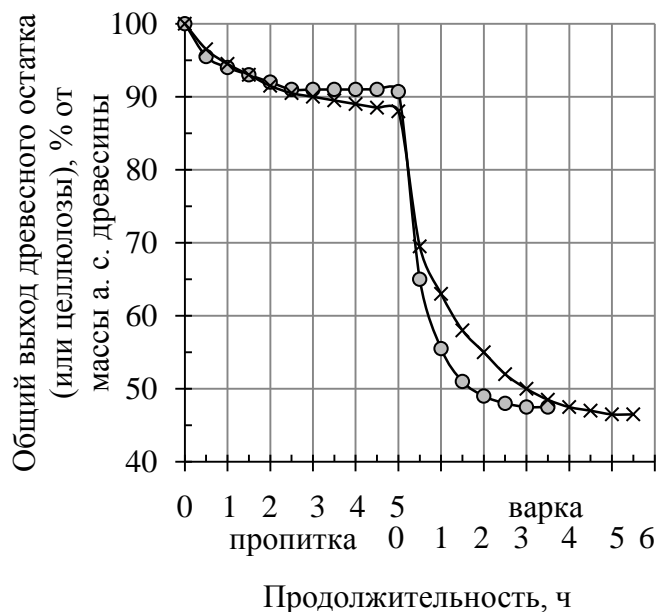


Рисунок 6. Изменение общего выхода древесного остатка (или целлюлозы) по этапам, в зависимости от концентрации, продолжительности процесса и температуры варки:

○ – пропитка при концентрации КОН 110 г  $K_2O/dm^3$ , варка при температуре 140 °С;

✕ – пропитка при концентрации КОН 140 г  $K_2O/dm^3$ , варка при температуре 130 °С

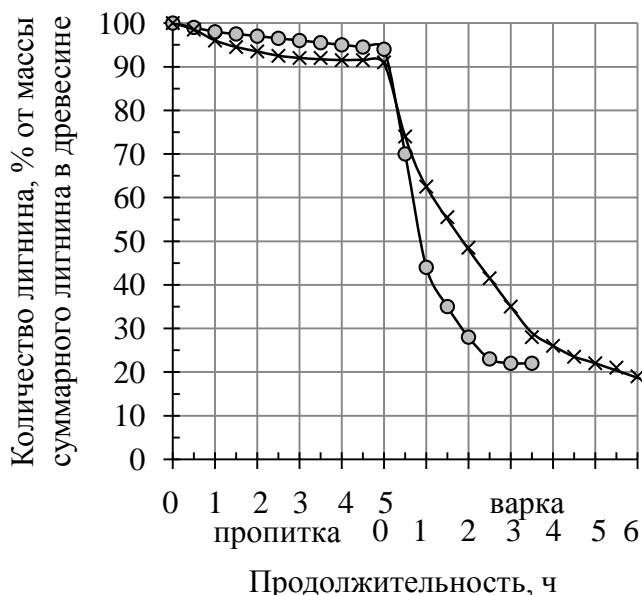


Рисунок 7. Количество суммарного лигнина, содержащегося в древесном остатке (целлюлозе) по стадиям пропитки и варки, в зависимости от концентрации, продолжительности процесса и температуры:

○ – пропитка при концентрации КОН 110 г  $K_2O/dm^3$ , варка при температуре 140 °С;

✕ – пропитка при концентрации КОН 140 г  $K_2O/dm^3$ , варка при температуре 130 °С

На втором этапе пропитки количество растворённого лигнина меньше, вероятно лигнин достаточно стоек к растворяющему действию щелочного раствора в данных условиях. На этапе подъёма температуры количество лигнина, переходящего в раствор, значительно возрастает и с течением варки снижается. Разделение древесной щепы на волокна при температуре варки 130 (140) °С происходит при выходе древесного остатка  $57 \pm 0,5$  ( $62 \pm 0,5$ ) % при растворении 44,5 (30,0) % лигнина от массы всего лигнина в древесине, соответственно.

Наибольшее количество экстрактивных веществ (ЭВ) переходит в раствор на первом этапе пропитки (0 ч...2,5 ч) (рисунок 8).

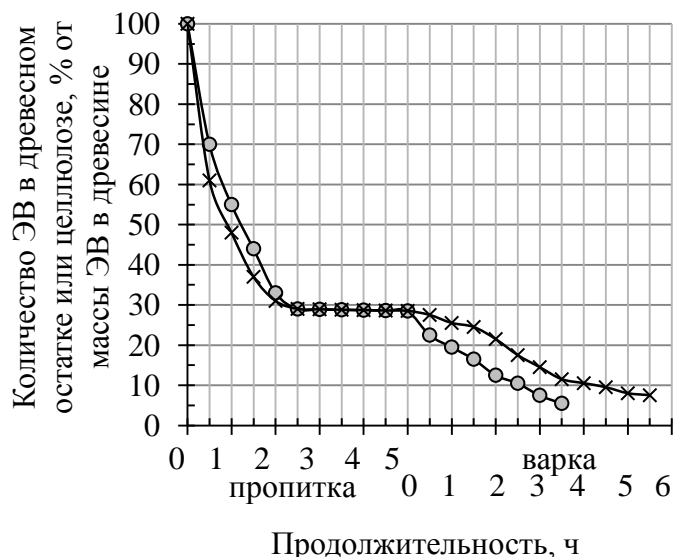


Рисунок 8. Количество ЭВ, содержащихся в древесном остатке (целлюлозе) по стадиям пропитки и варки, в зависимости от концентрации, продолжительности процесса и температуры. Экстрагент – ацетон:

○ – пропитка при концентрации КОН 110 г К<sub>2</sub>О/дм<sup>3</sup>, варка при температуре 140 °С;

✕ – пропитка при концентрации КОН 140 г К<sub>2</sub>О/дм<sup>3</sup>, варка при температуре 130 °С

Независимо от концентрации КОН в пропиточном растворе за пять часов пропитки в раствор перешло 71,5 % ЭВ от массы ЭВ в древесине. В период подъема температуры количество переходящих в варочный раствор ЭВ возрастает только для варки при температуре 140 °С. Таким образом, для варки при 140 °С суммарно в раствор переходит 94,5 %, а при 130 °С – 92,5 % ЭВ в целлюлозе от массы всех ЭВ в древесине. Содержание «вредной» смолы составляет: для варки при 130 °С 5,5 мг/100 г а.с. целлюлозы, а для варки при 140 °С – 9,0 мг/100 г а.с. целлюлозы.

Дана оценка количеству неизрасходованных реагентов в отработанных щелоках: концентрация КОН в диапазоне 70...74 (54...57) г/дм<sup>3</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 17...20 (19...23) г/дм<sup>3</sup>, не израсходовано на химические реакции КОН около 14 % (11%), N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> около 3,5 % (4,2 %) в зависимости от условий варки соответственно для температуры 130 °С (140 °С).

В *четвёртом подразделе экспериментальной части* приведены результаты структурно-морфологических и бумагообразующих свойств волокон. На рисунке 9 представлены микрофотографии образцов целлюлоз, полученных при конечной температуре 130 °С в течение 3 ч (рисунок 9.1) и 5 ч (рисунок 9.2). После 3 часов варки на конечной температуре (рисунок 9.1) видны как полностью отделившиеся волокна, так и несепарированные пучки волокон. Волокна цельные по длине, отделившиеся волокна изогнуты, поверхность неповреждённая. После 5 часов варки (рисунок 9.2) видно, что в пучках волокна отделены друг от друга. Волокна и пучки волокон пластичны и гибки, без повреждений клеточной стенки.

В таблице 1 приведены условия варок, показатели целлюлозы и характеристика волокон. Образец № 138 характеризуется несколько большим средним фактором формы и меньшей средней грубостью волокон, чем образец № 137. Это свидетельствует о том, что при более высокой (140 °С) температуре варки лигнин в большей степени удаляется из клеточной стенки волокна, способствует снижению её толщины и лучшей

пластичности и гибкости волокон. Несмотря на то, что при температуре варки 140 °С снижаются средний угол и индекс излома, оба образца имеют равную среднюю длину сегмента. В результате процесса делигнификации при температурах варки 140 °С и 130 °С получаются практически идентичные по структурно-морфологическим характеристикам волокна целлюлозы.



Рисунок 9.1 (×200)



Рисунок 9.2 (×200)

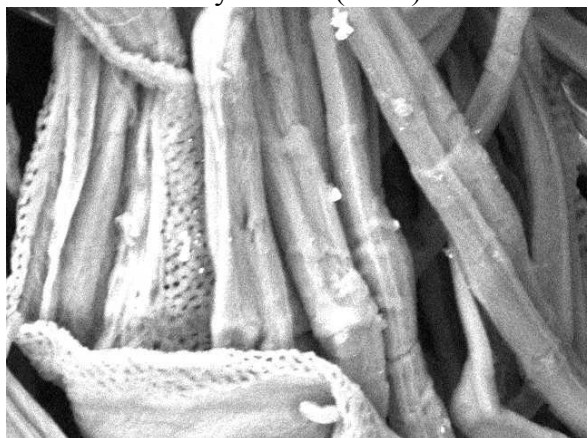


Рисунок 9.1 (×1000)

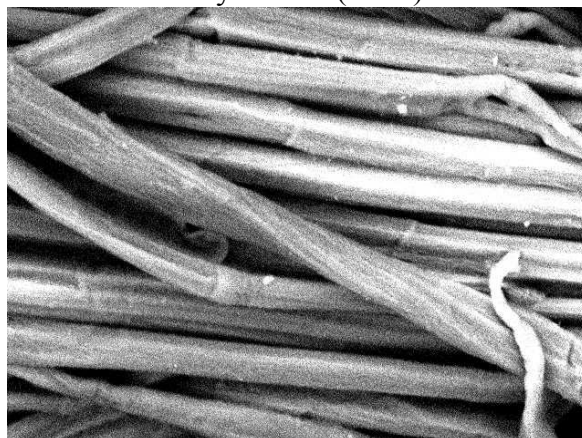


Рисунок 9.2 (×1000)

Рисунок 9. Микрофотографии образцов целлюлозы после варки древесины берёзы в системе ГК-Г-ИС-В при конечной температуре 130 °С в течение 3 ч (рисунок 9.1) и 5 ч (рисунок 9.2)

Все показатели (кроме сопротивления раздиранию) для технической целлюлозы № 138 выше, чем у образца № 137. Возможно, это связано с более ранней сепарацией древесины на волокна, и, как следствие, лучшим удалением лигнина из межклеточного вещества и слоев клеточной стенки при варке с температурой 140 °С. Наличие на поверхности волокон трещин приводит к возникновению внутренних напряжений в клеточной стенке и разрыву (разлому) волокна. Таким образом, варка в системе ГК-Г-ИС-В позволяет получать прочные и гибкие единичные волокна с невысокой способностью к фибрилляции и связеобразованию.

Таблица 1. Условия варок и показатели целлюлозы, полученной при температуре варки 140 °С и 130 °С

Наименование показателя	Образец целлюлозы	
	№138	№137
<b>Условия пропитки и варки</b>		
Концентрация КОН на пропитку, г/дм <sup>3</sup>	110	140
Продолжительность варки (на конечной температуре), ч	3,0	6,0
Температура, °С	140	130
<b>Показатели целлюлозы</b>		
Выход целлюлозы, % от массы древесины	46,9	45,6
Содержание лигнина, % от массы целлюлозы	3,3	3,1
Белизна, %	40,2	43,6
<b>Характеристика волокон целлюлозы</b>		
Число измеренных волокон	18902	18803
Средняя длина, мм	1,20±0,004	1,22±0,004
Средняя ширина, мкм	26,60±0,2	26,87±0,2
Средний фактор формы, %	90,8	90,1
Средняя грубость волокон, мкг/м	90,4	92,1
Средний угол излома, °	49,6	51,8
Средний индекс излома	1,10	1,19
Средняя длина сегмента, мм	0,94	0,94
<b>Характеристика размола волокон целлюлозы</b>		
Продолжительность размола, мин	70	96
Степень помола, °ШР	59,5	59,0
<b>Физико-механические показатели</b>		
Толщина, мм	0,092	0,095
Сопrotивление раздиранию, мН	830	900
Сопrotивление продавливанию, кПа	310	260
Разрывная длина, м	7400	6900
Сопrotивление излому, ч.д.п.	1700	1300

В пятом подразделе экспериментальной части представлены результаты исследования замкнутого цикла варки (повторное использование отработанного пропиточного раствора для следующей порции щепы и отработанного изобутилового спирта на варку) и возможности применения щелоков для получения органоминеральных удобрений.

Для проведения первой серии варок приняты следующие условия пропитки: концентрация раствора гидроксида калия 140 г К<sub>2</sub>О/дм<sup>3</sup>, жидкостный модуль 4:1, температура пропитки 20±2 °С, продолжительность пропитки 5 ч. Условия варки – жидкостный модуль 3,5:1,0, конечная температура 135±2 °С, продолжительность подъема температуры до конечной 0,5 ч и варка на конечной температуре 3,5 ч.

Изменения плотности пропиточного раствора и изобутанола по циклам применения приведены на рисунке 10. Циклы пропитки и варки проводились последовательно друг за другом. Увеличение плотности пропиточного раствора до третьего цикла варки обусловлено переходом легкорастворимых низкомолекулярных компонентов древесины в раствор. Замедление роста плотности с третьего до шестого цикла можно объяснить снижением скорости растворения веществ древесины из-за высокой концентрации в растворе ранее растворенных веществ древесины и продуктов их распада от предыдущих пропиток.

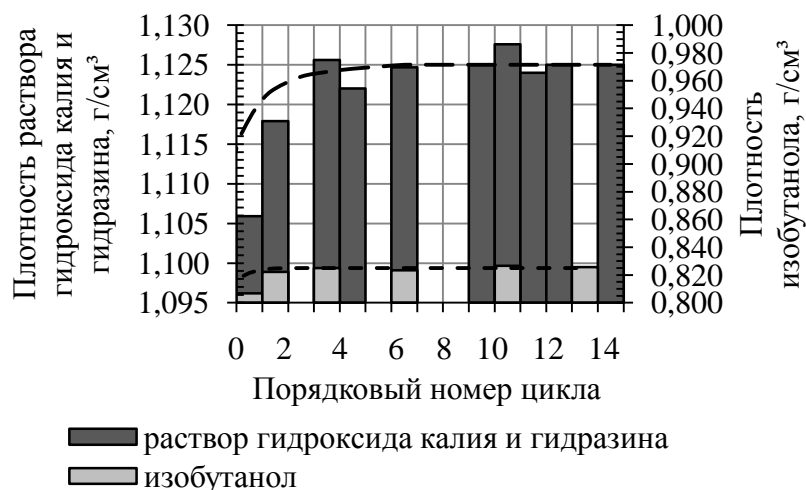


Рисунок 10. Гистограммы изменения плотности раствора гидроксида калия, гидразина (после пропитки) и плотности изобутанола (по завершении варки) в зависимости от номера варки в цикле

С шестого цикла пропитки плотность раствора КОН и плотность изобутилового спирта уравниваются. В таблице 2 представлены результаты варок в цикле из 13 варок.

Таблица 2. Результаты варок в цикле из 13 варок

№ варки в цикле	Выход, % от массы абс. сух. древесины	Лигнин, % от массы абс. сух. целлюлозы	Лигнин, % от массы абс. сух. древесины
1	45,7±0,3	4,7±0,3	2,2±0,3
3	47,8±0,3	5,3±0,3	2,5±0,3
6	47,2±0,3	4,5±0,3	2,1±0,3
10	46,5±0,3	4,6±0,3	2,2±0,3
13	47,3±0,3	5,0±0,3	2,4±0,3

Установлена возможность использования отработанных пропиточного раствора и изобутилового спирта для последующих циклов варки без ухудшения показателей качества целлюлозы. Повышение выхода целлюлозы по сравнению с первой варкой в цикле объясняется возможностью осаждения гемицеллюлоз из пропиточного раствора.

На рисунке 11 приведена принципиальная схема двухступенчатой варки в замкнутом цикле. На пропитку подают щепу и водные растворы гидроксида калия и гидразина. Дополнительно подают часть избыточного пропиточного раствора, образующегося по окончании пропитки при па-



раллельном цикле варки или от предыдущего процесса пропитки этого же цикла варки, хранящегося в буферной ёмкости. По окончании пропитки проводят отбор избыточного пропиточного раствора, и щепы с пропиточным раствором в смеси с варочной жидкостью поступает на варку.

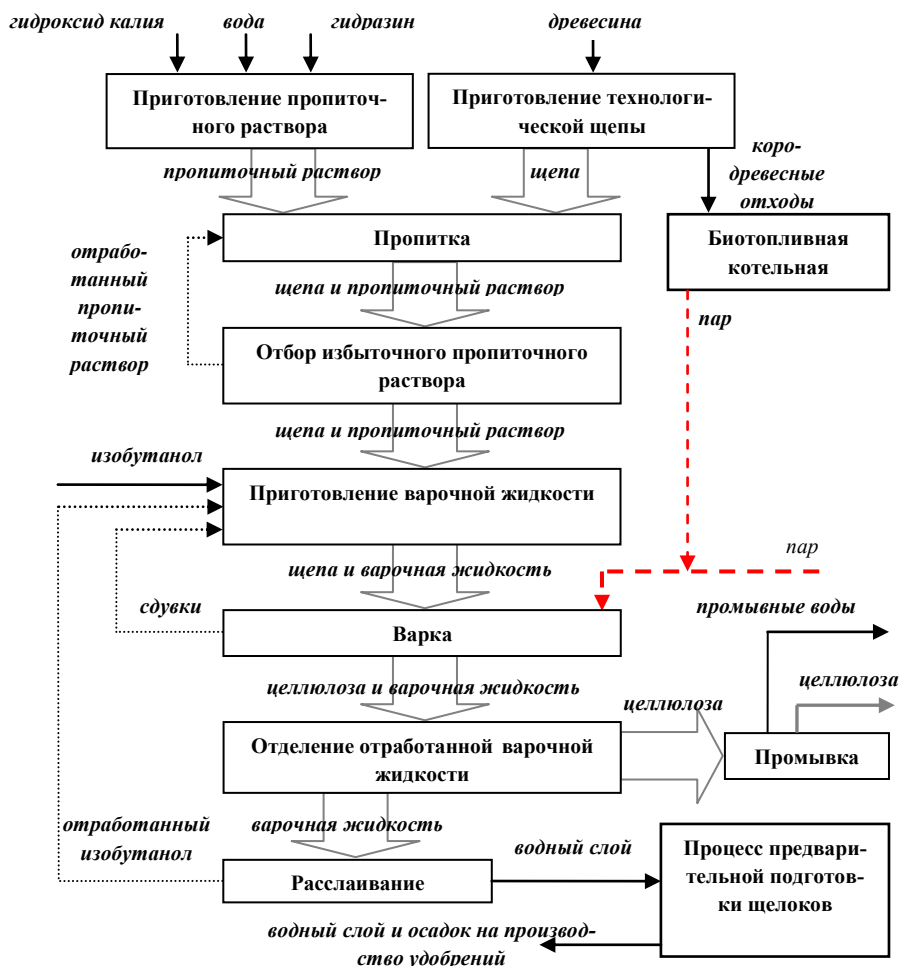


Рисунок 11. Принципиальная схема двухступенчатой варки целлюлозы в системе ГК-Г-ИС-В с замкнутым циклом

После варки варочную жидкость отделяют от целлюлозы. Для потока целлюлозы предусмотрена промывка, крепкий щёлк направляют на производство удобрений, а промывные воды на утилизацию. Отработанную варочную жидкость выдерживают в баке-аккумуляторе для разделения на два слоя. Верхний слой изобутилового спирта направляют на приготовление варочной жидкости, а нижний слой с осадком – на переработку для получения удобрений. Так как отработанный щёлк содержит остатки неизрасходованного гидразина, то для его разрушения горячий щёлк планируется пропустить паром.

Водный раствор отработанного чёрного щёлка без дополнительной обработки вносили в торф и перемешивали для получения образцов почвы (с содержанием калия от 0,1 до 3,0 г/образец). Затем в почву высевали семена горчицы. Для сравнения всхожести семян использовали торф

(фон с содержанием азота 0,1 г/образец и фосфора 0,5 г/образец), смесь торфа с добавкой KCl (с содержанием калия 0,1 г/образец и 0,5 г/образец). При внесении отработанного варочного раствора (с содержанием калия 0,1 г/образец) в почву действие на раннюю всхожесть семян горчицы, увеличение скорости их роста оказалось аналогичным воздействию внесения KCl (с содержанием калия 0,1 г/образец и 0,5 г/образец). При использовании в качестве удобрений отработанных калийных щелоков всхожесть увеличивается на 20 %.

В **экономической части** диссертации приведены технико-экономические показатели варки небелёной целлюлозы, осуществляемой сульфатным способом из лиственной древесины. На основании расчётов установлено, что при использовании новых реагентов для щелочного способа варки при установившемся режиме в цикле себестоимость 1 т целлюлозы будет ниже на 5 %, чем для классической сульфатной варки.

### **ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ**

1. Показано, что берёза, в силу анатомического строения и распространённости, является наиболее подходящим сырьём для реализации процесса делигнификации в системе ГК-Г-ИС-В с возможностью снижения конечной температуры варки.

2. Разработан двухступенчатый способ варки древесины берёзы в системе ГК-Г-ИС-В, при котором на первой ступени происходит низко-температурная пропитка ( $20 \pm 2$  °С), на второй – варка при температуре 130...140 °С с получением равномерно проваренной целлюлозы с выходом 47...52 % и содержанием лигнина 1,9...6,7 % (от массы а.с.д.), с расходами КОН (16...18 % в единицах  $K_2O$  к массе а.с.д.) и гидразина (6,5...7,0 % к массе а.с.д.).

3. Установлено, что на стадии варки делигнификация делится на два этапа. Первый этап – быстрый – от начала подъёма температуры до 1 ч варки на конечной температуре с удалением 47 % лигнина. Это обусловлено вводом КОН и гидразина в зону реакции с лигнином (на ступени пропитки), а также удержанием этих реагентов изобутанолом в капиллярно-пористой структуре древесины (на ступени варки). Вторым этапом – медленным – с почти постоянной скоростью диффузии растворённого лигнина, находящегося в оболочках волокон, в варочную жидкость без потребления КОН и с небольшим потреблением гидразина.

4. Установлено, что при пропитке зависимость изменения концентрации КОН носит топохимический, линейный характер с набуханием древесины. В раствор переходит до 10 % лигнина от его исходного содержания. Гидразин не участвует в химических реакциях, и его расход составляет около 0,2 % от массы а. с. древесины.

5. Доказано, что гидразин ускоряет процесс делигнификации древесины и защищает холоцеллюлозу от реакции отщепления с температуры

варки 125 °С. При температуре варки 130...140 °С отношение сохранённого выхода к удалённому лигнину лежит в интервале 1,3...1,6, в то время как при температуре варки 120...125 °С лежит в интервале 2,5...3,8. Следовательно, эффективность действия гидразина при температуре  $\geq 130$  °С позволяет увеличить избирательность варки в 1,9...2,3 раза.

6. Установлено, что при температуре варки 140 (130) °С процесс разделения древесины на волокна начинается через 40 (90) мин после начала подъёма температуры до конечной и завершается к 70 (130) мин варки; при этом выход древесного остатка снижается с 62 % до 54 % (с 57 % до 54 %) соответственно.

7. Установлено, что снижение температуры делигнификации не влияет на структурно-морфологические характеристики волокон. Целлюлоза, полученная при температуре 140 °С, размалывается на 25 % быстрее по сравнению с целлюлозой, полученной при температуре варки 130 °С и на 75 % дольше, чем натронная целлюлоза из древесины берёзы. Получены прочные и гибкие волокна с невысокой способностью к связеобразованию. Целлюлозу можно использовать в композиции бумаги и картона для повышения показателей сопротивления раздиранию и излому.

8. Комбинированное действие щелочного раствора и изобутанола снижает содержание экстрактивных веществ и «вредной» смолы в целлюлозе. Содержание «вредной» смолы при варках с температурами 130 °С (140 °С) составляет 5,5 (9,0) мг/100 г а.с. целлюлозы, что на 60...78 % ниже, чем у сульфатной целлюлозы из древесины берёзы.

9. Экспериментально доказана возможность создания замкнутого цикла варки в системе ГК-Г-ИС-В без ущерба для качества целлюлозы. Предложенная схема позволит многократно использовать растворы гидроксида калия, гидразина и изобутилового спирта и реализовать процесс с максимально безотходным замкнутым циклом.

10. Выявлено, что при использовании отработанных калийсодержащих щелоков в качестве органоминеральных удобрений всхожесть семян увеличивается на 20 %.

11. Предварительные экономические расчёты показывают, что при разработанном способе варки (в установившемся режиме) себестоимость 1 т целлюлозы ниже на 5 %, чем при классической сульфатной варке.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Издания, рекомендованные ВАК Минобрнауки РФ:

1. Пазухина Г. А., Удальцов В. А. Особенности делигнификации древесины берёзы в условиях низкотемпературной варки в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии: Вып. 210.: СПб ГЛТУ, 2015. – С. 201 – 211.

2. Удальцов В. А., Пазухина Г. А. К вопросу о делигнификации древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода // ИВУЗ «Лесной журнал» № 4/346. – Архангельск: САФУ им. М. В. Ломоносова, 2015. – С. 156 – 165.

**Публикации, в прочих изданиях:**

3. Удальцов В.А., Вураско А.В. Свойства целлюлозных волокон, полученных в варочной системе гидроксид калия - гидразин - изобутиловый спирт - вода из древесины берёзы // Вестник Технологического университета, Казань, 2017. Т. 20. № 17. – С. 24-28.

4. Удальцов В. А., Давляшин К. С., Пазухина Г. А. Делигнификация древесины в системе гидроксид калия – изобутанол – вода в присутствии гидразина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. V Всерос. конф. с междунар. участием. – Барнаул, 2012. – С. 71 – 72.

5. Удальцов В. А. Гидроксид калия как эффективный делигнифицирующий реагент для решения ряда экологических проблем производства целлюлозы // Исследования молодежи – экономике, производству, образованию: IV Всерос. заочн. молодежн. научно-практ. конф. – Сыктывкар, 2013. С. 119 – 120.

6. Удальцов В. А., Пазухина Г. А. Возможности совершенствования щелочного способа делигнификации древесины // Физикохимия растительных полимеров: V междунар. конф. – Архангельск, 2013. С. 244.

7. Пазухина Г. А., Удальцов В. А. Характеристика волокон и физико-механических свойств целлюлозы из древесины берёзы, выделенной с использованием системы гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: матер. II междунар. научно-техн. конф. – Архангельск: САФУ им. М. В. Ломоносова, 2013. – С. 182 – 186.

8. Удальцов В. А., Смирнова Е. Г., Пазухина Г. А. Целлюлоза из древесины берёзы, полученная низкотемпературной варкой в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: матер. междунар. научно-техн. конф. – Минск, 2014. Ч. 2. – С. 162 – 166.

9. Удальцов В. А., Вураско А. В. Замкнутый цикл варки целлюлозы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода // Инновации – основа развития целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности: матер. VI Всероссийской отраслевой научн.-практ. конф. – Пермь: Пермский ЦНТИ, 2016. – С. 158 – 164.

10. Удальцов В.А., Вураско А.В. Использование щелоков от варки берёзы в системе гидроксид калия-гидразин-изобутиловый спирт-вода для удобрения и стимуляции роста растений // Лесная наука в реализации концепции уральской инженерной школы: социал.-эконом. и эколог. проблемы лесного сектора экономики: матер. XII междунар. научн.-техн. конф. – Екатеринбург, 2019. – С. 506-509.

11. Удальцов В.А., Вураско А.В. Процесс растворения компонентов древесины берёзы при двух различных температурах варки в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода // Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности: матер. VII Всерос. отраслевой науч.-практ. конф. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2019. – С. 87-91.

**Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Учёному секретарю диссертационного совета Д 212.281.02, e-mail: d21228102@yandex.ru**

Подписано в печать \_\_\_\_\_. Тираж 100 экз. Заказ № \_\_\_\_\_.  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет». 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37. Отдел оперативной полиграфии.