

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский государственный лесотехнический университет»

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

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель –  
доктор технических наук  
Вураско Алеся Валерьевна

Екатеринбург  
2022

## СОДЕРЖАНИЕ

|  | Стр. |
|--|------|
| Введение .....   | 5    |
| 1 Аналитический обзор литературы .....   | 11   |
| 1.1 Особенности древесины берёзы как сырья для производства<br>целлюлозы .....   | 11   |
| 1.1.1 Значение древесины берёзы для химической переработки ...   | 11   |
| 1.1.2 Физические, морфологические и анатомические свойства<br>древесины берёзы .....   | 11   |
| 1.1.3 Химические свойства древесины берёзы .....   | 13   |
| 1.1.4 Особенности химической переработки древесины берёзы ...  | 18   |
| 1.2 Получение целлюлозы щелочными методами с использованием<br>соединений калия .....  | 20   |
| 1.2.1 Возможность применения гидроксида калия для щелочной<br>делигнификации растительного сырья .....                                   | 20   |
| 1.2.2 Исследование щелочных варок с применением КОН для<br>различных видов растительного сырья .....                                     | 21   |
| 1.2.3 Возможность применения отработанных варочных щелоков<br>на калиевом основании в качестве удобрений для сельского<br>хозяйства..... | 27   |
| 1.3 Гидразин и его применение при щелочных варках .....  | 30   |
| 1.3.1 Основные сведения о гидразине .....  | 30   |
| 1.3.2 Гидразин в технологии получения целлюлозы .....  | 35   |
| 1.3.3 Применение гидразина в щёлочно-спиртовых варках .....  | 38   |
| 1.4 Ограниченно смешивающиеся с водой жидкости и их применение<br>для делигнификации древесины.....                                      | 39   |
| 1.4.1 Общие сведения об органосольвентных варочных системах..  | 39   |
| 1.4.2 Применение класса бутиловых спиртов для<br>органосольвентных варок .....   | 40   |
| 1.4.3 Обоснование выбора изобутанола .....   | 45   |
| 1.5 Выводы и постановка задач по литературному обзору .....  | 47   |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 2     | Методическая часть.....  | 50 |
| 2.1   | Подготовка древесины берёзы для анализов и варки .....   | 50 |
| 2.2   | Методика проведения калиевых варок в присутствии гидразина и изобутилового спирта .....  | 50 |
| 2.3   | Методика определения концентрации гидразина в пропиточном и варочном растворах .....   | 52 |
| 2.4   | Методики анализа древесных остатков и целлюлозы.....   | 54 |
| 2.5   | Определение содержания «вредной» смолы в целлюлозе.....  | 55 |
| 2.6   | Методика расчёта расхода гидроксида калия на химические реакции с древесиной при пропитке и варке .....  | 56 |
| 2.7   | Характеристика волокон целлюлозы с использованием прибора Файбертестер .....   | 57 |
| 3     | Экспериментальная часть.....   | 59 |
| 3.1   | Компонентный состав древесины берёзы и описание исследуемого способа варки .....   | 59 |
| 3.1.1 | Компонентный состав древесины .....  | 59 |
| 3.1.2 | Описание исследуемого способа варки .....  | 60 |
| 3.1.3 | Выбор и обоснование режима пропитки .....  | 61 |
| 3.2   | Исследование влияния основных технологических факторов варочной системы гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода на процесс делигнификации и выход целлюлозы ..... | 65 |
| 3.2.1 | Результат влияния гидроксида калия и гидразина при пропитке и варке древесины .....  | 65 |
| 3.2.2 | Процессы, происходящие при варке .....   | 71 |
| 3.3   | Исследование и сравнение процесса делигнификации и растворения компонентов древесины берёзы при двух различных конечных температурах варки .....                         | 78 |
| 3.4   | Характеристика и свойства волокон, выделенных из древесины берёзы .....  | 97 |
| 3.4.1 | Исследование волокон целлюлозы, полученных при варке при температуре 140 °С .....  | 97 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.4.2 | Сравнительное исследование волокон целлюлозы, полученных при варке при температуре 140 °С и температуре 130 °С ..... | 100 |
| 3.5   | Исследование повторного использования реагентов .....  | 112 |
| 3.5.1 | Влияние повторного использования части пропиточного раствора и изобутилового спирта на варку целлюлозы .....         | 113 |
| 3.5.2 | Принципиальная технологическая схема получения целлюлозы .....   | 118 |
| 3.5.3 | Оценка возможности использования отработанного варочного раствора в качестве органоминеральных удобрений .....       | 120 |
| 4     | Экономическая часть .....  | 123 |
|       | Общие выводы .....   | 133 |
|       | Список сокращений .....  | 136 |
|       | Список литературы .....  | 137 |

## ВВЕДЕНИЕ

Значительная часть производственных мощностей в развитых странах приходится либо на неэффективное, либо на старое оборудование, ожидаются различные меры, направленные на рационализацию производства в целлюлозно-бумажной промышленности [43, с. 117]. Проводится переориентирование старых линий по производству целлюлозы на выпуск высококачественной товарной целлюлозы, в том числе целлюлозы для химической переработки и особенно измельчённой (ввиду повышения доходов в странах Южной Америки, Ближнего Востока, Северной Африки и Азии) [43, с. 116]. Наличие избыточных мощностей в секторе производства целлюлозы вызвало переход предприятий на выпуск продукции с высокой добавочной стоимостью, некоторые компании в США расширили выпуск целлюлозы специального назначения или измельчённой целлюлозы [44, с. 104]. Вводятся в эксплуатацию современные линии для производства сульфатной целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины, с возможностью производства широкого круга биопродуктов [44, с. 105].

Среди комплекса мер, направленных на повышение эффективности и конкурентоспособности предприятий особо выделяются такие как глубокая переработка биомассы, энергоэффективность и «зелёные» технологии. Наиболее распространённый способ производства целлюлозы – сульфатный, к настоящему времени подвергся многочисленным модификациям. Несмотря на это, у способа остаются недостатки – использование соединений серы и сложная система регенерации. В качестве альтернативы предлагается щелочной способ, в котором вместо соединений натрия для делигнификации при варке древесины действуют соединения калия. Разработанный лабораторный способ для получения целлюлозы в многокомпонентной системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода позволит реализовать следующие решения. Например, при попадании соединений натрия в почву они вызывают её эрозию, соединения натрия негативно влияют на почву [168]. Также согласно имеющимся данным, со-

единения лигнина можно использовать в качестве удобрений [92, с. 23-25]. Следовательно, при переходе на варку с гидроксидом калия появляется возможность утилизации отработанных щелоков в качестве органоминеральных удобрений, которые не оказывают негативного воздействия на почву [145; 168]. При этом необходимость использования сложной системы регенерации как в сульфатном производстве отпадает. Следует отметить, что переход на варку с различными соединениями калия позволит снизить выбросы серосодержащих соединений в атмосферу.

**Актуальность темы.** Разработка новых, экологически-малоопасных технологий получения целлюлозы с повышенным выходом и пониженной энергоемкостью с учетом 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, снизить конечную температуру варки, исключить систему регенерации 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 ин-

терес 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 исследования.** 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 древесины 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.** 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 использовано физическое моделирование, стандартные и специально разработанные методики анали-



за, используемые в исследовательской практике по целлюлозно-бумажному производству, с применением современных измерительных средств и вычислительной техники. Для математической обработки результатов использовалась программа «*Statistica*».

**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» (24-26 апреля, Барнаул, 2012); IV Всероссийской заочной молодежной научно-практической конференции «Исследования молодежи – экономике, производству, образованию» (23-25 апреля, Сыктывкар, 2013); V международной конференции «Физикохимия растительных полимеров» (8-11 июля, Архангельск, 2013); II Международной научно-технической конференции «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (10-12 сентября, Архангельск, 2013); Международная научно-техническая конференция «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (26-28 ноября, Минск, 2014); VI Всероссийская отраслевая научно-практическая конференция «Инновации – основа развития целлю-

лозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности» (18-19 марта, Пермь, 2016); XII Международная научно-техническая конференция «Лесная наука в реализации концепции уральской инженерной школы: социально-экономические и экологические проблемы лесного сектора экономики» (21-22 мая, Екатеринбург, 2019); VII Всероссийская отраслевая научно-практическая конференция «Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности» (22-23 апреля, Пермь, 2019).

## 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Особенности древесины берёзы как сырья для производства целлюлозы

**1.1.1 Значение древесины берёзы для химической переработки.** Лесные ресурсы России составляют более 80 млрд м<sup>3</sup> древесины, из них 80 % составляет хвойный и 20% лиственный лес [115]. В результате длительной и интенсивной эксплуатации наиболее ценные хвойные леса истощаются, что способствует расширению площадей, занятых лиственными породами, в основном берёзы и осины [116, с. 6]. В ЦБП из лиственной древесины получают полуфабрикаты (сульфитную, бисульфитную, сульфатную целлюлозу, полуцеллюлозу и древесную массу), которые используют для выработки различных видов бумаги и картона и для химической переработки [94, с. 26; 56, с. 13; 116, с. 39].

В лесном фонде России берёза по занимаемой площади находится на третьем месте после лиственницы и сосны, а по запасам древесины – на четвёртом, уступая, кроме названных хвойных пород, также и ели. Берёза способна расти и возобновляться в различных лесорастительных условиях, что, важно с точки зрения восстановления ресурсов и экологии. В естественных условиях в России произрастают более 70 видов берёзы. Наибольшее хозяйственное значение имеют берёза повислая (бородавчатая, или плакучая), пушистая, даурская и ребристая (жёлтая) [29, с. 18; 94, с. 24].

**1.1.2 Физические, морфологические и анатомические свойства древесины берёзы.** Берёза типичная заболонная порода. Центральная часть древесины мало отличается от периферийной по содержанию влаги [94, с. 24; 105, с. 59]. Годичные кольца относительно узкие. Сердцевинные лучи многочисленные, узкие одно-, двух-, и трёхрядные, уже диаметра сосудов. Берёза является рассеяннососудистой породой. Сосуды тонкостенные среднего диаметра, не-

многочисленные и равномерно распределены по всей ширине годичного кольца. Основная масса древесины состоит из тонкостенных и с умеренно утолщёнными стенками трахеид. Трахеиды преимущественно располагаются радиальными извилистыми рядами [40, с. 55]. При сушке древесина значительно усыхает, но сушится легко. Древесина прочная, мягкая, умеренно вязкая и тяжёлая, легко поддаётся механической обработке. Для неё характерна малая стойкость к гниению [40, с. 55-58], в срубленном виде хранящаяся древесина легко поражается грибами, вызывающими гниль [94, с. 24], но выгодно отличается от древесины осины, у которой гнилями поражено 30...80 % растущей спелой древесины [40, с. 152].

Берёза, как и другие лиственные породы, состоит из трёх видов ткани: механической, состоящей из волокон либриформа и волокнистых трахеид; водопроводящей, которая состоит из сосудов и трахеид; а также запасающей, состоящей из паренхимных клеток сердцевинных лучей и вертикальной паренхимы [94, с. 30; 105, с. 47]. Основной анатомический элемент – это клетки либриформа, которые являются прозенхимными клетками. Они занимают около 60...70 % объёма древесины [9, с. 201], имеют веретенообразную форму, с узкими полостями и толстыми стенками со щелевидными порами и примерно в два раза тоньше трахеид [42, с. 40]. Длина клеток либриформа колеблется от 0,5 до 1,7 мм при ширине 0,02...0,03 мм [94, с. 30].

Трахеиды лиственных пород подразделяются на два вида: сосудистые и волокнистые. Сосудистые трахеиды представляют собой короткие неперфорированные клетки, в стенках которых имеется большое количество окаймлённых пор. Они располагаются вертикальными рядами вокруг мелких сосудов и выполняют проводящую функцию. Волокнистые трахеиды – это толстостенные волокна с окаймлёнными порами, узкой полостью и заострёнными концами. Они выполняют как механические, так и водопроводящие функции [9, с. 203; 94, с. 30]. Длина трахеид 1,0...1,5 мм [94, с. 30].

Сосуды являются проводящими элементами и занимают 20...30 % объёма древесины [9, с. 203]. Они, как и клетки либриформа, – мёртвые клетки и представляют собой капилляры, которые тянутся вдоль ствола [74, с. 5-6]. Состоят сосуды из отдельных коротких, но широких клеток (члеников) длиной 0,4...0,7 мм, с широкой полостью и тонкой оболочкой. У берёзы стенки сосудов в местах их контактов имеют лестничную перфорацию (несколько отверстий, расположенных упорядоченно), а также окаймлённые и простые поры. Протяжённость сосудов в стволе дерева составляет от 0,02 м до 1 м. Размещаются они в древесине одиночно или группами [94, с. 30].

Паренхимные клетки – это живая ткань, которая, помимо запасающей, выполняет проводящую функцию. Они образуют сердцевинные лучи и ряды вертикальной паренхимы и занимают большой объём (10 % и выше), чем в древесине хвойных [42, с. 41; 73, с. 88].

Серцевинные лучи представляют собой лентовидные ряды клеток, направленные от центра ствола к периферии, и предназначены для передачи питательных веществ в радиальном направлении. В древесине лиственных пород они развиты сильнее (5...34 % объёма ствола), и крупнее по размеру, чем у хвойных пород, по составу гомогенны – содержат только паренхимные клетки. Располагаются они в один, два, три и иногда четыре ряда [9, с. 204; 94, с. 31]. Вертикальная паренхима у берёзы встречается редко [105, с. 54].

**1.1.3 Химические свойства древесины берёзы.** Древесина берёзы представляет собой сложный комплекс растительных полимеров – целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина и экстрактивных веществ, которые являются основными структурными компонентами, образующими стенки клеток. Целлюлоза в виде микрофибрилл образует каркас стенок клеток, а лигнин и гемицеллюлозы заполняют промежутки между целлюлозными структурами, то есть являются инкрустирующими элементами [55, с. 26; 98, с. 17; 138, с. 41].

Отдельные породы древесины берёзы существенно различаются по композиционному составу, что влияет на химическую переработку древесины и свойства получаемой целлюлозы (таблица 1.1). Помимо этого, в пределах породы состав зависит от возраста и места произрастания [62, с. 22].

Таблица 1.1 – Композиционный состав древесины берёзы (род *Betula*) различных пород, %

| Порода                           | Целлюлоза | Лигнин | Пентозаны | Экстрактивные вещества | Источник       |
|----------------------------------|-----------|--------|-----------|------------------------|----------------|
| Берёза                           | 48,5      | 19,4   | 25,1      | 2,5*                   | 98, с. 48      |
| повислая                         | 45,3      | 23,9   | 25,3      | 2,1**                  | 98, с. 48      |
| (бородавчатая) <i>B. pendula</i> | 35,4      | 19,7   | 22,1      | 1,4*                   | 9, с. 190      |
|                                  | 31,0      | 19,5   | 28,3      | 3,5*; 2,4**            | 9, с. 190      |
| ( <i>B. verrucosa</i> )          | 41,0      | 22,0   | 27,5***   | 3,2**                  | 159, с. 24     |
| Берёза                           | 39,4      | 21,4   | 29,7***   | 2,6**                  | 138, с. 23     |
| бумажная                         | 38,3      | 22,0   | –         | –                      | 98, с. 48      |
| <i>B. papyrifera</i>             |           |        |           |                        |                |
| Берёза                           | 45,8      | 20,3   | 28,7      | –                      | 74, с. 512-513 |
| пушистая                         | 34,1      | 21,2   | 22,0      | 1,3**                  | 74, с. 512-513 |
| <i>B. Pubescens</i>              | 42,5      | 20,1   | 24,3      | 2,9*                   | 9, с. 190      |
|                                  | 45,1      | 19,1   | 25,2      | 3,1**                  | 9, с. 190      |
| Берёза                           | 50,0      | 19,5   | 25,0      | 1,8*;<br>2,7...3,7**   | 94, с. 46      |
|                                  | 41,0      | 21,0   | 28,0      | 2,2*                   | 56, с. 14      |
| Берёза жёлтая                    | 46,4      | 24,21  | 24,4      | 3,05*;<br>0,99**       | 24, с. 58      |
| Берёза белая                     | 47,4      | 20,11  | 26,4      | 1,92*;<br>1,74**       | 24, с. 58      |
| Берёза даурская                  | 50,0      | 19,4   | 26,9      | 0,3*<br>2,0**          | 74, с. 512-513 |
| <i>B. dahurica</i>               |           |        |           |                        |                |

\* – экстракция водой;

\*\* – экстракция органическими растворителями;

\*\*\* – глюкуроноксиан.

Лиственные породы содержат меньше лигнина (18...24 %) и больше гемицеллюлоз (25...35 %) по сравнению с хвойными породами умеренной климатической зоны (соответственно 27...30 % и 20...25 %). В лиственных породах на пентозаны приходится 16...33 % и только 2...5 % на гексозаны. А хвойные породы содержат больше гексозанов (13...18 %) и меньше пентозанов (5...13 %), чем лиственные. Содержание целлюлозы в древесине лиственных и хвойных пород примерно одинаково и лежит в пределах 35...50 % [9, с. 188].

Целлюлоза – один из самых распространённых природных полимеров. Степень полимеризации (СП) древесной целлюлозы 5000...10000 [9, с. 227]. Во всех древесных породах целлюлоза имеет одинаковое строение. Молекула целлюлозы состоит из длинных цепочек молекул  $\beta$ -D-глюкопиранозы (остатков  $\beta$ -D-глюкозы), соединённых гликозидной связью 1-4, на концах которой нередуцирующее и редуцирующее звено. Редуцирующее концевое звено придаёт целлюлозе восстанавливающую способность [138, с. 24-25].

Степень набухания, механические свойства и химическая стойкость обусловлены молекулярной неоднородностью целлюлозы [74, с. 91]. Молекулы целлюлозы объединены в микрофибриллы, которые неоднородны и имеют кристаллические (упорядоченные) и аморфные (неупорядоченные) участки. Кристаллические участки являются достаточно устойчивыми, но из-за наличия аморфных участков макромолекула целлюлозы подвергается кислотному и щелочному гидролизу [9, с. 237-241]. Однако, благодаря высокой исходной степени полимеризации, надмолекулярной структуре и особенностям строения клеточной стенки (основное количество целлюлозы, находится в слое  $S_2$  и защищено внешними и внутренними слоями) целлюлоза проявляет значительную устойчивость к воздействию варочных растворов по сравнению с другими компонентами древесины [15, с. 11; 73, с. 91]. Содержание целлюлозы в древесине берёзы в зависимости от вида и места произрастания колеблется от 37,9 % до 46,8 % [74, с. 512-513].

Гемицеллюлозы – это гетерополисахариды, которые состоят из нескольких компонентов – сахаров, обычно разветвлённые и имеющие низкую молекулярную массу (СП 50...200). Лиственные породы древесины содержат 10...35 % О-ацетил-4-О-метилглюкуроноксила и 3...4 % глюкоманнана, в то время как хвойные гемицеллюлозы содержат 10...15 % 4-О-метилглюкуроноарабиноксила и 15...20 % О-ацетилгалактоглюкоманнана [138, с. 28-30] (в среднем для берёзы 20,5 % 4-О-метилглюкуроноксила и 1% глюкоманнана) [41, с. 90]. В ксилане берёзы соотношение D-ксилозы и 4-О-метил-D-глюкуроновой кислоты 10...11:1 [98, с. 88], количество ацетильных групп колеблется от 4,5 % до 5,8 % [98, с. 88; 117, с. 208]. СП ксилана берёзы изменяется от 20 до 200 [98, с. 89]. Ксиланы лиственных пород содержат небольшое количество рамнозы и галактуроновой кислоты. Редуцирующий конец ксиланов состоит из комбинации звеньев ксилозы, рамнозы и галактуроновой кислоты, которые ответственны за устойчивость к воздействию щёлочи на молекулы ксилана [98, с. 89].

Глюкоманнан лиственных пород состоит из звеньев D-маннопираноз и D-глюкопираноз в соотношении 1...2:1 [15, с. 17], цепи либо линейные, либо слабо разветвлены [9, с. 307], у берёзы имеет среднюю СП 65 [41, с. 94].

Повышенное содержание пентозанов в технической лиственной целлюлозе облегчает её размол, увеличивает сопротивление продавливанию и обеспечивает в целом прочность бумажного листа [65; 100, с. 20-21; 133]. Благодаря полярности и гидрофильности, гемицеллюлозы, расположенные на поверхности микрофибрилл целлюлозы и находящиеся в аморфных областях, притягивают воду и набухают, ослабляя структуру волокон и повышая их гибкость и пластичность. Проникновению воды в межфибриллярные пространства способствует наличие в гемицеллюлозах полярных карбоксильных групп. Чем выше содержание гемицеллюлоз в бумажной массе, тем легче идёт размол (фибрилляция волокон) и тем прочнее бумага [49, с. 39-40; 100, с. 18; 102, с. 14].

Древесина также содержит нецеллюлозные полисахариды: крахмал и пектин. Крахмал является резервным питательным веществом [74, с. 383]. В тканях



лиственных пород массовая доля крахмала достигает 2...5 % [9, с. 311]. Пектин – основной компонент первичной стенки и межклеточного вещества в растущих клетках [105, с. 27; 138, с. 30], но в старых клетках сохраняется в небольших количествах [9, с. 321].

Лигнин – третий составляющий компонент клеток растений, определяющий, главным образом, физико-механические свойства древесины [138, с. 30-31]. По природе лигнин – полифенол и состоит из фенилпропановых единиц [132, с. 55]. Располагается в основном в срединной пластинке и во вторичной стенке. Срединная пластинка на 60 % состоит из лигнина, а вторичная стенка на 20 %. В слое S<sub>2</sub> сосредоточено основное (63...74 %) количество лигнина [138, с. 44]. Повышенное содержание лигнина отмечено в углах клеток [159, с. 139]. Содержание лигнина убывает от наружных слоёв вторичной стенки к внутренним [30; 63]. Лигнин придаёт стенкам клеток гидрофобность, прочность и плотность, биостойкость [90, с. 9]. Для него характерна химическая неоднородность как для различных видов растений, так и для различных тканей, клеток и слоёв клеточной стенки в пределах одного и того же вида растения [98, с. 119; 138, с. 31]. Строение лигнина лиственных пород более сложное по сравнению с лигнином хвойных пород, что связано с различным относительным содержанием гваяцилпропановых и сирингилпропановых структурных единиц [19, с. 708-709; 159, с. 123-124]. Содержание сирингильных единиц в типичном для лиственных пород в гваяцил-сирингильном лигнине лежит в пределах 20...60 % [98, с. 120]. Строение лигнина древесины берёзы различается в зависимости от его расположения. Вторичная стенка сосудов содержит лигнин, который состоит в основном из гваяцилпропановых единиц. Лигнин вторичных стенок волокон и лучевой паренхимы в основном состоит из сирингилпропановых единиц. Лигнин срединных пластинок и углов клеток состоит из примерно равного количества сирингилпропановых и гваяцилпропановых единиц [135; 138, с. 33].

Лиственный лигнин содержит больше метоксильных групп: в клеточной стенке 4,8 % и в срединной пластинке 13,6 %, в то время как в хвойном содер-

жится 4,3 % и 10,8 %, соответственно [91, с. 27]. Общее содержание метоксилов в лиственном лигнине составляет 17...22 % [94, с. 47]. Соотношение метоксильных групп на 100 фенилпропановых единиц в лиственных лигнинах 140...160, что значительно больше, чем у хвойных – 92...96 [159, с. 136]. Лиственные лигнины имеют более низкую молекулярную массу, чем хвойные, поэтому лиственные породы древесины делигнифицируются легче [118; 132, с. 55]. Лиственные лигнины более линейные и менее разветвлённые, чем хвойные. Учитывая такие различия в строении можно объяснить, почему проще вырабатывать сульфатную целлюлозу из лиственных пород, чем из хвойных пород [159, с. 135-136].

Содержание экстрактивных веществ в древесине большинства европейских хвойных и лиственных пород составляет обычно 2...4 % [73, с. 206]. Экстрактивные вещества представляют собой жирные и смоляные кислоты, жиры, воска, стерины, эфирные масла, углеводы, фенолы, алкалоиды, протеины, соли органических кислот [9, с. 497; 94, с. 47]. Для лиственных пород характерно низкое содержание свободных жирных кислот 5...9 % [94, с. 49] и высокое содержание неомыляемых веществ (для берёзы выше 30 %) [48, с. 113]. Они создают определённые проблемы при производстве целлюлозы и бумаги, являясь источником образования так называемой «вредной» смолы. Экстрактивные вещества сосредоточены главным образом в смоляных ходах и лучевых паренхимных клетках, содержатся в полостях клеток и в межклеточных пространствах, могут пропитывать клеточные стенки [73, с. 206; 98, с. 141].

Высокое содержание у берёзы жирных кислот, выше чем у ели (63,2 % и 48,5 %) вызывает «смоляные» затруднения [48, с. 50]. Содержание нейтральных веществ в смоле берёзовой древесины превышает 90 % [48, с. 114].

**1.1.4 Особенности химической переработки древесины берёзы.** Существенно отличаясь от хвойной, лиственная древесина требует особого подхода при её переработке в ЦБП. Во-первых, являясь гладкокорой породой, берёза вы-

зывает затруднения при окорке [56, с. 13-14]. Качество окорки очень важно, так как в коре содержится бетулин, и в процессе промывки целлюлозы после варки могут быть затруднения с экстрактивными веществами [159, с. 166]. Во-вторых, с технологической точки зрения важными физическими свойствами древесины являются плотность, пористость и проницаемость древесины, а также влажность, которые влияют на пропитку древесины химическими реагентами [9, с. 223; 55, с. 23; 62, с. 17-20].

Берёза пушистая и повислая имеют примерно одинаково высокую плотность древесины –  $620 \text{ кг/м}^3$  (при влажности 12 %) [94, с. 24], выше, чем у осины, ели и сосны [94, с. 39-41]. Однако плотная древесина позволит получить больший выход целлюлозы при загрузке котла, а так как берёза является заболонной породой, то её древесина относительно легко пропитывается варочными растворами. Следует отметить, что высокая плотность древесины требует повышенных расходов энергии при рубке её в щепу [67, с. 27]. В отличие от хвойных пород, тонкомерная древесина лиственных пород равноценна крупномерной [56, с. 14], возможно, что с экономической точки зрения будет выгоднее перерабатывать и такую древесину.

По сравнению с осиной и некоторыми другими лиственными породами у берёзы длинные волокна [24, с. 54-55], но по сравнению с хвойной древесиной волокна древесины берёзы примерно в два раза короче [100, с. 11]. Это понижает механические свойства получаемой из неё целлюлозы и сопровождается характерным «выщипыванием» волокон при изготовлении бумаги и бумажной продукции. По этой причине вырабатываемые из древесины берёзы полуфабрикаты применяют в производстве бумаги в композиции с длиноволокнистой хвойной целлюлозой [49, с. 17; 56, с. 14].

При варке древесины лиственных пород сульфатным способом из-за наличия повышенного содержания метоксильных групп образовывается больше летучих метилсернистых соединений [71, с. 34]. Наличие нейтральных веществ и высокая доля сердцевинных лучей и древесной паренихмы, в которых сосре-

доточены экстрактивные вещества, вызывают смоляные затруднения [67, с. 27]. Белёная сульфатная целлюлоза из берёзы содержит экстрактивные вещества в количестве 0,2...0,8 %, в то время как белёная сульфатная целлюлоза из хвойных пород древесины около 0,05...0,15 % [159, с. 166].

## **1.2 Получение целлюлозы щелочными методами с использованием соединений калия**

**1.2.1 Возможность применения гидроксида калия для щелочной делигнификации растительного сырья.** К щелочным способам относят сульфатный, натронный, а также некоторые другие [67, с. 14-15]. В мировой промышленной практике преобладает сульфатный способ получения целлюлозы, так как обладает рядом преимуществ [160, с. 92]. По сравнению с другим распространенным способом – сульфитным, он позволяет перерабатывать любое растительное сырьё, получать целлюлозу с высокой прочностью и имеет эффективную систему регенерации химикатов. Однако целлюлоза имеет более низкий выход, тёмный цвет, трудно отбеливается и размалывается, а процесс делигнификации сопровождается образованием дурнопахнущих серосодержащих газов [67, с. 15; 132, с. 202]. Появление модификаций сульфатного способа в начале 1980-х годов, таких как модифицированная сульфатная варка (*МСС*), изотермическая варка (*ИТС*) и *Compact Cooking* повысили возможности и устранили часть недостатков [138, с. 9]. Наряду с традиционным видом основания – гидроксидом натрия, в последнее время появляется всё расширяющееся количество научных разработок по применению при производстве щелочной целлюлозы соединений калия [80; 139; 163].

Содержание в земной коре калия и натрия приблизительно одинаковое – около 2,4 % по массе [10, с. 13; 60, с. 5]. В природе, как и другие щелочные металлы, в свободном состоянии не встречается, представлен в виде таких соединений как сильвин ( $KCl$ ), карналлит ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) и сильвинит (смесь  $KCl$

и NaCl) [53, с. 296]. Калий более реакционноспособный элемент, чем натрий [10, с. 274]. В промышленности гидроксид калия в основном получают электролизом хлорида калия. Гидроксид калия бесцветное, гигроскопическое вещество, хорошо растворяющееся в воде. Водный раствор гидроксида калия – сильное основание [12, с. 537]. Легко поглощает  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  с образованием карбонатов (или гидрокарбонатов) и сульфидов (или гидросульфидов). Реагирует с кислотами с образованием солей и со спиртами с образованием алколюлятов [137, с. 87]. Соединения калия используются для производства жидких моющих средств, синтетического каучука, средств защиты растений, компонентов взрывчатых веществ, извлечения меркаптанов из нефтепродуктов [137, с. 73, 87], в аппаратах регенерации кислорода [53, с. 307]. Соли калия применяются в стекловарении, медицине и в качестве химических реагентов [60, с. 9]. Однако основным потребителем калийных соединений является аграрное производство [87, с. 139].

**1.2.2 Исследование щелочных варок с применением КОН для различных видов растительного сырья.** Результаты первых исследований по использованию гидроксида калия в качестве делигнифицирующего реагента древесины и сравнению делигнифицирующей способности различных гидроксидов, проводившихся в конце 1930-х начале 1940-х годов, опубликованы в Канаде. Лароком и Маассом [148] установлено, что при варке чёрной ели с большим избытком раствора гидроксида калия 2-х молярной концентрации константа скорости делигнификации, рассчитанная для мономолекулярной реакции, оказалась в 1,33 раза выше, чем для раствора гидроксида натрия. Люсби и Маасс [150] провели опыты по делигнификации древесины с использованием растворов гидроксидов натрия, калия и лития с молярными концентрациями от 1,4 до 14,3 и температуре от 120 °С до 180 °С. Выяснили, что гидроксид калия 1,4 молярной концентрации реагирует немного легче, чем гидроксид натрия той же концентрации, но разница в скорости реакции становится более выраженной с увеличением

концентрации; гидроксид лития реагирует медленнее указанных гидроксидов. Позже Ларок и Маасс [149] определяли скорость делигнификации еловой древесины при воздействии на неё гидроксидов лития, бария, натрия, калия и тетраэтиламмония.

Бринтцингер [128] в результате варок различных пород древесины обнаружил, что показатели механической прочности и вязкости «калийной» и «калиево-сульфатной» целлюлозы выше, чем у «натронной» и «натриево-сульфатной» целлюлозы, полученной в аналогичных условиях. Ю. Н. Непенин и Л. Н. Выборнова [70] при изучении кинетики делигнификации древесины сосны в растворах гидроксида калия и гидроксида натрия, в том числе с добавкой сульфидов калия и натрия, и свойств полученной целлюлозы подтвердили результаты предыдущих исследований, и показали, что небелёная «калиево-сульфатная» целлюлоза отличается повышенным содержанием  $\alpha$ -целлюлозы (на 2...4 %), легче размалывается при одинаковом выходе и обладает такой же способностью к отбелке, как и натриево-сульфатная целлюлоза. В материале работы [136] затронута тема перевода сульфатных заводов на варочную смесь, состоящую из КОН и  $K_2S$  для получения целлюлозы с лучшей способностью к отбелке.

Выполненные в работе [33] сравнительные исследования по снижению температуры делигнификации древесины сосны под воздействием водных растворов гидроксида натрия и гидроксида калия, в том числе в присутствии изобутанола и антрахинона показали, что оба реагента при одинаковой продолжительности варки и при прочих равных условиях удаляют практически равное количество лигнина. Однако выход целлюлозы оказался на 3,0...3,5 % выше при варке с гидроксидом калия. Применение гидроксида калия совместно с ускоряющими делигнификацию добавками [35] позволило понизить конечную температуру варки до 130...140 °С. При этом выход жёсткой целлюлозы составил около 60,2 %, целлюлозы средней жёсткости – 57,0 %, а мягкой – 54,3 %.

В конце XX века обострились такие проблемы как истощение древесных ресурсов и использование сырья однолетних растений при варке целлюлозы по классической технологии при ужесточении требований по охране окружающей среды. Но технология регенерации сульфатных щелоков применима для крупномасштабного производства. Ярким примером является Китай с небольшими заводами без системы регенерации и очистки сточных вод [169]. Начиная с 1990-х – 2000-х годов возродился интерес к получению волокнистой массы с применением соединений калия.

В работе китайских исследователей [142] рассмотрена кинетика делигнификации пшеничной соломы при варке с раствором гидроксида калия и введением водного раствора аммиака. Показано, что присутствие аммиака благоприятно влияет на процесс делигнификации и сокращает количество расходуемого на варку гидроксида калия. В оптимальных условиях варки была получена целлюлоза с выходом 49,7 % при степени делигнификации 85 % от массы лигнина в соломе. Рассмотрена возможность использования отработанного чёрного щелока в качестве органоминерального удобрения.

В статье [139] при сравнении варки пшеничной соломы раствором гидроксида калия с добавкой гидроксида аммония, с натронно-антрахиноновой и сульфитно-аммониевой  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{-NH}_4\text{OH})$  было установлено, что различия в степени делигнификации незначительны (85 %, 86 % и 85 % от массы лигнина в соломе, соответственно). Однако выход целлюлозы был выше, чем у натронно-антрахиноновой варки (40,9 %); для варок  $\text{NH}_4\text{OH-KOH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  составил 49,7 % и 52,4 %. При этом конечная температура варки и продолжительность процесса на максимальной температуре были выше у сульфитно-аммониевой варки (165 °C и 60 мин), по сравнению с калиевой с введением аммиака (155 °C и 45 мин). Показатели ХПК и БПК<sub>5</sub> у щелоков оказались ниже для калиевой варки с введением аммиака (ХПК 58400 мг/л и БПК<sub>5</sub> 7400 мг/л), чем у сульфитно-аммониевой варки (ХПК 130000...145000 мг/л и БПК<sub>5</sub> 16600...18500 мг/л).

Исследования по варке багассы раствором, содержащим гидроксид калия и гидроксид аммония с добавкой антрахинона в количестве 0,1 % от массы а. с. багассы, показали, что при расходе гидроксида калия выше 5 % происходит снижение выхода целлюлозы, вследствие разрушения целлюлозы и гемицеллюлоз [143]. Отмечено, что гидроксид аммония являясь слабым основанием, поддерживает реакции расщепления лигнина. При расходе гидроксида аммония выше 35 % делигнификация ускоряется незначительно. Остающийся в чёрном щёлоче избыток аммиака предполагается регенерировать. Определены оптимальные условия варки: расходы КОН 5 % и  $\text{NH}_3$  35 % от массы а. с. багассы, жидкостный модуль 6:1, температура 165 °С, продолжительность варки на конечной температуре 1 ч. Выход целлюлозы составил 65,0 %, степень делигнификации – 80 % от массы лигнина в багассе.

При сравнении результатов варок с использованием растворов, содержащих КОН,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и антрахинон (раствор № 1), NaOH и антрахинон (раствор № 2),  $\text{K}_2\text{SO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (раствор № 3) и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (раствор № 4), было установлено, что выход целлюлозы после варки в растворе № 1 оказался меньше (65,0 %), чем при варке в растворе № 3, но выше чем при варках в растворах № 2 и № 4. По показателям механической прочности образцы целлюлозы, полученные варкой в растворах № 1 и № 2, оказались практически одинаковыми, и обладали значительно более высокими показателями, чем целлюлоза, полученная после варки с раствором № 4.

В работе [163] солому риса делигнифицировали различными способами: натронным, натронным с антрахиноном, натронным с парабензохиноном, сульфатным и калиевым. Для всех способов были использованы одинаковые условия варок: вариант № 1 – концентрация варочного реагента 10 %, конечная температура 170 °С и продолжительность варки на конечной температуре 60 мин; вариант № 2 – концентрация варочного реагента 15 %, температура – 180 °С, продолжительность – 90 мин. Расход антрахинона и парабензохинона равнялся 1 % от массы соломы. В результате было установлено, что наиболее высокий



выход целлюлозы – 42,8 % был получен при применении раствора гидроксида калия по варианту № 1. Наименьшим числом Каппа (15,8) и наибольшей белизной (54,1%) обладала целлюлоза, полученная с применением гидроксида калия по варианту № 2. Однако, эта целлюлоза обладала самой меньшей разрывной длиной. Целлюлоза, полученная натронно-антрахионным способом по варианту № 2, имела наибольшую разрывную длину. Остальные образцы целлюлозы по показателям разрывной длины различались незначительно. Образец целлюлозы, полученный с применением гидроксида калия по первому варианту, обладал большей разрывной длиной и сопротивлением продавливанию (1,45 кН/г), чем образец, полученный по второму варианту (0,96 кН/г). Показатели сопротивления раздиранию были практически одинаковыми.

Для варки пшеничной соломы исследователи выбрали водный раствор КОН с добавкой  $K_2SO_3$  и антрахиона [145]. Приведены сравнения показателей качества целлюлозы, полученной данным способом и варками с гидроксидом натрия и калия (в которых аналогично в качестве катализатора использовался антрахион в количестве 0,2 % от массы а. с. сырья). Выход неотсортированной (58,8 %) и отсортированной (45,5 %) целлюлозы, полученной с использованием соединений КОН- $K_2SO_3$ -антрахион (способ № 1) был выше, чем при варках NaOH-антрахион (способ № 2, соответственно выходы 51,5 % и 39,2 %) и КОН-антрахион (способ № 3, соответственно выходы 54,5 % и 42,7 %). Наименьшее число Каппа у целлюлозы удалось получить способом № 3 – 16, для двух других оно было одинаковым – 19. Следует отметить, что у способа № 1 максимальная температура варки 160 °С и продолжительность варки на конечной температуре 100 мин были выше, чем у способов № 2 и № 3 – 155 °С и 60 мин. По величине сопротивления раздиранию образцы различались незначительно: соответственно способ № 1 5,3 мН·м<sup>2</sup>/г, способ № 2 5,1 мН·м<sup>2</sup>/г и способ №3 5,3 мН·м<sup>2</sup>/г.

Для утилизации стеблей кукурузы китайские исследователи [165] предлагают варить их при температуре 150 °С в смеси из гидроксидов калия и аммо-

ния, а отработанный варочный раствор использовать для получения удобрений. Выполнена работа по варке травы ветивер (*Vetiveria nemoralis* A. Camus) в системе, состоящей из КОН, NH<sub>4</sub>ОН и добавкой антрахинона в качестве катализатора [129]. Австралийские исследователи [162] провели варки раствором КОН и добавкой антрахинона 0,1 % в качестве катализатора такого растительного сырья как багасса, арундо тростниковый (тростник гигантский, или *Arundo donax*) и сорго (*Sorghum*). Условия варки были следующими: температура варки 170 °С и жидкостный модуль 6:1. Продолжительность варки до достижения числа Каппа 20 для целлюлозы из сорго и багассы составила 75 мин, а из тростника 150 мин. В результате исследований обнаружено: сорго и тростник можно использовать в качестве сырья для калиево-антрахиноновой варки; выход целлюлозы из сорго (45 %) ниже, чем из багассы (55 %), но имеет одинаковую способность к отбелке; для тростника требуется повышенный расход гидроксида калия для получения белимой целлюлозы.

Исследователи из Бангладеш [144] изучали сравнительные варки дикого сахарного тростника (*Saccharum spontaneum*) и багассы в четырёх растворах:

- 1) NaOH (с расходом 14 %, 16 %, 18 % и 20 % процентов от массы а. с. вещества),
- 2) NaOH (тех же концентраций) с добавкой антрахинона (0,1 % к массе а. с. вещества),
- 3) КОН (14 %, 16 %, 18 % и 20 % в пересчёте на концентрации NaOH),
- 4) КОН с аналогичной добавкой антрахинона как раствор № 2.

Условия варки: жидкостный модуль 6:1, температура 150 °С, продолжительность 120 мин. Для раствора № 1 из дикого сахарного тростника в результате получилась целлюлоза с выходом 52,6...47,4 % и числом каппа 18,3...13,4 (соответственно для концентраций 14...20 %). А для раствора № 3 – целлюлоза с выходом 52,9...46,5 % и числом каппа 12,5...7,7 (соответственно для концентраций 14...20 %). Для раствора № 2 – целлюлоза с выходом 52,3...46,1 % и числом каппа 17,0...9,5 (соответственно для концентраций 14...20 %) и для рас-

твора № 3 – целлюлоза с выходом 53,1...47,9 % и числом каппа 10,8...8,6 (соответственно для концентраций 14...20 %). Установлено, что оба гидроксида оказывали сходное воздействие на оба вида растительного сырья, но для раствора с гидроксидом калия выход целлюлозы был больше при любом числе каппа, чем у соответствующего раствора гидроксида натрия, предпочтительнее использовать добавку антрахинона.

**1.2.3 Возможность применения отработанных варочных щелоков на калиевом основании в качестве удобрений для сельского хозяйства.** Замена соединений натрия на соединения калия при производстве целлюлозы может иметь перспективу, если отработанный варочный щёлок, содержащий соединения калия, использовать у основного потребителя – аграрном производстве. Исследователи [143] в работе по делигнификации багассы высказывают предположение об использовании калиевых щелоков для производства удобрений. ХПК щелоков после варки с водным раствором гидроксида калия и аммиака с добавкой антрахинона оказалось ниже, чем у натронной варки с такой же добавкой антрахинона (64700 мг/л и 103800 мг/л соответственно).

Одна из целей работы [145] – показать принцип экологического цикла между производством бумаги и сельским хозяйством. Выполнены исследования по характеристике и исследованию отработанных щелоков от варок КОН-антрахинон и КОН- $K_2SO_3$ -антрахинон. Калиевый щёлок обладал более высоким рН – 11,2, а калиево-сульфитный – 9,5. Помимо этого у калиевого щёлока более высокие ХПК 62700 мг/л и БПК<sub>5</sub> 9100 мг/л, у калиево-сульфитного соответственно 55000 мг/л и 7600 мг/л. Содержание органических веществ в щелоках было приблизительно одинаковым: для калиевого 41,5 г/л и для калиево-сульфитного 40,1 г/л. Предложен способ изготовления удобрений, содержащих калий и органические вещества: выпарка, аммоксидирование и последующая грануляция.

При варке в отработанный варочный раствор из растительного сырья переходят минеральные и органические соединения (лигнин, смолы, жиры, продукты деструкции углеводов). Для оценки влияния этих компонентов на окружающую среду и возможность их использования в качестве удобрений проведен ряд исследований [140; 141; 168]. В работе [168] приведены результаты исследований влияния чёрного щёлока от варки соломы, содержащего гидроксид калия, на рН почвы, удельную электропроводность, микробную биомассу, развитие и жизнедеятельность почвенных ферментов илисто-суглинистой почвы. Такой щёлок увеличивая рН почвы не вызывал её сильного засоления. Добавка щёлока увеличивает микробную биомассу почвы и активность почвенных ферментов (в свою очередь ферментативная активность отражает состояние плодородия почв, так как почвенные ферменты участвуют при распаде растительных и животных остатков и синтезе гумуса [89]). Установлено, что добавка только гидроксида калия, в целом приводила к увеличению рН почвы, но снижала активность почвенных ферментов. Выдвинуто предположение, что такое воздействие чёрного щёлока обусловлено его органической составляющей [168]. В работе [166] рассматривается вопрос утилизации щелоков от варки соломы зерновых культур при замене гидроксида натрия на гидроксид калия как потенциального ресурса калия для аграрного производства и вещества безопасного для окружающей среды. По мнению автора, производство удобрений на основе калиевого чёрного щёлока гипотетически привлекательный вариант с экономической точки зрения. Показано, что отработанный щёлок на основе гидроксида калия оказывал такой же эффект по увеличению содержания калия в почве, как и добавка хлористого калия. Исследователи из США [167] утверждают, что богатый органикой отработанный щёлок после варки целлюлозы из пшеничной соломы с КОН может улучшить качество почвы в такой же степени, как и использование КСl, не снизив урожайность сельскохозяйственных культур.

Лигнин и его производные, получаемые в качестве отходов при выработке целлюлозы и гидролизного производства, можно использовать как компонент

для повышения эффективности удобрений [17, с. 303; 58, с. 23; 92, с. 23-25]. Он участвует в структурообразовании почв, способствует ускорению процесса гумусообразования, является биостимулятором, и пригоден для получения удобрений пролонгированного действия [11; 17, с. 54, 303]. Обладая сорбционными свойствами, лигнин положительно влияет на структуру глинистых почв, что выражается в снижении их плотности и повышении водопроницаемости [11]. Благодаря способности лигнина к образованию стойких комплексных соединений с ионами металлов и возможности их переноса в различных средах [96, с. 8, 11], микроэлементы усваиваются постепенно по мере разложения лигнина микроорганизмами до низкомолекулярных соединений. При этом активизируются микробиологические процессы, и за счёт этого повышается плодородие почв [58, с. 23]. Следует отметить, что по своим агрохимическим свойствам лигнин приближается к верховому торфу, при внесении лигнина повышается содержание органического вещества в пахотном слое до 10...15 % от его массы [8].

В последние годы отмечается рост объёмов производства жидких минеральных удобрений (ЖМУ) [13; 14; 64; 85], что позволит экономить на выпаривании щелоков. Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) представляют собой водные растворы или суспензии, содержащие два и более питательных элементов. При необходимости в ЖКУ можно вводить микроэлементы, некоторые пестициды и стимуляторы роста [59, с. 151]. Хлорид калия для ЖКУ можно заменить поташом или гидроксидом калия [59, с. 157], что представляет интерес возможности использования данной технологии для утилизации остатков отработанного гидроксида калия в чёрном щёлоке и производства бесхлористых удобрений. ЖКУ имеют плотность, значительно превышающую единицу, поэтому оценивать их концентрацию целесообразно по количеству питательных веществ в единице объёма [59, с. 158]. Такой вид удобрений позволяет приготовить большое количество различных смесей в виде растворов и суспензий с уче-

том специфики почв и агрохимических требований к возделыванию культур и обеспечит равномерное распределение удобрений по поверхности почвы [21].

Основываясь на вышеизложенном материале можно заключить, что гидроксид калия является весьма перспективным делигнифицирующим реагентом для различных видов растительного сырья. Он не только ускоряет процесс делигнификации, но и повышает сохранность углеводных компонентов, увеличивая выход целлюлозы.

### **1.3 Гидразин и его применение при щелочных варках**

**1.3.1 Основные сведения о гидразине.** Первые исследования гидразосоединений были выполнены Э. Фишером в 1875 г. В 1887 г. Т. Куртиус с сотрудниками, изучая диазоуксусный эфир, синтезировал гидразин, а также некоторые его соли. В 1894 г. Л. де Брюн выделил безводный гидразин и определил его свойства. Впервые обобщил данные и подвел итоги исследований Г. Виланд в монографии «Гидразин» (1913 г.) [61, с. 7; 78, с. 5]. В 1981 г. мировое производство гидразина составляло примерно 36000 т [25, с. 17], а в 2000 г. общий объем производства гидразин-гидрата для западных стран составил около 90000 т [164].

Гидразин (диамид) – вещество с химической формулой  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  представляет собой бесцветную жидкость с запахом аммиака [12, с. 382; 53, с. 401]. Безводный гидразин – гигроскопичная жидкость, поглощает влагу и углекислый газ из воздуха [61, с. 8; 78, с. 55]. Он хорошо растворяется в воде, спиртах, аминах и аммиаке, но имеет ограниченную растворимость в неполярных растворителях [28, с. 7; 61, с. 17]. С водой образует моногидрат (гидразингидрат – 64 %-ный раствор гидразина), тетрагидрат [28, с. 7-9, 86], а также азеотропную смесь (58,5 молярных % гидразина) с температурой кипения 120,5 °С (771 мм рт. ст.) [78, с. 102]. Поверхностное натяжение, капиллярная активность и натяжение адгезии, отношение к поверхностно-активным веществам, а также реологические

свойства гидразина аналогичны свойствам воды [28, с. 9]. Основные физические свойства гидразина при температуре 25 °С представлены в таблице 1.2 [28, с. 8].

Таблица 1.2 – Физические свойства гидразина

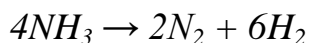
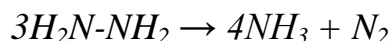
| Свойство                                       | Величина |
|--|----------|
| Молекулярная масса                             | 32,04    |
| Температура плавления, °С                      | 1,5      |
| Температура кипения, °С                        | 113,5    |
| Температура вспышки, °С                        | 40       |
| Температура самовоспламенения, °С              | 132      |
| Температура критическая, °С                    | 380      |
| Давление насыщенных паров, Па                  | 267      |
| Давление критическое, мПа                      | 14,5     |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                   | 1,003    |
| Вязкость, мПа·с (при 20°С) [164]               | 0,974    |
| Поверхностное натяжение, мН/м (при 20°С) [164] | 66,7     |
| Теплота парообразования, кДж/моль [164]        | 45,27    |

Водные растворы гидразина проявляют основные свойства ( $K = 8,5 \cdot 10^{-7}$ ), но слабее, чем растворы аммиака ( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) [53, с. 402]. При взаимодействии с минеральными кислотами гидразин образует соли, устойчивые на воздухе и хорошо растворимые в воде и других полярных растворителях [27, с. 13].

Гидразин является эндотермическим соединением [78, с. 111] с высокой теплотой горения [61, с. 111], поэтому гидразин и его метилгомологи (метилгидразин и несимметричный диметилгидразин) используют как составную часть ракетного топлива [18, с. 155]. Как сильный восстановитель гидразин используется в системах водоподготовки для борьбы с коррозией в бойлерах, а так же в аналитической химии [137, с. 429]. Водные растворы гидразина используются для восстановления некоторых металлических ионов до металлов (выделение

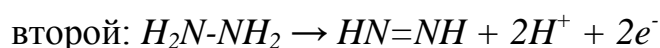
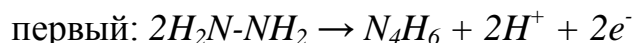
благородных металлов из их солей) [78, с. 99]. Существуют возможности применения гидразина и его производных для получения и модификации полимеров, создания искусственных кож, пластификаторов [27, с. 3]. Он применяется для синтеза многих производных – пенообразователей [137, с. 429], регуляторов роста растений (гидразид малеиновой кислоты) [28, с. 213; 57], физиологически активных препаратов [26, с. 211-212], в качестве фунгицидов и инсектицидов [61, с. 113], отбеливателей для синтетических волокон [27, с. 179] и других веществ для обработки текстильных материалов [78, с. 224]. Гидразин-гидрат – в качестве сырья для производства фармацевтических препаратов [25, с. 19].

Гидразин – очень реакционноспособное соединение [77, с. 15]. К основным химическим реакциям относятся: окисление, разложение, сольватация, комплексообразование, нейтрализация, солеобразование, образование органических производных [61, с. 17]. Гидразин быстро разлагается в воздушной среде в результате реакций с озоном, гидроксильными радикалами и диоксидом азота [25]. Термодинамически гидразин неустойчив и может разлагаться [78, с. 55] при нагревании, облучении и в присутствии ионов таких металлов как хром, медь, железо [18, с. 179]. В интервале температуры 250...310 °С происходит термическое разложение гидразина, сопровождающееся образованием аммиака, азота и водорода [51]:



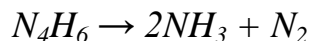
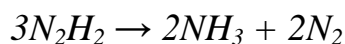
В качестве ингибитора процессов разложения гидразина применяют этиловый спирт, что обеспечивает высокую стабильность в условиях длительного хранения (более года) [61, с. 17].

Гидразин является сильным восстановителем [50, с. 66; 51]. Существует два основных механизма окисления гидразина [51]:

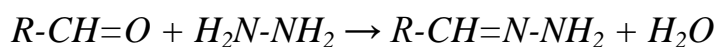




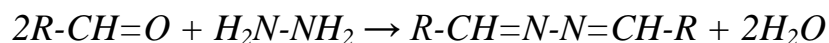
В зависимости от характера среды и условий реакций нестабильный продукт претерпевает следующие превращения [51]:



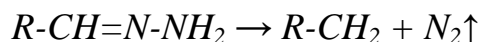
Гидразин взаимодействует с альдегидами и кетонами [50, с.70-71]. Если с гидразином реагирует одна молекула альдегида или кетона образуются гидразоны [113, с. 232]:



Если в реакции участвуют две молекулы альдегида или кетона образуются азины (альдазины и кетазины) [88]:



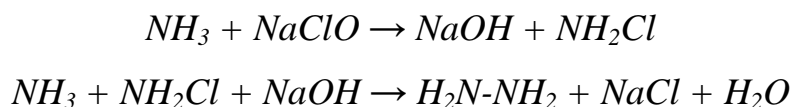
Гидразоны альдегидов и кетонов могут подвергаться каталитическому разложению под действием оснований или алкохолятов с выделением азота и замещением кислорода карбонильной группы альдегида или кетона на водород. Данная реакция была открыта Н. М. Кижнером [114, с. 233; 88]:



При щелочной варке древесины протекание таких реакций вполне возможно в виду наличия у лигнина и углеводов карбонильных групп. Одновременно могут происходить реакции разложения гидразина с образованием аммиака, азота и водорода. Выделяющийся водород способен восстанавливать концевые альдегидные группы углеводов, предотвращая значительные потери углеводов за счёт реакции отщепления концевой звена «peeling» [108].

Установлено, что высокая реакционная способность гидразина объясняется присущим его молекуле  $\alpha$ -эффектом [28, с. 26]. Под  $\alpha$ -эффектом понимается аномально высокая нуклеофильная реакционная способность соединений, имеющих одну или более неподелённых пар электронов на атоме, смежном (находящемся в  $\alpha$ -положении) с нуклеофильным центром. Такие соединения называют  $\alpha$ -нуклеофилами, и иногда гипернуклеофилами.

В качестве исходного сырья для получения гидразина используют аммиак [78, с. 16-17; 164]. В 1892 г. Тиле предположил, что в результате окисления аммиака гипохлоритом натрия синтезируется гидразин [61, с. 131], что в 1907 г. экспериментально доказал Рашиг [27, с. 8]. Различные модификации процесса Рашига остаются основными промышленными методами производства гидразина [164]. Реакция протекает в две стадии [50, с. 58]:



На новых предприятиях, построенных в начале 1980-х годов используется процесс, разработанный *PCUK* (теперь *Atochem*), в котором в качестве окислителя аммиака применяют пероксид водорода. В данном процессе, на предприятиях *ATOFINA* во Франции и *Mitsubishi Gas* в Японии, реакция проводится в присутствии метилэтилкетона при атмосферном давлении и температуре 50 °С. Соотношение реагентов, участвующих в процессе,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :метилэтилкетон: $\text{NH}_3$  составляет 1:2:4. Преимуществами процесса являются: отсутствие солей в качестве побочного продукта, высокий выход гидразина, низкий расход энергии и отсутствие сточных вод [164].

Следует обратить внимание на работу китайских исследователей [161], в которой затронуты вопросы устранения вредных веществ в сточных водах производства. Например, разложение 4-хлорфенола проводили в автоклаве объемом 100 мл, снабжённом магнитной мешалкой. Раствор 4-хлорфенола (в количестве 20 мл, концентрацией 1 ммоль/л) и гидразина (в количестве 40 мкл, концентрацией 1 моль/л) заливали в автоклав. Автоклав закрывали и подавали в него кислород до достижения давления 0,6 МПа. Автоклав со смесью нагревали до температуры 150 °С (продолжительность нагрева от комнатной температуры до требуемой около 15 минут). Продолжительность реакции – 4 ч, затем автоклав охлаждали до комнатной температуры на водяной бане. Систему применяли для разложения сточных вод после отбеливания целлюлозы хлором (ХПК 1830 мг/л), наблюдалось снижение ХПК на 77 %. В каждом случае основными про-

дуктами разложения являются низкомолекулярные соединения, такие как метанол, муравьиная кислота и уксусная кислота. При этом гидразингидрат также разлагается на  $N_2$  и  $H_2O$ .

**1.3.2 Гидразин в технологии получения целлюлозы.** В 1960-х годах появились первые работы [82; 106 – 108; 111; 112] и патенты [1; 157] по получению целлюлозы из древесного сырья щелочными способами с применением гидразина. Для получения целлюлозы с пониженным расходом щёлочи, повышенным выходом, содержанием пентозанов и увеличенной белизной древесную щепу хвойных и лиственных пород обрабатывали варочным раствором содержащим (в % от массы а. с. щепы) 7...13 % активной щелочи, 8...30 % гидразина, сульфидностью 15...40 %, жидкостным модулем 3...5 [157]. В патенте [156] описывается технология щелочной варки щепы древесины южной сосны. При использовании раствора, содержащего 8 % активной щёлочи (в ед.  $Na_2O$ ), 25 % сульфидности и 19,2 % гидразина (от массы а.с. щепы) и при жидкостном модуле 4:1 при варке в течение 60 мин до температуры 176 °С и 100 мин при 176 °С была получена целлюлоза с выходом 55,1 %, с перманганатным числом 15,2 и вязкостью 56,6.

С точки зрения Д. В. Тищенко и Г. С. Чиркина [107] гидразин в целом отвечает трём основным требованиям, которые предъявляются к восстановителям при щелочной делигнификации древесины. Он достаточно устойчив в условиях варки; не участвует в реакциях конденсации с лигнином; не тормозит процесс делигнификации древесины вследствие так называемого солевого эффекта. Было установлено, что присутствие гидразина при щелочных варках ускоряет процесс делигнификации древесины, препятствуя развитию полимеризационных и поликонденсационных процессов в лигнине, и увеличивает выход целлюлозы вследствие стабилизации углеводов по отношению к реакции отщепления («peeling») [82; 107; 110; 111]. Установлено, что при расходе гидразина в количестве 10...15 % от массы древесины, целлюлоза имеет устойчивый выход

50...55 % при содержании лигнина 3,5...5,0 %, что превышает выход натронной и сульфатной целлюлозы по углеводам примерно на 10 % [110]. Целлюлоза светлая, легче отбеливается – сокращается число ступеней отбеливания, и снижается примерно в 2 раза расход реагентов по сравнению с сульфатной целлюлозой [113; 156]. Замена сульфида натрия на гидразин исключает образование дурнопахнущих серосодержащих соединений и устраняет коррозию оборудования [107]. В присутствии гидразина практически не образуются продукты окисления углеводных компонентов, что способствует снижению расхода щёлочи на их нейтрализацию [111]. Расход гидразина в количестве 20...25 % от массы древесины позволяет получать целлюлозу с белизной после варки около 75 % [107]. Окрашенность технических щелочных целлюлоз вызвана наличием в остаточном лигнине орто-хиноидных группировок [112]. Авторы [107] объясняют увеличение белизны тем, что в щелочном растворе гидразин восстанавливает хромофорные орто-хиноидные группы лигнина, образующиеся при варке в результате гидролиза метоксильных групп и последующего их окисления. На модельных орто-хинонах была доказана возможность их восстановления по реакции Кижнера.

Изучение химического состава и свойств щелоков натронно-гидразинной варки показало, что перешедший в раствор лигнин – низкомолекулярен [45; 109; 111; 119]. Отмечено, что конденсированный лигнин в присутствии восстановителя может подвергаться гидрогенолизу с образованием сравнительно низкомолекулярных продуктов, легко растворимых в щёлочи [108]. При варке древесины осины был получен лигнин, растворимый в воде и при подкислении из щелока выпадала в осадок только небольшая его часть, представляющая собой очень вязкое смолоподобное вещество [107]. Лигнин был расфракционирован по растворимости в эфире, изобутаноле и этаноле, причем в этаноле он растворялся полностью [109]. При фракционировании разгонкой в вакууме было установлено, что молекулярная масса лигнина в щелоке не превышала 325 а. е. м. [119].

В работах Ю. Н. Непенина и Г. А. Пазухиной [72; 82] при исследовании натронной варки древесины сосны с добавлением различных количеств гидразина было установлено, что введение гидразина в количестве 3 % к массе древесины ускоряет делигнификацию, но не защищает углеводы от щелочной деструкции. Увеличение количества вводимого гидразина до 12 % позволяет понизить расход NaOH на варку с 23 % до 17,5 % к массе древесины и получить целлюлозу с выходом 49,0 % и содержанием лигнина 4,5 %. По сравнению с натронной варкой выход углеводов повысился почти на 6 % за счёт лучшего сохранения глюкоманнана (на 19 %), арабинана (на 31 %) и ксилана (на 10 %). Увеличение количества вводимого гидразина до 20 % позволило снизить расход NaOH на варку до 12 %. В этом случае выход целлюлозы достиг 54,0 % при содержании лигнина 6,5 %, а увеличение выхода углеводов составило 12,0 %. Установлено, что после варки с добавками гидразина 12 % и 20 % от массы древесины, была получена целлюлоза, белизна которой соответствовала небелёной сульфитной целлюлозе и при большом расходе превышала её. При добавлении гидразина к натронному щёлоку в малых количествах механические показатели целлюлозы не изменялись, а при добавлении его в больших количествах (до 20 %), они приближались к показателям сульфатной целлюлозы. Дальнейшие исследования развивались по пути повышения эффективности воздействия гидразина на процесс щелочной делигнификации древесины.

В статье [32] приведены результаты варок сосновой щепы при температуре 170 °С. Первая серия представляла сравнение сульфатной варки, натронной с полисульфидами натрия и натронной с добавкой гидразина; вторая (в идентичных условиях) – сульфатной, сульфатно-полисульфидной и сульфатно-гидразинной. По сравнению с сульфатной варкой натронная варка с гидразином и натронная варка с полисульфидами натрия позволит повысить выход целлюлозы примерно на 5 % и снизить продолжительность варки на 10 % и 20 % соответственно, независимо от степени провара. Обнаружено, что для второй серии варок при равном содержании лигнина в целлюлозе (3,4 %) выход её при

сульфатной варке составил 43,8 % (при продолжительности варки 2 ч 20 мин), а при сульфатно-полисульфидной 49,5 % (при такой же продолжительности) сульфатно-гидразинной 50,1 % (но при продолжительности варки 1 ч 30 мин). Большой выход целлюлозы при варках с добавкой гидразина автор объясняет восстановлением карбонильных групп углеводов под действием гидразина, в результате чего уменьшается их деструкция под действием горячей щёлочи.

Были разработаны способы получения сульфатной целлюлозы с введением гидразина и пылеобразного цинка, алюминия, оксалата алюминия и их смесей [2]. При расходе гидразина 25 % к массе древесины и введении 2,0 % алюминия, или 0,5 % цинка, или 0,5 % оксалата алюминия заметно ускоряется делигнификация древесины, увеличивается выход (на 2...5 %) и повышается белизна целлюлозы (до 64...68 %).

Ф.П. Капуцкий и И.И. Карпунин проводили изучение влияния ряда солей металлов переменной валентности на процесс делигнификации древесины щелочными растворами, содержащими гидразин [52]. При введении уксуснокислых солей меди, никеля и железа в количестве 0,05 % к массе а. с. древесины наблюдалось ускорение делигнификации и повышение выхода целлюлозы, что авторы объясняют усилением окислительно-восстановительных процессов.

**1.3.3 Применение гидразина в щёлочно-спиртовых варках.** В работе [3] предложен варочный раствор, состоящий из гидроксида натрия, гидразина и метанола. Проведена варка древесины ели при температуре 160 °С с варочным раствором, содержащим 41,0 % метанола и 5,3 % гидроксида натрия. Введение в раствор гидразина в количестве 20% от массы древесины повысило выход целлюлозы на 5,0 %, а содержание в ней лигнина уменьшилось примерно в два раза (с 7,0 % до 3,7 %). Используя такой раствор, исследователи получили целлюлозу с очень низким содержанием лигнина 0,4...0,5 %.

В работах [4; 36; 37] установлено, что присутствие этанола при натронно-гидразинной варке древесины сосны уменьшает разложение гидразина, заметно

ускоряет процесс делигнификации и повышает избирательность процесса. Наиболее благоприятные условия для процесса варки наблюдались при объёмной доле этанола в варочном растворе 35...40 % [37]. При этом продолжительность варки на конечной температуре 170 °С сокращалась почти в три раза по сравнению с натронно-гидразинной варкой в водной среде, и более чем в пять раз по сравнению с обычной натронной варкой (без этанола и гидразина). Выход технической целлюлозы возрастал при переходе от натронной к натронно-гидразинной варке в водной среде на 1,5...2,0 % и далее при переходе к водно-этанольной среде на 9,0 % за счет лучшего сохранения, как гемицеллюлоз, так и целлюлозы. Наибольшая величина показателей механической прочности целлюлозы, полученной натронно-гидразинной варкой как в водной, так и в водно-спиртовой среде была получена при выходе целлюлозы около 50 % и содержании лигнина 3 %.

#### **1.4 Ограниченно смешивающиеся с водой жидкости и их применение для делигнификации древесины**

**1.4.1 Общие сведения об органосольвентных варочных системах.** Одним из направлений совершенствования способов получения целлюлозы из растительного сырья является применение органических растворителей (органосольвентная делигнификация) [16; 20; 68, с. 493, 570; 95, с. 342]. Органические растворители в варочной системе являются одновременно средой и химическим агентом [99, с. 3]. Они изменяют свойства варочной системы, оказывают влияние на степень набухания и релаксационные характеристики полимерных компонентов клеточной стенки, а также на растворимость продуктов делигнификации, процессы массопереноса и протекание химических реакций [95, с. 346]. Основная роль органических растворителей сводится к уменьшению разрушения углеводов и получению активного лигнина [69; 123; 127; 130; 131]. Наиболее часто для органосольвентной делигнификации используют бинарные водно-

органические смеси. Введение щёлочи в такие смеси улучшает делигнификацию и повышает механические характеристики до уровня сульфатной целлюлозы [95, с. 343]. Однако при применении неограниченно смешивающихся с водой растворителей происходит осаждение коллоидного лигнина на поверхность волокон целлюлозы при охлаждении. Для удаления осаждённого лигнина вода или водно-спиртовые смеси оказываются малоэффективными и требуются, например, ацетон, или 3...5 %-ный водный раствор NaOH [95, с. 350]. Решить эту проблему могут ограниченно смешивающиеся с водой растворители.

**1.4.2 Применение класса бутиловых спиртов для органосольвентных варок.** Результаты исследования по делигнификации древесины осины в системах вода и ограниченно-смешивающиеся с ней спирты (*n*-, изо- и *трет*-бутиловых, *n*-, изо- и *трет*-амиловых) опубликованы Арановским и Гортнером в 1936 г [122]. Опилки осины варили в автоклаве при температуре 157...174 °С, давлении 1 МПа, при соотношении спирта к воде 1:1. Продолжительность варки составляла 4 ч. Щелока после варки легко разделялись на два слоя. Верхний «чёрный» спиртовой слой содержал большую часть экстрагированных из древесины веществ. Нижний водный слой имел слабую окраску и содержал небольшое количество кислот и сахаров. В результате варки были получены древесные остатки с выходом 51,5...68,1 %. Выход понижался с увеличением молекулярной массы спирта. Для *n*-бутилового спирта содержание лигнина в древесных остатках составило 2,7...3,1 %. *n*-амиловый, изоамиловый и изобутиловый спирты оказались сравнимы по эффективности делигнификации, но содержание лигнина для этих спиртов было выше – 3,7...4,6 %. При варке щепы древесины осины температура была увеличена до 188 °С при продолжительности 1,5...2 ч. Соотношение спирт:вода изменяли в пределах от 1:1 до 6:4. В результате была получена светло-коричневая целлюлоза с выходами 47,0...56,5 % и содержанием лигнина 3,7...9,3 %. Рассмотрена возможность перегонки спирто-



вого слоя отработанной жидкости с целью его повторного использования. Отмечается, что лигнин спиртовых варок более близок по составу к природному.

Исследователи [152] выполнили сравнительные варки лиственных и хвойных североамериканских пород древесины смесью воды и *n*-бутанола. Варки проводили в автоклаве объёмом 2 л, в него загружали 100 г воздушно-сухих опилок и заливали равное количество воды и *n*-бутанола (по 800 см<sup>3</sup> каждой жидкости). Подъём температуры до конечной (158 °С) – 30 мин, стоянка на конечной температуре 6 ч. Лиственные породы варились удовлетворительно. Хвойные породы по сравнению с лиственными обладали большей долей лигнина, устойчивого к бутанольной делигнификации. Берёза и липа делигнифицировались более эффективно, а пихта – менее, по сравнению с другими породами в соответствующих классах. Целлюлоза из осины обладала повышенным выходом по сравнению с другими лиственными породами.

Для ускорения делигнификации в работе [125] к варочному раствору, содержащему равные количества *n*-бутанола и воды, добавляли 2 % NaOH и получили целлюлозу из осины с выходом 43...50 %. Отмечена возможность регенерации бутанола из отработанного щёлока путем азеотропной перегонки или экстракцией диизопропиловым эфиром [124].

Эйприл с сотрудниками [121] делигнифицировали древесину сосны смесью *n*-бутилового спирта и воды в соотношении 1:1 при температуре 158 °С. За 4 ч варки содержание лигнина в древесном остатке понизилось с 30 % до 18 % (весовых). В работе МакГи и Эйприла [151] было установлено, что система *n*-бутанол-вода проявляет большую делигнифицирующую способность при варке древесины сосны, чем система этанол-вода. В работе [134] показано, что эти две системы вполне пригодны для делигнификации рисовой соломы. Предварительное замачивание сырья в растворах улучшало процесс делигнификации благодаря набуханию.

Авторы работ [38; 93] отмечают, что при нормальных условиях *n*-бутанол и вода смешиваются ограниченно. Система *n*-бутанол-вода является гетероазео-

тропной, переходящей в гомогенное состояние при температуре выше 122 °С. При варке древесины осины в системе *n*-бутанол-вода с соотношением 1:1 с введением HCl в количестве 0,5...1,0 % и температуре 175...180 °С была получена равномерно проваренная целлюлоза. Процесс получения целлюлозы складывался из следующих операций: пропитка варочной жидкостью, варка и промывка полученного полуфабриката 1%-ным раствором гидроксида натрия для удаления остаточного лигнина. В работе [153] в систему *n*-бутанол-вода вводили NaOH в количестве 12 % к массе а.с. багассы. После варки при температуре 170 °С была получена целлюлоза с выходом 51,2 % при содержании остаточного лигнина 7,1 %.

Испанские исследователи [146], затрагивая проблему рационального использования отходов сельского хозяйства, провели делигнификацию пшеничной соломы в системе *n*-бутанол-вода, и при помощи математического моделирования выясняли влияние факторов варки (продолжительность, температура и концентрация *n*-бутанола) на свойства целлюлозы (выход, содержание  $\alpha$ -целлюлозы, лигнина и экстрактивных веществ).

Выполнены исследования [154] по варке нигерийского бамбука (*Bambusa vulgaris*). Для испытаний использовали растворы: первый – гидроксида натрия; второй – раствор, содержащий равные части (по объёму) гидроксида натрия и смеси *n*-бутанол-вода (60 % и 40 % по объёму). Серии варок проводили при температурах 150 °С и 170 °С с продолжительностью 30, 90 и 150 мин и жидкостном модуле 6:1 и 10:1. Натронно-бутанольные варки по сравнению с натронными (при остальных одинаковых условиях) имеют преимущество в выходе, например, при температуре варки 150 °С, жидкостном модуле 6:1 и при продолжительности 30 мин получили целлюлозу с выходом 51,5 % (при числе Каппа 38,1), а натронным – с выходом 40,5 % (число Каппа 37,9). При продолжительности 150 мин – соответственно 41,0 % (число Каппа 32,5) и 30,7 % (число Каппа 27,0). Похожая картина наблюдалась и при увеличении температуры до 170 °С, а также в случае увеличения жидкостного модуля до 10:1 и температу-

рах 150 °С и 170 °С. Выяснено, присутствие *n*-бутанола в варочном растворе сокращает растворяющее действие щёлочи и её разрушающее действие на целлюлозные волокна даже при высоких температурах.

В следующей работе [120] рассматривается влияние варочного раствора (натронно-этанольного и натронно-бутанольного) на выход целлюлозы, число Каппа и содержание остаточного лигнина в целлюлозе из черешков нипы (пальма мангровая, *Nypa fruticans*). Варочный раствор состоял из 50% объёмных гидроксида натрия и 50% водного раствора этанола (или *n*-бутанола) (представляющего смесь 60 % объёмных спирта с 40 % объёмных воды). Опыты сделаны при двух температурах 120 °С и 150 °С и различной продолжительностью варки на конечной температуре 30, 60, 90 и 120 мин. Наибольшим выходом обладала натронно-бутанольная варка при обеих температурах и продолжительностях варки. Например, при температуре 120 °С и продолжительности варки выход целлюлозы равнялся 52,6 % (при числе Каппа 26,2 и содержании лигнина 3,4 %), в то время как для натронно-этанольной выход составил 49,0 % (число Каппа 35,4 содержание лигнина 4,6 %). Сделан вывод, что натронно-бутанольная смесь оказывает меньшее деградирующее воздействие на углеводы, то есть обладает высокой избирательностью делигнификации. Это объясняется высокой температурой кипения бутанола по сравнению с этанолом – при повышении температуры этанол испаряется из раствора, из-за этого повышается концентрация NaOH и степень деструкции углеводов. Отработанный раствор после охлаждения разделялся на два слоя – спиртовый и нижний водный, содержащий концентрированные продукты распада лигнина.

В статье [155] приведены результаты исследований делигнификации жома сахарного тростника (багассы) под совместным действием сверхкритического диоксида углерода и смеси *n*-бутанола и воды в качестве соразтворителя. Исследования выполнены методом факторного планирования для четырёх факторов с двумя переменными уровнями: температура (150 и 190 °С), давление (7 и 23 МПа), продолжительность (45 и 105 минут) и содержание *n*-бутанола (60 и 90

% по объёму). Наибольшая степень делигнификации (94,5 %) получена при температуре 190 °С, давлении 7 МПа, продолжительности 105 мин и содержании *n*-бутанола в сорастворителе 60 %, но при этом выход целлюлозы составил 8,7 %, а содержание лигнина Классона 15,4 %. Целлюлоза с наибольшим выходом 74,4 % (с содержанием лигнина Классона 16,3 % и степени делигнификации 50,5 %) получена при температуре 150 °С, давлении 23 МПа, продолжительности 45 мин и содержании *n*-бутанола в сорастворителе 90 %. Изменение в содержании *n*-бутанола показывало однородный эффект: при высоком содержании получалась целлюлоза с высоким выходом, высоким содержанием лигнина, полиоз и низкой степенью делигнификации. Это результат низкой избирательности процесса, когда удаление лигнина сопровождается интенсивным гидролизом полисахаридов при выбранных условиях. Однако некоторые другие эксперименты привели к низкому содержанию остаточного лигнина с не таким низким выходом (при степени делигнификации 80...90 %). В составе сорастворителя должен присутствовать вода (для активизации гидролитического расщепления эфирных связей) и *n*-бутанол, являющийся хорошим растворителем для соединений с низкой молекулярной массой, образующихся при реакции делигнификации. Сочетание, которое даёт лучшую результативность гидролитических реакций и способность к переходу в раствор, является содержание 60 % *n*-бутанола в сорастворителе. Помимо этого, присутствие CO<sub>2</sub> в жидкой фазе предположительно снижает рН реакций до среднего и таким образом стимулирует активацию эфирных связей к гидролитическому расщеплению.

Во-первых, при водно-бутанольных варках удалось получить целлюлозу с высоким выходом, во-вторых, характерной особенностью варок с использованием бутанола является высокая избирательность делигнификации. Такой эффект особенно заметен в системах щёлочь – *n*-бутанол – вода, когда присутствие *n*-бутанола сокращает разрушающее действие щёлочи на углеводы. В-третьих, после варки варочная жидкость разделяется на два слоя – облегчённый способ регенерации растворителя.

**1.4.3 Обоснование выбора изобутанола.** В СПбГЛТУ на кафедре целлюлозно-бумажного производства под руководством профессора Г.А. Пазухиной проводились исследования по делигнификации различных пород древесины в системе изобутанол-вода по двум направлениям: делигнификация в кислой [7; 79; 83; 158] и в щелочной среде с введением в систему различных делигнифицирующих и ускоряющих делигнификацию реагентов [5; 6; 33; 81; 84; 97].

При выборе изобутилового спирта были учтены его специфические свойства. Температура кипения изобутанола (108,0 °С) ниже, чем *n*-бутанола (117,7 °С) [99, с. 224]. Он образует азеотропную смесь с меньшим содержанием воды (26,8 % по массе) и более низкой температурой кипения (87,0 °С), чем *n*-бутанол (42,5 % и 92,7 °С, соответственно) [104]. Следует отметить и такое важное свойство для рассматриваемого способа варки, то, что в изобутаноле не растворяются гидроксид калия и гидразин.

Изобутиловый спирт (изобутанол, 2-метилпропанол-1) вещество с химической формулой  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$  и молекулярной массой 74,12 [22, с. 97]. Это бесцветная летучая жидкость [31, с. 90]. По химическим свойствам – типичный алифатический спирт. Смешивается со многими органическими растворителями (низшими предельными спиртами, диэтиловым эфиром, бензолом). Относительная плотность изобутилового спирта – 0,8027<sup>20</sup> г/см<sup>3</sup>, растворимость в воде – 9 г в 100 г воды при температуре 20 °С. Вязкость при температуре 15 °С составляет 47,03 МПа·с, что несколько выше, чем у *n*-бутанола [104]. Он менее ядовит при вдыхании по сравнению с *n*-бутиловым и *втор*-бутиловым спиртами [22, с. 320]. Пороговая концентрация по запаху 1 мг/л [31, с. 90]. Предельно допустимая максимальная разовая концентрация в воздухе 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Принадлежит к веществам четвертого класса опасности [39, с. 138].

Изобутанол можно получить в качестве побочного продукта при производстве этанола сбраживанием углеводов [66, с. 297], выделить дробной перегонкой сивушных масел [114, с. 210], или синтетически методом оксосинтеза или из смеси СО и Н<sub>2</sub> в присутствии катализаторов при повышенной температу-

ре и под давлением [46, с. 87, 91]. Он является побочным продуктом в синтезе метанола из оксида углерода [86, с. 141]. Существует возможность очистки изобутилового спирта от примесей путём кипячения с известью и последующей перегонкой [22, с. 320]. Применяют изобутиловый спирт в качестве растворителя [86, с. 141], как исходное сырьё в органическом синтезе [66, с. 297], в качестве сырья для получения некоторых флотореагентов и ускорителей вулканизации в производстве резины [46, с. 91], производстве пестицидов, присадок к смазочным маслам, для получения пластификаторов [104].

Приведённая в работах [81; 84; 97] технология щелочной варки лиственной и хвойной древесины в системе изобутанол-вода включает следующие стадии: низкотемпературная пропитка концентрированным раствором щелочи; отбор избыточного пропиточного раствора по окончании пропитки; замена его на изобутанол со снижением жидкостного модуля; собственно варка. Для каждой из исследованных пород древесины определён расход щелочного реагента на варку, разработан индивидуальный температурно-временной режим: конечная температура варки в пределах 155...160 °С, общая продолжительность варки – 3,0...4,5 ч.

Присутствие при натронной варке в варочной системе изобутилового спирта ускоряет процесс делигнификации, уменьшает расход щелочного реагента на 3...5 % от массы а.с. древесины, а также повышает выход целлюлозы на 4...6 %. При промывке целлюлозы водой затруднений не наблюдалось. Целлюлоза легко размалывается и образует бумажный лист с показателями механической прочности, сопоставимыми с показателями сульфатной целлюлозы.

При натронной варке в системе изобутанол-вода основное количество растворившихся органических веществ (лигнин и углеводы) и практически все минеральные вещества находятся в водном слое. Щёлок после варки по сравнению с обычным натронным щёлоком имеет большую теплотворную способность из-за более высокого соотношения между органическими и минеральными веществами в водном слое отработанной жидкости (80:20 и 75:25, соответст-

венно). Низкое содержание органических веществ в отработанном изобутиловом спирте позволяет использовать его в технологическом цикле повторно без перегонки и по максимально замкнутому циклу, не снижая при этом показателей качества целлюлозы. Свежий изобутиловый спирт вводится в процесс в размере технологических потерь.

В последние годы исследования направлены на разработку низкотемпературного способа варки древесины в системе изобутанол-вода с заменой гидроксида натрия на гидроксид калия и добавкой гидразина [33 – 35], но целлюлоза обладала низкими показателями механических свойств. Такая технология позволяет: комплексно использовать древесину и соединения калия, улучшить экологическую обстановку в зоне действия целлюлозных заводов за счёт отсутствия серосодержащих выбросов и снизить энергозатраты на варку. Помимо этого отсутствие цехов регенерации сократит постоянные выбросы  $\text{CO}_2$  в атмосферу при регенерации химикатов, и для целлюлозных заводов будет отсутствовать потребность в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ . В работе [34] показано, что древесина сосны благополучно варится при температуре варки 130...140 °С и продолжительности 3...5 ч. В одинаковых условиях варки гидроксид калия по сравнению с гидроксидом натрия повышает выход целлюлозы примерно на 3 % при равном содержании остаточного лигнина.

## **1.5 Выводы и постановка задач по литературному обзору**

1 Древесина берёзы, является широко распространённым и доступным сырьём для целлюлозно-бумажной промышленности, представляет собой неоднородный комплекс анатомических элементов со сложным компонентным составом. Для переработки древесины берёзы с целью получения технической целлюлозы высокого качества необходимо разработать технологический процесс делигнификации с эффективным удалением лигнина и экстрактивных ве-

ществ, с минимальными потерями углеводов и исключением образования метилсернистых соединений.

2 Результаты исследований варок растительного сырья с соединениями калия показывают, что применение варочных растворов с КОН позволяет: повысить выход технической целлюлозы при равной степени делигнификации, снизить расход отбельных реагентов и улучшить прочностные характеристики технической целлюлозы. Возможность использования отработанного варочного раствора содержащего соединения калия для изготовления удобрений позволит: исключить из технологического процесса высокотемпературные цеха регенерации химикатов, что важно для небольших предприятий; снизить или исключить совсем выбросы серосодержащих соединений и углекислого газа за счёт сжигания органических веществ отработанного щёлока; исключить поступления соединений натрия в водные бассейны и почву. Технология комплексной переработки древесины березы в техническую целлюлозу, а отработанного варочного раствора в калийные удобрения в известных литературных источниках не завершена, представляется значимой для экономики и актуальна для научной разработки.

3 Имеющиеся в научной литературе сведения свидетельствуют об эффективном воздействии гидразина на процесс щелочной делигнификации древесины и стабилизацию углеводных компонентов, существенно увеличивая выход получаемой целлюлозы. Однако высокий расход гидразина и его высокая стоимость сдерживают его промышленное применение при производстве целлюлозы. С экологической точки зрения следует совершенствовать оборудование и процессы для предотвращения попадания гидразина в окружающую среду.

4 Органосольвентные способы делигнификации с использованием ограниченно смешивающихся с водой жидкостей являются перспективными. Простая схема регенерации растворителя и низкий расход воды в существующих экономических условиях является их неоспоримым преимуществом. В условиях всё более возрастающих требований к охране окружающей среды, отсутствие



серосодержащих соединений при варочном процессе, в сточных водах и конечной продукции неизбежно учитывается. Неоспоримым преимуществом является и повышенный выход целлюлозы из сырья по сравнению с традиционными варками.

**Для достижения поставленной цели необходимо решить задачи:**

- для древесины берёзы обосновать способ варки, выбор реагентов варочной системы и их расход;
- выбор и обоснование режима пропитки древесины берёзы;
- провести исследования по выбору температурного режима варки;
- изучить влияние основных технологических факторов на процесс варки;
- дать теоретическое описание происходящих процессов при варке и механизма делигнификации;
- дать характеристику выделенным волокнам целлюлозы;
- представить принципиальную комплексную схему переработки древесины берёзы в целлюлозу в системе с повторным использованием реагентов для производства органоминеральных удобрений, содержащих соединения калия.

## 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Подготовка древесины берёзы для анализов и варки

Для выполнения исследований в Лисинском учебно-опытном лесхозе (Ленинградская область, Тосненский район) был отобран образец древесины берёзы повислой (*Betula pendula*). Берёза возрастом 65 лет имела средний диаметр ствола с корой 103 мм, а без коры 98 мм. Из срединной части ствола берёзы был вырезан баланс длиной 5 м. Приготовленная для исследования часть баланса была распилена на шайбы толщиной  $25 \pm 2$  мм. Шайбы высушивали на воздухе и после отделения коры из шайбы, расположенной в средней части баланса, на лабораторной мельнице были приготовлены опилки. Для определения компонентного состава древесины использовали фракцию опилок размером 0,25...0,50 мм. Для варок использовали нарубленную вручную из шайб щепу длиной  $25 \pm 2$  мм, шириной 25...30 мм и толщиной 2...4 мм.

В древесине определяли содержание: целлюлозы (целлюлоза Кюршнера) [75, с. 106-107], с последующим определением содержания в ней пентозанов [75, с. 202-203]; твёрдого [75, с. 162-163] и кислоторастворимого лигнина [75, с. 168-171]; пентозанов [76, с. 104]; экстрактивных веществ, извлекаемых ацетоном [75, с. 79-80] и горячей водой [75, с. 83-84]; зольность [75, с. 74-75].

### 2.2 Методика проведения калиевых варок в присутствии гидразина и изобутилового спирта

В автоклавы из кислотоупорной стали объёмом  $0,4 \text{ дм}^3$  загружали 30 г воздушно-сухой щепы и проводили пропитку раствором гидроксида калия в присутствии гидразина при жидкостном модуле 4:1 и температуре  $20 \pm 2$  °С. По окончании пропитки из автоклава отбирали часть щелочного раствора (в количестве 50 % от объёма заданного на пропитку), с последующим добавлением в

автоклав изобутилового спирта (75 % от объёма отобранного пропиточного раствора). Таким образом, жидкостный модуль варки был 3,5:1,0. Схему процесса можно условно представить на рисунке 2.1.

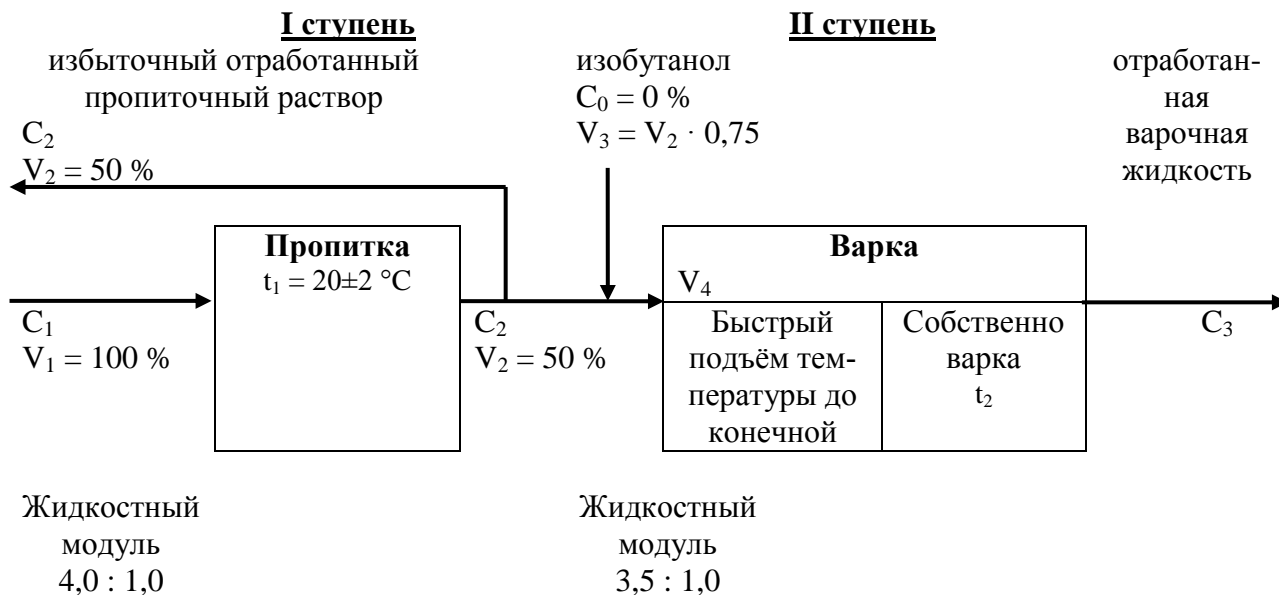


Рисунок 2.1 – Схема процесса проведения двухступенчатой варки

Затем автоклавы герметично закрывали и помещали в предварительно нагретую до температуры варки глицериновую баню. Подъем температуры до конечной осуществлялся в течение 30 мин. Варку на конечной температуре проводили в течение времени, необходимого для достижения необходимой степени делигнификации. По окончании варки автоклавы охлаждали, вскрывали, отбирали варочную жидкость и выгружали целлюлозу. Отработанную варочную жидкость помещали в делительную воронку для отделения слоя изобутилового спирта от водного слоя, после чего каждый слой подвергали необходимым анализам. Целлюлозу промывали струей воды на лабораторной ссече, после чего подвергали необходимым анализам.

Концентрацию водных растворов, содержащих смесь гидроксида калия и гидразина, контролировали до пропитки, после пропитки и по окончании варки.

### 2.3 Методика определения концентрации гидразина в пропиточном и варочном растворах

Методы определения концентрации гидразина основаны на следующих его химических свойствах: гидразин слабое основание (титрование гидразина можно проводить стандартным раствором кислоты); гидразин восстановитель (для окисления можно использовать различные окислители, если при этом в анализируемом растворе не содержатся другие восстановители) [78, с. 147, 157].

Для идентификации гидразина, как в виде свободного основания, так и в виде его солей применимы такие реакции как [78, с. 157-158]:

- восстановление реактива Фелинга с образованием характерной жёлто-красной окраски раствора или выпадением осадка;
- восстановление аммиачного раствора нитрата серебра, которое приводит к выпадению чёрного осадка серебра или образованию серебряного зеркала;
- обесцвечивание йода или перманганата калия;
- восстановление бихромата калия в кислой среде с образованием зелёных ионов трехвалентного хрома;
- взаимодействие кислых растворов молибдата с гидразином с образованием молибденовой сини;
- восстановление растворов хлорида золота (II) с образованием пурпурного гидрозоля металлического золота;
- восстановление диоксида селена с образованием характерной красной окраски коллоидного селена или красного осадка селена;
- взаимодействие с некоторыми альдегидами (бензальдегид).

Для определения концентрации гидразина в щелочных растворах был выбран метод, основанный на восстановлении гидразином реактива Фелинга. В нашем исследовании преимуществом этого метода перед другими является возможность установить окончание реакции, так как отработанные щелока после пропиток и особенно после варок имеют тёмный цвет, а реакция сопровождается

ся образованием и выпадением осадка характерной жёлто-красной окраски. Аналогичный метод – эбулиостатический метод с применением реактива Феллинга (медно-щелочной раствор) используется в химии древесины для определения редуцирующих веществ [75, с.139-142].

Для установления титра медно-щелочного раствора использовали химически чистый гидразин-гидрат ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Титр меднощелочного раствора по гидразину рассчитывали как массу гидразина в мг, расходуемую на восстановление  $10 \text{ см}^3$  меднощелочного раствора. Зная концентрацию раствора гидразина, определяли титр меднощелочного раствора:

$$T = \frac{C \cdot a}{1000}$$

где  $T$  – титр медно-щелочного раствора по гидразину, г  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ;

$C$  – концентрация раствора гидразина, г  $\text{H}_2\text{N-NH}_2/\text{дм}^3$ ;

$a$  – расход раствора гидразина на титрование,  $\text{см}^3$ .

Концентрацию  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$  в исследуемом растворе определяют по следующей формуле:

$$C_1 = \frac{T \cdot 1000}{a_1}$$

где  $C_1$  – концентрация гидразина в анализируемом растворе, г  $\text{H}_2\text{N-NH}_2/\text{дм}^3$ ;

$T$  – титр медно-щелочного раствора по гидразину, г  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ;

$a_1$  – расход раствора гидразина на титрование,  $\text{см}^3$ .

В случае высокой концентрации раствора гидразина в растворе вводится коэффициент разбавления раствора:

$$C_1 = \frac{T \cdot k \cdot 1000 \cdot 1000}{a_1 \cdot b_1 \cdot 1000} = \frac{T \cdot k \cdot 1000}{a_1 \cdot b_1}$$

$b_1$  – объем исследуемого раствора, используемого для анализа,  $\text{см}^3$ ;

$k$  – кратность разбавления исследуемого раствора,  $\text{см}^3$ .

## 2.4 Методики анализа древесных остатков и целлюлозы

Содержание лигнина в целлюлозе определяли с использованием 72%-ной серной кислоты [75, с. 162-163]. Содержание кислоторастворимого лигнина определяли УФ-спектрофотометрическим методом при длине волны 280 нм [75, с. 168-171] с применением спектрофотометра СФ-46. Содержание пентозанов также определяли спектрофотометрическим методом с получением дополнительного дистиллята [75, с. 202-203], оптическую плотность основного и дополнительного дистиллята измеряли на спектрофотометре СФ-46. Определение содержания золы проводили по методу сжигания [75, с. 180-181]. При определении содержания экстрактивных веществ в качестве растворителя применяли ацетон. Анализ выполняли в соответствии с методикой [75, с. 181-182].

Для определения белизны целлюлозы использовали лейкометр фирмы Carl Zeiss Jena (Германия) в соответствии с ГОСТ 30437-96 и прилагаемой инструкции к аппарату.

Для определения показателей механической прочности целлюлозы были приготовлены отливки согласно ГОСТ 14363.4-89. Роспуск и размол исследуемого образца целлюлозы проводили в мельнице ЦРА. Определение исходной и конечной степени помола целлюлозы осуществляли на аппарате СР-2. Отливки массой  $75 \pm 2$  г/м<sup>2</sup> готовили на листоотливном аппарате марки ЛА-3. Перед определением показателей механической прочности отливки кондиционировали в следующих условиях (ГОСТ 13523-78): относительная влажность воздуха  $50 \pm 2$  % и температура  $23 \pm 1$  °С.

Определение разрывной длины производили на аппарате РМБ (ГОСТ 13525.1-79), сопротивление продавливанию на аппарате КАИС1 (ГОСТ 13525.8-86), излому на И1-3 (ГОСТ 13525.2-80), раздиранию на Р-1 (приборе Эльмендорфа) (ГОСТ 13525.3-97).

## 2.5 Определение содержания «вредной» смолы в целлюлозе

Для определения массовой доли «вредной» смолы использовали метод сепарирования целлюлозы на лабораторной мешалке. Установка представляет собой лабораторную мешалку, снабженную двигателем с регулируемым числом оборотов. К пропеллеру мешалки прикреплена сетка № 9 с поверхностью  $100 \text{ см}^2$ . В составе установки также имеется стакан объемом  $3 \text{ дм}^3$ . Все составные части установки выполнены из нержавеющей стали. Навеску целлюлозы массой  $20 \text{ г}$  в пересчете на абсолютно сухую целлюлозу помещали в стакан, добавляли дистиллированную воду до концентрации массы  $1 \%$  и размешивали со скоростью вращения мешалки  $500 \text{ об/мин}$  при температуре  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение двух часов. «Вредная» смола отлагалась на прикрепленной к мешалке сетке и стенках стакана. После окончания опыта массу сливали из стакана, а отложившуюся на сетке смолу смывали ацетоном. Стакан, в котором проводили размешивание, также несколько раз ополаскивали ацетоном. Ацетон, содержащий «вредную» смолу, фильтровали через синтетическую сетку для отделения попавших в него волокон целлюлозы. Содержащий «вредную» смолу ацетон количественно переносили в предварительно взвешенную до постоянной массы колбу с притертой пробкой, из которой затем отгоняли ацетон. Колбу со смолой сушили при температуре  $103 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы и взвешивали.

Содержание «вредной» смолы рассчитывали по формуле:

$$C = (m_1 - m_0) \cdot 5 \cdot 1000$$

где  $C$  – содержание «вредной» смолы,  $\text{мг}/100 \text{ г а. с. целлюлозы}$ ;

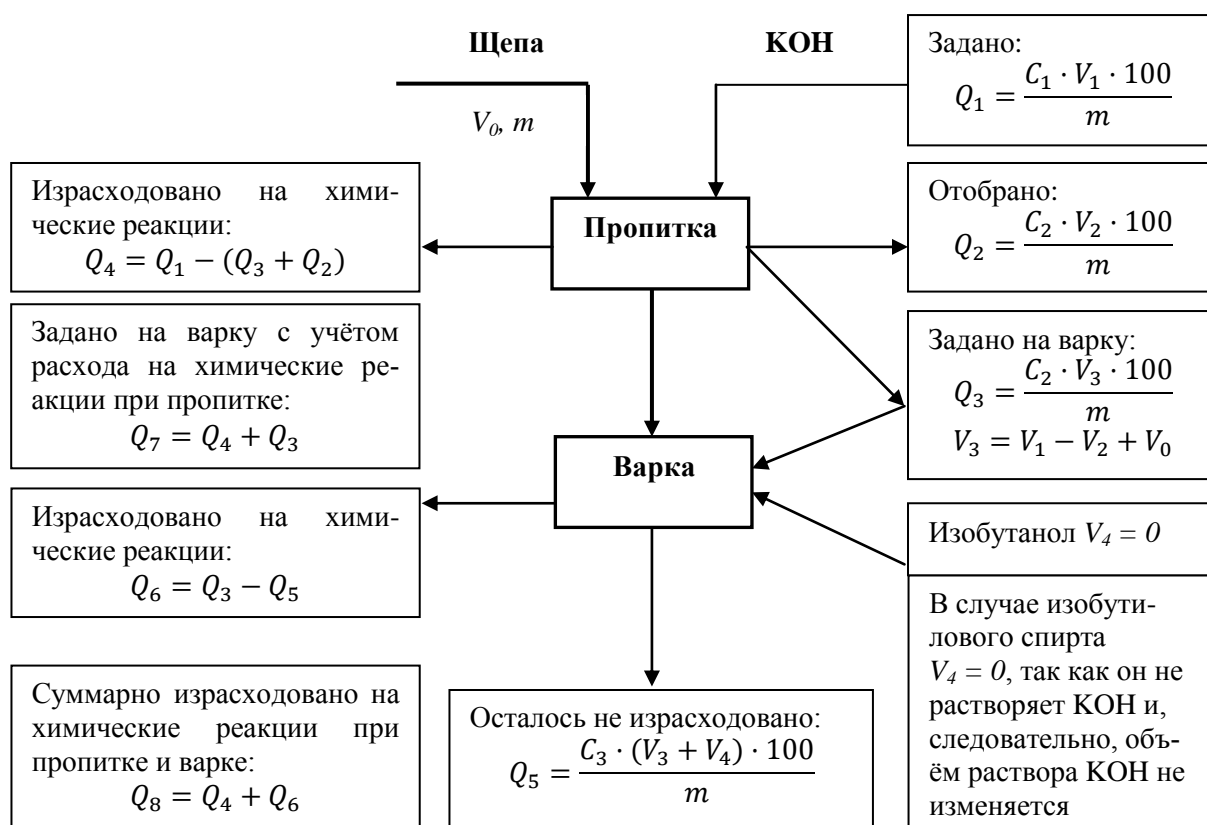
$m_1$  – масса колбы со смолой,  $\text{г}$ ;

$m_0$  – масса пустой колбы,  $\text{г}$ ;

$5$  – коэффициент пересчёта массы исходной навески абсолютно сухой целлюлозы на массу  $100 \text{ г}$ .

## 2.6 Методика расчёта расхода гидроксида калия на химические реакции с древесиной при пропитке и варке

Количество заданного гидроксида калия на варку и израсходованного в процессе пропитки и варки на химические реакции с древесиной рассчитывали по схеме, изображённой на рисунке 2.2. Схему также применяли для определения расхода гидразина на химические реакции на стадиях пропитки и варки.



где  $m_0$  – масса в. с. древесины, заданная на пропитку, г;  
 $m$  – масса а. с. древесины, заданная на пропитку, г;  
 $V$  – объём воды, поступающей в процесс;  
 $V_0$  – содержание воды в исходной древесине  $(m_0 - m)/1000$ ,  $\text{дм}^3$ ;  
 $V_1, V_2, V_3$  – объём раствора КОН, соответственно задаваемого на пропитку, отбираемого избытка после пропитки и задаваемого на варку,  $\text{дм}^3$ ;  
 $V_4$  – объём воды, добавляемый вместе с изобутанолом на варку,  $\text{дм}^3$ ;  
 $C$  – концентрация раствора КОН, соответственно задаваемого на пропитку ( $C_1$ ), после пропитки ( $C_2$ ) и после варки ( $C_3$ ), г  $\text{K}_2\text{O}/\text{дм}^3$ ;  
 $Q_1 \dots Q_6$  – количество КОН (в ед.  $\text{K}_2\text{O}$ ), соответственно задаваемое на стадию пропитки ( $Q_1$ ), отбираемое с пропиточным раствором ( $Q_2$ ), задаваемое на стадию варки ( $Q_3$ ), израсходованное на химические реакции при пропитке ( $Q_4$ ), неизрасходованное после варки ( $Q_5$ ), израсходованное на химические реакции при варке ( $Q_6$ ), в % от массы а. с. древесины.

Рисунок 2.2 – Схема расчётов расхода гидроксида калия на химические реакции с древесиной при пропитке и варке



## 2.7 Характеристика волокон целлюлозы с использованием прибора Файбертестер

Для характеристики волокон целлюлозы применяли прибор-анализатор фирмы Lorentzen & Wettre (Швеция) Файбертестер (рисунок 2.3). Комплекс включает аппарат-анализатор, компьютер с программным обеспечением и позволяет провести прямое исследование волокон, основанное на их автоматической классификации непосредственно в водном потоке, а также анализ полученных характеристик [147]. Прибор позволяет определить фракционный состав волокон по длине и ширине, среднемассовую длину и ширину волокон, фактор формы, грубость волокон (массу на единицу длины), угол и число изломов у волокон, и некоторые другие показатели [147; 54, с. 57-63].



Рисунок 2.3 – Прибор Файбертестер [54, с. 56]

Принцип действия прибора основан на пропускании разбавленной суспензии целлюлозной массы между двумя параллельными стеклянными пластинами. При выполнении анализа между пластинами устанавливается такой зазор, который создает условия для перемещения волокон только в двух направлениях. Двумерные изображения позволяют измерить длину и деформацию волокон от-

дельно. Зазор между пластинами перед началом измерения составляет 5,0 мм, уменьшается до 0,5 мм при измерении и снова увеличивается после измерения. Скорость потока в измерительной ячейке подбирается таким образом, чтобы не оказывать влияние на фактор формы [54, с. 55]. Анализ полученных изображений произведен на персональном компьютере [147; 54, с. 54].

### 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Компонентный состав древесины берёзы и описание исследуемого способа варки

**3.1.1 Компонентный состав древесины.** Отобранный для выполнения исследования образец здоровый древесины берёзы, охарактеризованный в методической части, был подвергнут химическим анализам, результаты которых приведены в таблице 3.1. Как видно из таблицы, отобранный образец является вполне характерным представителем этой породы древесины.

Таблица 3.1 – Компонентный состав древесины берёзы повислой (*Betula pendula*)

| Компонентный состав              | Содержание, % от массы а.с. древесины | Сравнительные данные | Источник    |
|----------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-------------|
| Целлюлоза Кюршнера:              |                                       |                      |             |
| - без вычета пентозанов          | 45,8                                  | 45,3...48,5          | [98, с. 48] |
| - за вычетом пентозанов          | 40,6                                  | –                    | –           |
| Лигнин:                          |                                       |                      |             |
| - твёрдый (кислотонерастворимый) | 20,9                                  | 19,4...23,9          | [98, с. 48] |
| - кислоторастворимый             | 7,6                                   | –                    | –           |
| - суммарный                      | 28,5                                  | –                    | –           |
| Пентозаны                        | 24,6                                  | 22,1...28,3          | [9, с. 190] |
| Экстрактивные вещества:          |                                       |                      |             |
| - экстрагируемые ацетоном        | 2,0                                   | 0,9...2,4*           | [9, с. 190] |
| - экстрагируемые горячей водой   | 1,8                                   | 1,8                  | [94, с. 46] |
| Зола                             | 0,14                                  | 0,14...0,38          | [9, с. 190] |

\* 0,9...2,4 % – для берёзы бородавчатой и пушистой, экстрагирование спирто-бензольной смесью

**3.1.2 Описание исследуемого способа варки.** Разрабатываемый двухступенчатый способ варки основывается на:

- низкотемпературной пропитке древесной щепы водным щелочным раствором (первая ступень);
- частичном отборе отработанного раствора по окончании пропитки с заменой его на изобутиловый спирт со снижением жидкостного модуля;
- варке с быстрым подъёмом температуры до конечной (вторая ступень).

Комбинация реагентов для варки в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода позволит реализовать следующие преимущества:

- **гидроксид калия** в качестве делигнифицирующего реагента позволяет использовать соединения калия в двух последовательно выстроенных технологиях: производство целлюлозы и производство органоминеральных удобрений;

- **гидразин** являясь восстановителем и щелочным реагентом, ускоряет процесс делигнификации древесины и одновременно защищает углеводные компоненты от реакции отщепления (“*peeling*”), повышая выход целлюлозы, а продукт его деструкции – аммиак послужит источником азота при получении органоминеральных удобрений;

- **изобутиловый спирт** является реагентом, ограниченно смешиваемым с водой, но не растворяющим водные растворы гидроксида калия и гидразина. 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 изобутиловый спирт легко отделяется отслаиванием от водного слоя, содержащего остаток делигнифицирующих реагентов и основную часть продуктов деструкции лигнина и других компонентов древесины.

Исследуемый способ варки имеет следующие достоинства:

- **низкая температура пропитки (20 °С)** не позволяет глубоко развиться

химическим реакциям древесного вещества с варочными реагентами, поэтому появляется возможность использовать отработанный после пропитки раствор для следующего цикла пропитки и варки. В таком способе цель пропитки – ввести в контакт древесные вещества с химическими реагентами, предназначенными для варки.

- **снижение температуры варки** (по сравнению с температурой сульфатной варки 165...175 °С, при непрерывной варке 170...175 °С [71, с. 5-6], 160...180 °С [126, с. 86] и некоторыми её модификациями, например, Lo-Solids, когда температура на второй стадии варки в нижней части котла может поддерживаться на уровне 150...155 °С [138, с. 300]) направлено на понижение энергозатрат, так щелока после варки будут направлены на изготовление удобрений, а не в СРК для их регенерации и получения пара.

- **возможность создания замкнутого цикла варки** с максимальным использованием реагентов: отработанного пропиточного раствора и отделённого слоя изобутанола после варки без использования перегонки в связи с постоянно повышающейся стоимостью сырья и реагентов;

- **использование щелоков** для организации производства по получению органоминеральных удобрений;

- **комбинированное воздействие** щелочного раствора и изобутанола позволит снизить содержание экстрактивных веществ и «вредной» смолы, что снизит производственные затруднения.

Схема двухступенчатого цикла варки представлена в главе 2.

**3.1.3 Выбор и обоснование режима пропитки.** Для исследования процесса пропитки в автоклавы ёмкостью 0,4 дм<sup>3</sup> помещали 30 г воздушно-сухой щепы и заливали 110 см<sup>3</sup> (жидкостный модуль 4:1) водного раствора гидроксида калия с концентрацией 110 г К<sub>2</sub>О/дм<sup>3</sup>, содержащего гидразин в количестве 20 % от массы а. с. древесины. Температуру при пропитке поддерживали в пределах 20±2 °С. Продолжительность пропитки изменяли от 1 ч до 20 ч. Пропитка щепы

осуществлялась при атмосферном давлении без принудительной циркуляции раствора.

По окончании пропитки отработанный раствор отбирали и определяли в нём концентрацию гидроксида калия. Щепу выгружали из автоклава на фильтровальную бумагу с тем, чтобы удалить остатки пропиточного раствора, затем взвешивали. Часть щепы использовали для определения зольности, а оставшуюся часть в течение нескольких суток промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, после чего определяли выход древесного остатка.

На рисунке 3.1 показано изменение выхода древесного остатка, содержания золы и концентрации гидроксида калия в растворе в зависимости от продолжительности пропитки. Кривую выхода древесного остатка, приведенную на рисунке 3.1 а можно разбить на два этапа: первый – резкое снижение выхода до 90,7 % в течение первых 2,5 ч пропитки и второй – с плавным снижением выхода до 89,7 % в течение последующих 17,5 ч. Столь резкое изменение выхода на первом этапе можно объяснить переходом в раствор экстрактивных веществ и легкогидролизуемых гемицеллюлоз. На втором этапе падение выхода замедляется, что свидетельствует о снижении доступности компонентов древесины для протекания реакций в этих условиях. Происходящие явления свидетельствуют о растворении легкодоступных низкомолекулярных веществ древесины в процессе жидкостной пропитки за счет капиллярного всасывания из-за специфического строения лиственной древесины (наличие большого количества проводящих элементов – сосудов).

Судя по приведенной кривой на рисунке 3.1 б, процесс пропитки воздушно-сухой щепы раствором гидроксида калия и гидразина можно условно разделить на три стадии. На первой стадии (первые 3 часа пропитки) происходит резкое увеличение содержания золы в щепе, затем наступает вторая стадия в пределах от 3 до 5 часов, когда процесс увеличения зольности значительно замедляется по сравнению с первым этапом. Третий этап – процесс сохранения постоянной зольности, содержание золы достигает 21,5 % и в дальнейшем не уве-

личивается. Быстрое увеличение содержания золы вызвано быстрым проникновением пропиточного раствора через сосуды.

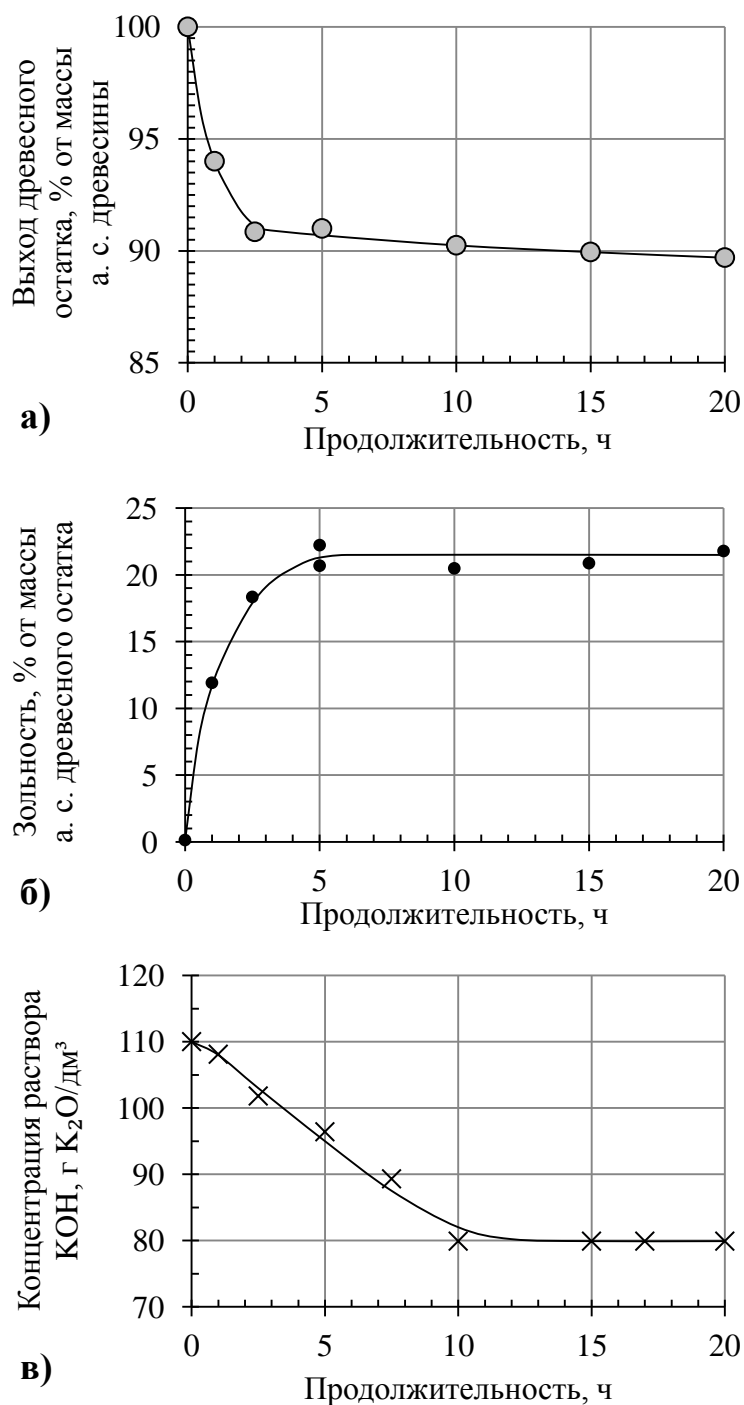


Рисунок 3.1 – Изменение выхода древесного остатка (а), содержания золы (б) и концентрации гидроксида калия в растворе (в) в зависимости от продолжительности пропитки

Замедление процесса увеличения содержания зольности на второй стадии пропитки можно объяснить процессом медленного проникновения щелочного

раствора во внутреннюю часть клеток древесины при таких условиях пропитки. При этом растворения древесного вещества не происходит (выход древесного остатка составляет около 91,0 %). На третьем этапе содержание золы в древесном остатке и выход древесного остатка выходят на постоянную величину. Возможно, это связано с полным насыщением щепы раствором при заданных условиях. Согласно приведённой зависимости на рисунке 3.1 б продолжительность пропитки приняли равной пяти часам.

Согласно рисунку 3.1 в кривая концентрации раствора гидроксида калия выходит на постоянную величину к 10 ч, тогда как насыщение щепы пропиточным раствором достигает постоянного значения при продолжительности пропитки 5 ч. Возможно, это связано с нейтрализацией кислых продуктов, образующихся в результате щелочного гидролиза перешедших в раствор низкомолекулярных углеводных компонентов и доступностью до определенного периода карбонильных групп полисахаридов.

Представленная на рисунке 3.1 б зависимость зольности древесного остатка от продолжительности пропитки свидетельствует о том, что содержание золы после 5 ч пропитки приобретает постоянную величину. При этом выход древесины за время пятиминутной пропитки снижается до 90,7 %. Температуру пропитки так же в дальнейших исследованиях принимаем равной  $20 \pm 2$  °С, так как при изменении температуры может происходить замедление или ускорение химических реакций древесины с гидроксидом калия и гидразином, а также растворения древесного вещества.

**Вывод.** Установлено, что низкотемпературная ( $20 \pm 2$  °С) пропитка (в естественных условиях без принудительной циркуляции) щепы древесины берёзы раствором гидроксида калия с концентрацией  $110 \text{ г } \text{K}_2\text{O}/\text{дм}^3$  содержащей гидразин, происходит в три стадии: первые 3 часа быстрая жидкостная пропитка; от 3 до 5 часов медленная диффузионная; после 5 часов пропитка практически завершена. Пропитка при таких условиях позволяет равномерно пропитать щепу щелочным раствором и подготовить компоненты древесины для перехода в рас-



твор при последующей варке, снизить потребление гидроксида калия для последующей варки.

**Постановка задач для дальнейших экспериментов.** При продолжительности пропитки 5 ч в естественных условиях без применения циркуляции варочного раствора дальнейшие исследования будут направлены на снижение температуры варки и выяснение минимально возможной температуры варки для получения целлюлозы с приемлемыми показателями по выходу и содержанию остаточного лигнина, исследование механизма делигнификации, выбор оптимальной температуры варки с получением целлюлозы с приемлемыми показателями механической прочности, и исследование замкнутого цикла варки.

### **3.2 Исследование влияния основных технологических факторов варочной системы гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода на процесс делигнификации и выход целлюлозы**

В разделе представлены результаты исследования влияния основных технологических факторов системы гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода на процесс делигнификации древесины берёзы. Цель подраздела – выяснить влияние таких факторов как концентрация раствора гидроксида калия, задаваемого на пропитку, и конечная температура варки при продолжительности варки на конечной температуре 2,5 ч на процесс делигнификации древесины берёзы и основные показатели целлюлозы после варки.

**3.2.1 Результат влияния гидроксида калия и гидразина при пропитке и варке древесины.** Условия пропитки: масса воздушно сухой щепы 30 г, расход гидразина на пропитку 20 % от массы а.с. щепы, продолжительность пропитки 5 ч, жидкостный модуль 4:1, температура пропитки  $20 \pm 2$  °С. Режим пропитки (за исключением концентрации раствора гидроксида калия) выбран по результатам главы 3.1. Результаты изменения концентрации гидроксида калия в растворах после пропитки и после варки приведены на рисунке 3.2.

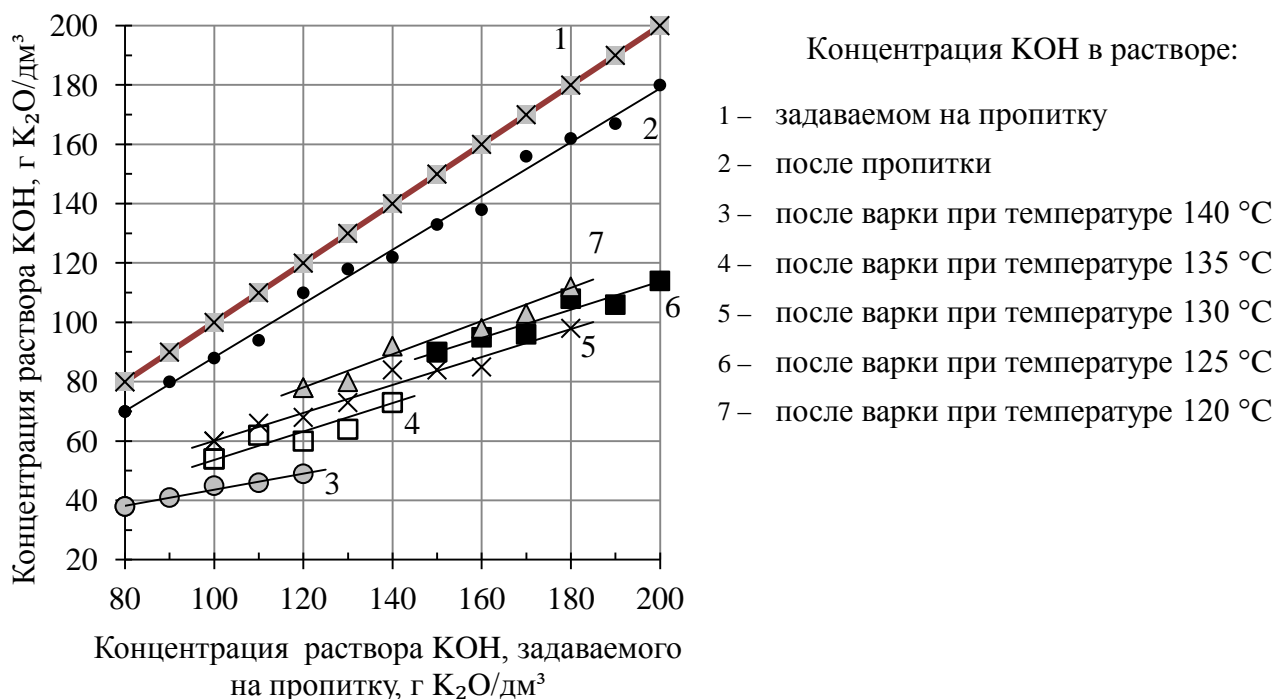


Рисунок 3.2 – Зависимость концентрации раствора КОН от концентрации раствора КОН, задаваемого на пропитку

Схема проведения исследований была следующей: пропиточный (исходный) раствор концентрацией, представленной на прямой 1, подавался на пропитку. После окончания пропитки (после пяти часов) проверяли его концентрацию, интервал концентраций щелочного раствора после пропитки представлен на кривой 2. Далее этот раствор направлялся на варку и его концентрация после варки при заданной температуре представлена на соответствующих линиях 3, 4, 5, 6 и 7.

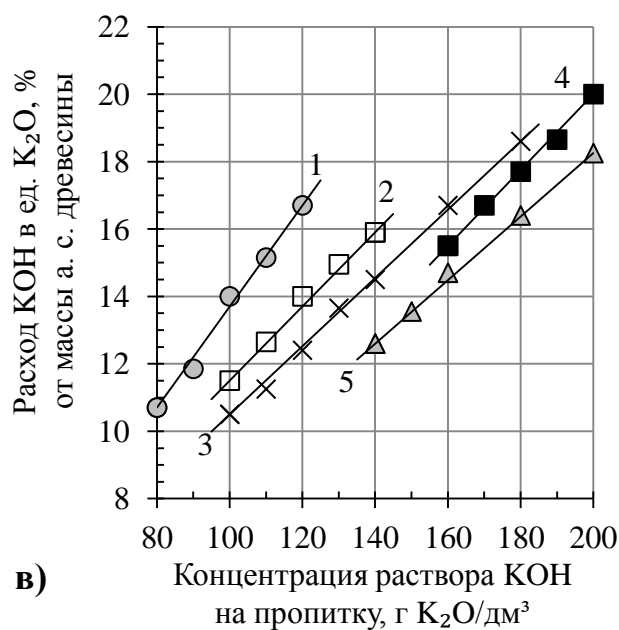
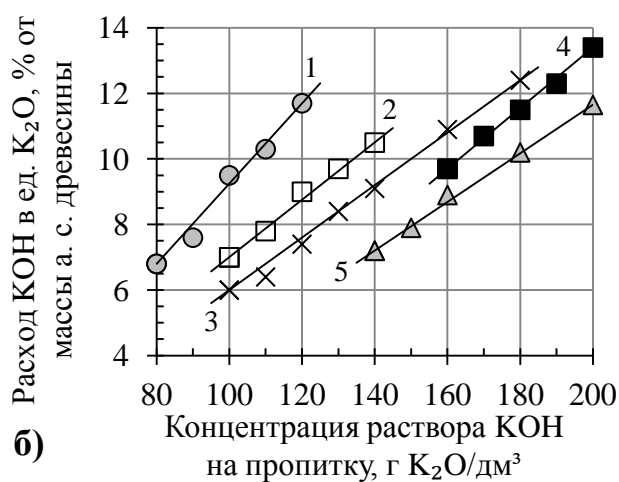
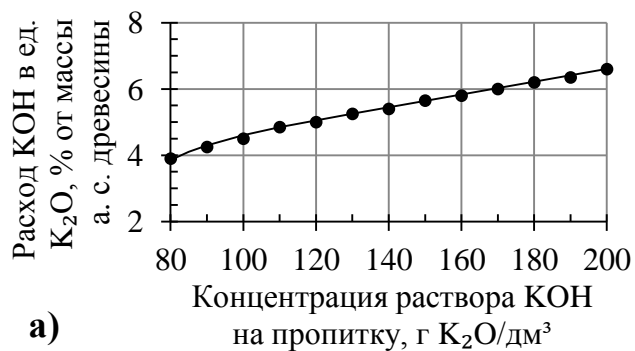
Рассмотрим явления, происходящие при пропитке древесины. Во-первых, снижение концентрации КОН после низкотемпературной пропитки незначительно (от 10 до 20 г/дм<sup>3</sup>) и носит линейный характер. Причём в области повышенных концентраций гидроксида калия (160...200 г К<sub>2</sub>О/дм<sup>3</sup>), задаваемого на пропитку, наблюдается падение концентрации остаточного гидроксида калия после пропитки более значительное, чем в области пониженных концентраций (80...120 г К<sub>2</sub>О/дм<sup>3</sup>). Соответственно: при концентрации 200 г К<sub>2</sub>О/дм<sup>3</sup> наблюдается снижение концентрации на 20 г/дм<sup>3</sup> (до 180 г К<sub>2</sub>О/дм<sup>3</sup>), в то время как

при концентрации  $80 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$  наблюдается снижение концентрации на  $10 \text{ г/дм}^3$  (до  $70 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$ ). Вероятно, такое явление вызвано развитием набухания древесины по мере увеличения концентрации гидроксида калия в растворе, а, следовательно, и увеличением доступности реакционноспособных групп лигно-углеводной матрицы.

Зависимость изменения концентрации остаточного гидроксида калия после варки также носит линейный характер. Чем выше температура варки, тем меньше концентрация остаточного гидроксида калия в водной части раствора после варки. Например, для концентрации КОН, задаваемой на пропитку  $120 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$ , концентрация остаточного гидроксида калия составляет  $49 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$  при температуре варки  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $78 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$  при температуре варки  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . По всей видимости, такие закономерности связаны с увеличением потребления гидроксида калия на химические реакции в процессе варки.

Для объяснения происходящих процессов определили расход основных делигнифицирующих реагентов – гидроксида калия и гидразина при пропитке, варке и суммарно. На рисунке 3.3 изображены зависимости расхода гидроксида калия на химические реакции с древесиной при пропитке, варке и суммарно для объяснения происходящих процессов.

На рисунке 3.3 а приведена зависимость расхода гидроксида калия от концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе. Несмотря на низкую температуру пропитки ( $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ), повышение концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе от  $80$  до  $200 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$  непрерывно и практически с постоянной скоростью увеличивает расход гидроксида калия на химические реакции с древесиной от  $4,0 \%$  до  $6,7 \%$  (в ед.  $\text{К}_2\text{О}$ ) от массы а. с. древесины берёзы. Объяснить это можно развитием набухания древесины по мере повышения концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе, а, следовательно, увеличением доступности кислотных групп гемицеллюлоз и лигнина для взаимодействия с гидроксидом калия, а также усиливающимся переходом низкомолеку-



Температура варки: 1 – 140 °С; 2 – 135 °С; 3 – 130 °С; 4 – 135 °С; 5 – 120 °С

Рисунок 3.3 – Расход КОН (в ед. К<sub>2</sub>О) на химические реакции с древесиной 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

лярных углеводов и лигнина в раствор с последующей деструкцией до образования различных кислот.

Расход КОН на химические реакции при варке зависит не только от концентрации, но и от конечной температуры варки. Как показано на рисунке 3.3 б, при одинаковой продолжительности варки расход КОН на химические реакции с древесным веществом непрерывно растёт в пределах каждой температуры с практически постоянной скоростью независимо от концентрации КОН в пропиточном растворе. Такое явление вполне характерно для процесса щелочной варки. С увеличением концентрации и температуры повышается воздействие щёлочи на лигноуглеводную матрицу, происходит разрушение углеводной части и лигнина, увеличивается потребление щёлочи на нейтрализацию образующихся органических кислот.

Согласно полученным данным концентрация гидразина в пропиточном растворе за период пропитки снижается незначительно – с  $49,6 \text{ г/дм}^3$  до  $48,3 \text{ г/дм}^3$ . После анализов концентрации гидразина в чёрном щёлоке обнаружена зависимость: чем ниже температура варки, тем выше концентрация гидразина в отработанном щёлоке. Зависимость представлена на рисунке 3.4.

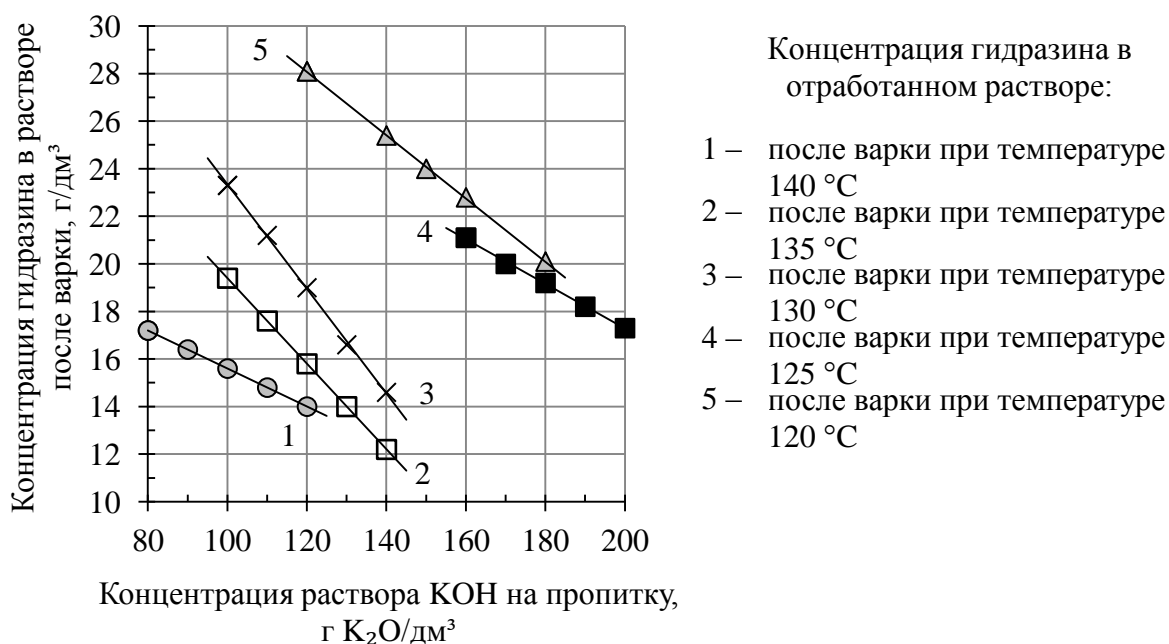


Рисунок 3.4 – Зависимость концентрации гидразина после варки от концентрации раствора гидроксида калия, задаваемого на пропитку

Снижение концентрации можно объяснить реакциями потребления и разложения гидразина. Для этого рассчитали расход гидразина на химические реакции с древесиной, так же как и расход гидроксида калия: при пропитке, варке и суммарно. На стадии пропитки гидразин практически не участвует в химических реакциях с древесиной и его расход не превышает 0,2...0,3 % от массы древесины.

Расход гидразина (суммарный расход гидразина на химические реакции при пропитке и варке приведён на рисунке 3.5) также как и расход гидроксида калия, растёт в пределах каждой отдельной температуры по мере увеличения концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе, но понижается по мере уменьшения конечной температуры варки. Особенно это заметно при переходе от температуры 130 °С к температуре 125 °С и 120 °С.

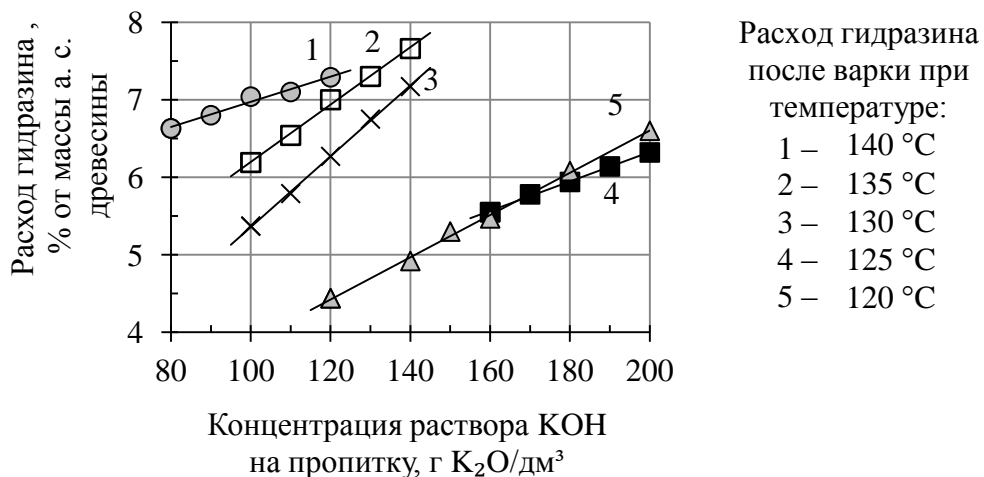


Рисунок 3.5 – Суммарный расход гидразина на химические реакции при пропитке и варке

Следовательно, повышение расхода гидразина при повышении температуры варки свидетельствует о том, что температура варки очень важна для способности гидразина вступать в химические реакции с составляющими древесину компонентами. В условиях щелочной варки гидразин начинает разлагаться с образованием газообразных продуктов – N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> по достижении температуры 125 °С. При этом гидразин начинает проявлять своё специфическое воздействие – ускорять процесс делигнификации древесины и защищать углевод-

ные компоненты от реакции отщепления («peeling»), повышая выход технической целлюлозы.

**3.2.2 Процессы, происходящие при варке.** Условия варок были приняты следующими и так же оставались постоянными для всех варок: жидкостный модуль 3,5:1,0, продолжительность подъёма температуры до конечной 30 мин, а продолжительность варки на конечной температуре 2 ч 30 мин. Результаты варок представлены на рисунках 3.6 и 3.7 и в таблице 3.2.

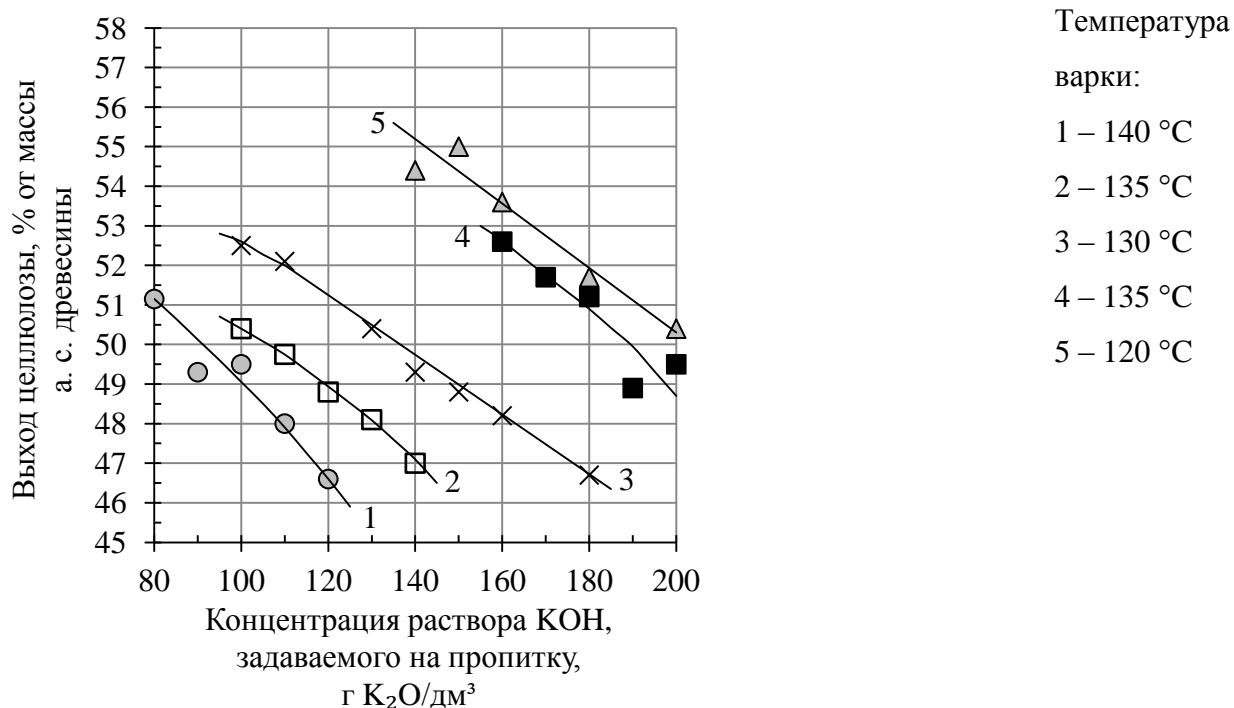


Рисунок 3.6 – Зависимость выхода целлюлозы из древесины от концентрации гидроксида калия, задаваемого на пропитку и температуры варки

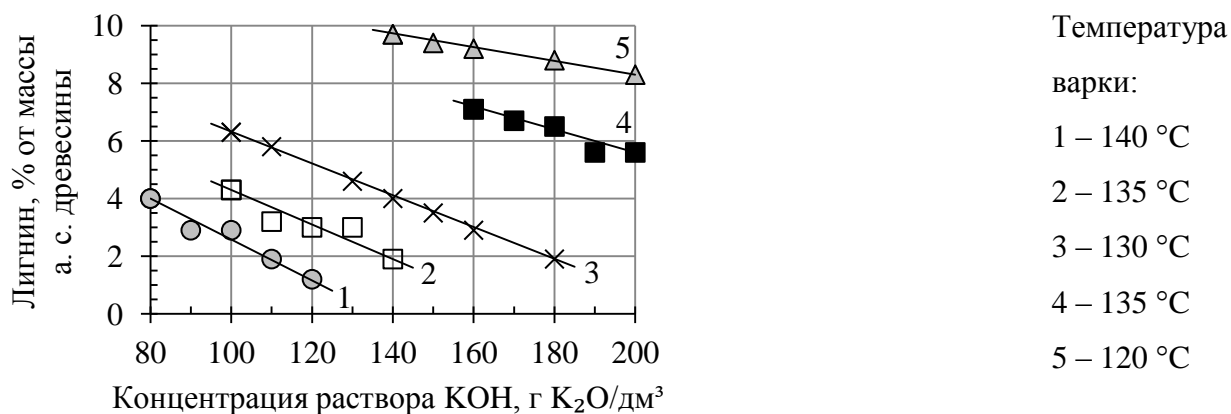


Рисунок 3.7 – Зависимость содержания лигнина в целлюлозе от концентрации гидроксида калия, задаваемого на пропитку и температуры варки

Таблица 3.2 – Результаты варок древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода

| № варки | Конечная температура варки, °С | Концентрация КОН на пропитку, г К <sub>2</sub> О /дм <sup>3</sup> | Выход целлюлозы, % от массы а. с. древесины | Лигнин, % от массы а. с. целлюлозы |
|---------|--------------------------------|---|---|------------------------------------|
| 1       | 140                            | 80  | 51,2  | 7,9                                |
| 2       |                                | 90  | 50,1  | 6,8                                |
| 3       |                                | 100   | 49,0  | 5,5                                |
| 4       |                                | 110   | 47,9  | 4,0                                |
| 5       |                                | 120   | 46,6  | 2,4                                |
| 6       | 135                            | 100   | 50,4  | 8,6                                |
| 7       |                                | 110   | 49,8  | 7,6                                |
| 8       |                                | 120   | 48,9  | 6,4                                |
| 9       |                                | 130   | 48,1  | 5,2                                |
| 10      |                                | 140   | 47,1  | 4,1                                |
| 11      | 130                            | 100   | 52,5  | 12,0                               |
| 12      |                                | 110   | 52,0  | 11,1                               |
| 13      |                                | 120   | 51,2  | 10,2                               |
| 14      |                                | 130   | 50,4  | 9,2                                |
| 15      |                                | 140   | 49,7  | 8,1                                |
| 16      |                                | 160   | 48,3  | 6,8                                |
| 17      |                                | 180   | 46,7  | 4,2                                |
| 18      | 125                            | 160   | 52,6  | 13,5                               |
| 19      |                                | 170   | 51,7  | 12,9                               |
| 20      |                                | 180   | 50,9  | 12,5                               |
| 21      |                                | 190   | 50,0  | 12,0                               |
| 22      |                                | 200   | 48,7  | 11,4                               |
| 23      | 120                            | 140   | 55,2  | 17,6                               |
| 24      |                                | 150   | 54,3  | 17,3                               |
| 25      |                                | 160   | 53,6  | 17,2                               |
| 26      |                                | 180   | 51,8  | 16,9                               |
| 27      |                                | 200   | 50,4  | 16,4                               |

Рассмотрим представленные на рисунках и в таблице результаты варок. В результате выполненных экспериментов была получена целлюлоза с широким диапазоном выходов от 46,7 % до 55,2 % от массы а.с. древесины при содержании лигнина от 2,4 % до 17,6 % (рисунки 3.6 и 3.7).



Согласно графикам выхода, при снижении температуры для компенсации снижения скорости процесса делигнификации необходимо увеличивать концентрацию гидроксида калия, взятого для пропитки. Заметно, что при снижении температуры варки со 140 °С до 130 °С делигнификация древесины берёзы до одинакового количества остающегося в целлюлозе лигнина происходит со значительным увеличением концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе. Так, например, для достижения содержания лигнина в целлюлозе 4 % от массы а.с. древесины при конечной температуре варки 140 °С достаточно иметь концентрацию гидроксида калия в пропиточном растворе 80 г  $K_2O/dm^3$ , а при конечной температуре 130 °С её необходимо увеличивать до 140 г  $K_2O/dm^3$ , то есть повысить на 60 г  $K_2O/dm^3$ . Следует отметить, что после температуры 130 °С процесс делигнификации замедляется: при температуре 130 °С и концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе 100 г  $K_2O/dm^3$ , получили целлюлозу с содержанием лигнина 12,0 %, то уже при температуре 125 °С для получения целлюлозы с таким же содержанием потребовалось увеличить концентрацию почти в два раза (до 190 г  $K_2O/dm^3$ ).

Для достижения глубокой степени делигнификации целлюлозы (2 % лигнина от массы а.с. древесины) при равной продолжительности варки на конечной температуре необходимо увеличивать концентрацию гидроксида калия в пропиточном растворе. Концентрацию гидроксида калия следует увеличивать как в пределах каждой используемой температуры, так и по мере понижения конечной температуры варки от 140 °С до 130 °С. Начиная с температуры 125 °С, процесс делигнификации существенно замедлился, и получить целлюлозу с содержанием лигнина менее 5,6 % от массы а. с. древесины в пределах использованных концентраций гидроксида калия в растворе, задаваемого на пропитку, не удалось.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать предположение о том, что в основном на процесс делигнификации влияет конечная температура варки, а не концентрация щелочного раствора.

На рисунке 3.8 представлены зависимости выхода целлюлозы из древесины от содержания лигнина в целлюлозе. Наименее резкое падение наблюдается для варки при температуре 120 °С (линия 5), когда для снижения содержания лигнина в целлюлозе с 9,0 % до 8,3 % (на 0,7 %) происходит падение выхода с 52,6 % до 50,4 % (на 2,2 %). При повышении температуры до 125 °С для снижения содержания лигнина на 0,7 % падение выхода составит уже 1,6 %, и для варки при температуре 130 °С составит 0,9 %. В интервале выхода целлюлозы от 46 до 50 % при снижении содержания остаточного лигнина на 0,7 % для варки при температуре 130 °С, 135 °С и 140 °С наблюдается падение выхода на 0,9 %, 0,9 % и 1,1 % соответственно.

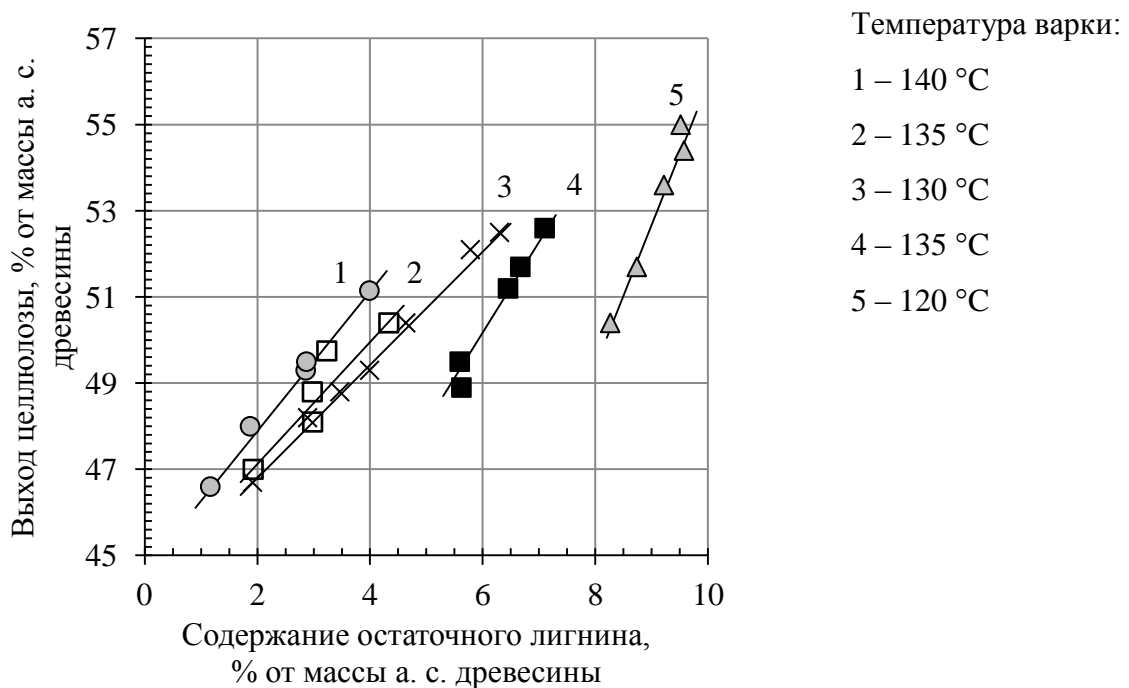


Рисунок 3.8 – Зависимость выхода целлюлозы из древесины от содержания лигнина в целлюлозе

На рисунке 3.9 приведено содержание углеводов в целлюлозе, которое рассчитывали как разницу между выходом технической целлюлозы и содержанием в ней лигнина, смолы и золы. Заметно, что чем выше температура, тем со-

держание углеводов в технической целлюлозе выше. При низких концентрациях гидроксида калия, задаваемого на пропитку (до  $140 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$ ), такое явление малозаметно. На рисунке заметно, что при концентрации  $120 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$  кривая 1 лежит ниже, чем 2 и 3 – чем выше температура, тем сильнее подвержены разрушающему воздействию углеводы.

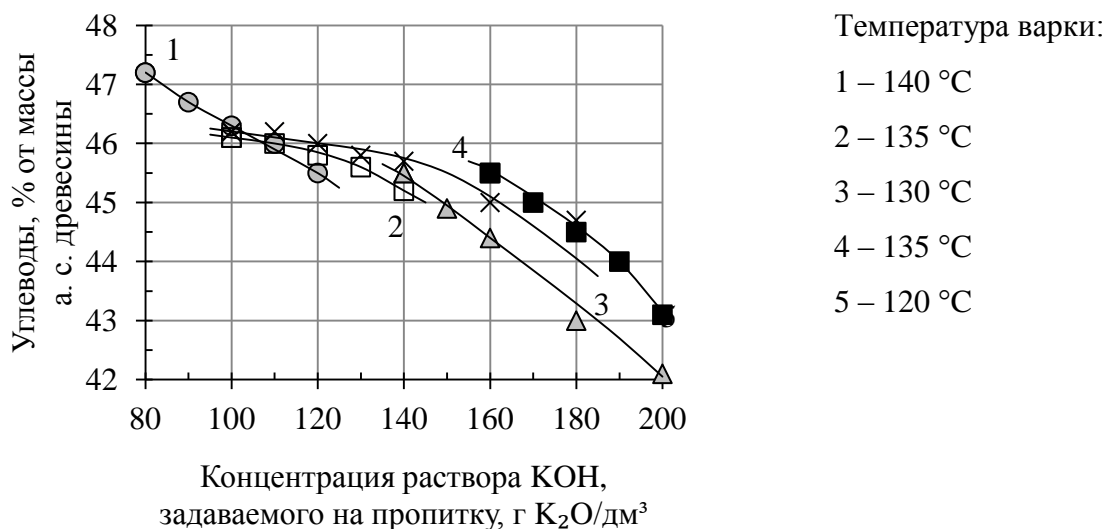


Рисунок 3.9 – Зависимость содержания углеводов в целлюлозе от концентрации раствора КОН и температуры варки

При дальнейшем повышении концентрации, например, сравнивая кривые углеводов от варок при  $120 \text{ °C}$  и при  $125 \text{ °C}$ , заметно, что содержание углеводов выше при варке  $125 \text{ °C}$  (при этом выход выше при варке  $120 \text{ °C}$ ). При температуре варки выше  $125 \text{ °C}$  гидразин начинает проявлять специфическое воздействие, защищая углеводы.

Согласно терминологии [67, с. 8], избирательность процесса делигнификации характеризуется отношением количеств растворённого лигнина и перешедших в раствор углеводов, и для «идеального» процесса такое отношение должно быть выше. На рисунке 3.10 представлен график избирательности процесса делигнификации при пяти температурах варки.

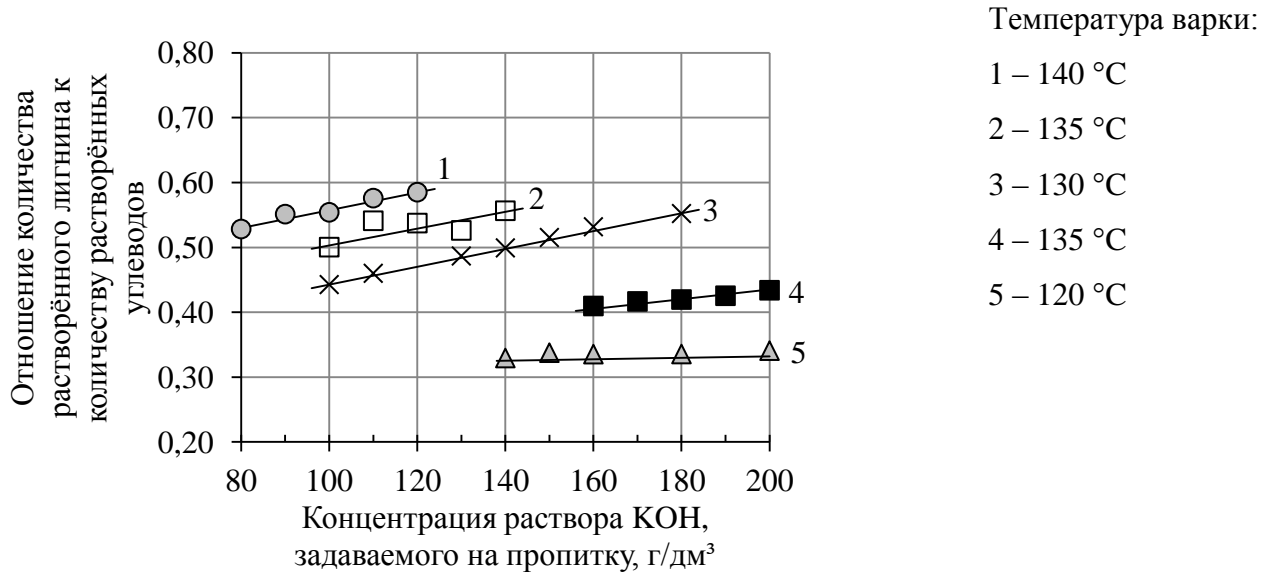


Рисунок 3.10 – Избирательность процесса делигнификации

$$\text{Избирательность} = \frac{\text{Количество растворённого лигнина (Л)}}{\text{Количество растворённых углеводов (У)}}$$

Количество растворённого твёрдого лигнина (Л), % от массы твёрдого лигнина в древесине:

$$Л = 100 - \left( \frac{С.Л. \cdot 100}{С.тв.Л} \right)$$

где С.Л. – содержание лигнина в целлюлозе от массы древесины (является экспериментальной величиной), %;

С.тв.Л – содержание твёрдого лигнина в целлюлозе является экспериментальной величиной (таблица 3.1), %.

Количество растворённых углеводов (У), % от массы углеводов в древесине:

$$У = 100 - \left( \frac{С.У. \cdot 100}{С.У.древ} \right)$$

где С.У. – содержание углеводов в целлюлозе от массы древесины является расчётной величиной, определяемой по разнице выхода целлюлозы из дре-

весины и содержания в ней остаточного твёрдого лигнина от массы древесины, %;

С.У.древ – содержание углеводов в древесине является экспериментальной величиной (таблица 3.1), %.

При температуре 120 °С линия избирательности делигнификации располагается в самом низу графика, указывает на низкую избирательность процесса и, сравнивая с рисунком 3.9, можно сказать, что ни температура, ни высокая концентрация гидроксида калия в растворе и присутствие гидразина не могут увеличить сохранность углеводной части древесины при варке в заданных условиях.

**Выводы.** По результатам исследования влияния основных технологических параметров на качество пропитки древесины установлено:

Снижение концентрации КОН после пропитки (линия 2) составляет 10...20 г/дм<sup>3</sup> и с увеличением концентрации исходного раствора, концентрация раствора после пропитки снижается в два раза. Вероятно, такое явление вызвано развитием набухания древесины по мере увеличения концентрации гидроксида калия в растворе, а, следовательно, и увеличением доступности реакционноспособных групп лигноуглеводной матрицы. Зависимость пропитки имеет линейный характер.

Показано что 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.

Установлено, что гидразин начинает проявлять своё специфическое воздействие – ускорять процесс делигнификации древесины и защищать углеводные компоненты от реакции отщепления («*peeling*»), повышая выход технической целлюлозы 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. Таким образом, эффективность действия гидразина при температуре выше 130 °С позволяет увеличить избирательность в 1,9...2,3 раза.

С учётом выявленных закономерностей для проведения дальнейших исследований выбираем варку при температуре 130 °С и концентрации раствора, задаваемого на пропитку 140 г  $K_2O/dm^3$  (нижний предел получения целлюлозы) и температуре 140 °С и концентрации 110 г  $K_2O/dm^3$  (верхний предел – возможность высокой скорости процесса при максимальной температуре) при расходе гидразина, задаваемого на пропитку 20 % от массы а. с. щепы.

### **3.3 Исследование и сравнение процесса делигнификации и растворения компонентов древесины берёзы при двух различных конечных температурах варки**

В разделе представлены результаты исследования процесса делигнификации древесины берёзы, проводившегося при температурах варки 130 °С и 140 °С. Проанализировано влияние конечной температуры варки на процессы, происходящие с компонентами древесины при варке на выбранной температуре.

Проведены две варки с конечной температурой 130 °С и 140 °С с целью достижения равного в пределах погрешности эксперимента содержания лигнина в целлюлозе: 4,1 % и 4,6 % соответственно. Цель раздела – выяснить и сравнить механизм растворения компонентов древесины происходящий при двух различных конечных температурах варки; выявить закономерности и характерные черты, объяснить происходящие при этом явления; проанализировать возможность использования полученного полуфабриката для дальнейшей переработки.

Условия варок были следующими: для первой серии варок – концентрация КОН в растворе на пропитку 140 г  $K_2O/dm^3$ , расход  $H_2N-NH_2$  составил 20 % от массы а. с. щепы, температура пропитки  $20 \pm 2$  °С, продолжительность пропитки 5 ч, конечная температура варки  $130 \pm 2$  °С, подъём температуры до ко-

нечной 30 мин, максимальная продолжительность на конечной температуре варки 6 ч. Для второй серии варок – концентрация КОН в растворе на пропитку 110 г  $K_2O/dm^3$ , расход  $H_2N-NH_2$  составил 20 % от массы а.с. щепы, температура пропитки  $20\pm 2$  °С, продолжительность пропитки 5 ч, конечная температура варки  $140\pm 2$  °С, подъём температуры до конечной 30 мин, максимальная продолжительность на конечной температуре варки 3 ч. Жидкостный модуль для обеих серий варок на стадии пропитки был 4:1, а на стадии варки 3,5:1,0.

Во-первых, сравнивали поведение компонентов древесины на стадии пропитки, смысл заключался в определении растворившихся веществ за время пропитки раствором гидроксида калия с различной концентрацией и гидразина. В каждой серии через каждые 30 мин пропитку прекращали, а максимальная продолжительность пропитки достигала 5 ч. По достижении заданной продолжительности пропитку прекращали: сливали пропиточный раствор и извлекали из автоклава древесный остаток, который промывали до нейтральной реакции, и затем подвергали необходимым анализам. По завершении стадии пропитки по уже установившемуся режиму пропитки (с продолжительностью 5 ч) провели серии варок. Во-вторых, аналогично сравнивали поведение компонентов древесины на стадии варки – через каждые 30 мин доставали автоклав, сливали варочный раствор, древесный остаток (или техническую целлюлозу) промывали и подвергали необходимым анализам.

В таблицах 3.3 и 3.4 представлены результаты пропиток и варок при температуре 140 °С и 130 °С с различной продолжительностью.

Изменение содержания непровара, отсортированной целлюлозы и перешедших в раствор компонентов древесины в зависимости от продолжительности процесса пропитки и последующей варки на конечной температуре 140 °С и 130 °С приведено на рисунках 3.11 и 3.12 соответственно.

Таблица 3.3 – Результаты варки древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода при температуре 140 °С

| №  | Продолжительность, ч-мин |        |       | Показатели древесного остатка  |   |   |  |   |  |   |                                      |
|----|--------------------------|--------|-------|--------------------------------|---|---|--|---|--|---|--------------------------------------|
|    | Пропитка                 | Подъём | Варка | Общий выход древесного остатка | Выход непровара, % от массы а. с. древесины | Выход целлюлозы, % от массы а. с. древесины | Суммарный лигнин (тв. + кислот.), % от массы а. с. древесины | Количество твёрдого лигнина, % от массы а. с. древесины | Количество кислотораств. лигнина, % от массы а. с. древесины в древесине | Количество пентозанов, % от массы а. с. древесины | Углеводы, % от массы а. с. древесины |
| 1  | 0-30                     | –      | –     | 95,5                           | 95,5  | –   | 28,2   | 20,7  | 7,5  | 23,4  | 68,3                                 |
| 2  | 1-00                     | –      | –     | 94,0                           | 94,0  | –   | 27,9   | 20,4  | 7,5  | 22,1  | 65,1                                 |
| 3  | 1-30                     | –      | –     | 93,0                           | 93,0  | –   | 27,8   | 20,2  | 7,6  | 20,9  | 64,2                                 |
| 4  | 2-00                     | –      | –     | 92,0                           | 92,0  | –   | 27,6   | 20,1  | 7,5  | 19,7  | 63,4                                 |
| 5  | 2-30                     | –      | –     | 91,0                           | 91,0  | –   | 27,5   | 19,9  | 7,6  | 18,5  | 62,5                                 |
| 6  | 3-00                     | –      | –     | 91,0                           | 91,0  | –   | 27,4   | 19,8  | 7,6  | 17,7  | 62,6                                 |
| 7  | 3-30                     | –      | –     | 91,0                           | 91,0  | –   | 27,2   | 19,7  | 7,5  | 17,3  | 62,8                                 |
| 8  | 4-00                     | –      | –     | 91,0                           | 91,0  | –   | 27,1   | 19,5  | 7,6  | 17,0  | 62,9                                 |
| 9  | 4-30                     | –      | –     | 91,0                           | 91,0  | –   | 26,9   | 19,4  | 7,5  | 16,6  | 63,1                                 |
| 10 | 5-00                     | –      | –     | 90,7                           | 90,7  | –   | 26,8   | 19,2  | 7,6  | 16,2  | 62,9                                 |
| 11 | 5-00                     | 0-30   | –     | 65,0                           | 65,0  | –   | 19,9   | 13,4  | 6,6  | 14,1  | 44,1                                 |
| 12 | 5-00                     | 0-30   | 0-30  | 55,5                           | 20,0  | 35,5  | 12,5   | 7,4   | 5,1  | 7,6   | 42,0                                 |
| 13 | 5-00                     | 0-30   | 1-00  | 51,0                           | –   | 51,0  | 10,0   | 5,6   | 4,4  | 7,5   | 40,0                                 |
| 14 | 5-00                     | 0-30   | 1-30  | 49,0                           | –   | 49,0  | 7,9  | 3,8   | 4,1  | 7,3   | 40,1                                 |
| 15 | 5-00                     | 0-30   | 2-00  | 48,0                           | –   | 48,0  | 6,5  | 2,4   | 4,1  | 6,9   | 40,5                                 |
| 16 | 5-00                     | 0-30   | 2-30  | 47,5                           | –   | 47,5  | 6,3  | 2,3   | 4,0  | 6,6   | 40,2                                 |
| 17 | 5-00                     | 0-30   | 3-00  | 47,5                           | –   | 47,5  | 6,3  | 2,3   | 4,0  | 6,2   | 40,2                                 |

Содержание углеводов рассчитывали как разность между древесным остатком и содержанием суммарного лигнина (твёрдого и кислоторастворимого), а также содержанием смолы и золы (1 %).



Таблица 3.4 – Результаты варки древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода при температуре 130 °С

| №  | Продолжительность, ч-мин |        |       | Показатели древесного остатка  |   |   |  |   |  |   |                                      |
|----|--------------------------|--------|-------|--------------------------------|---|---|--|---|--|---|--------------------------------------|
|    | Пропитка                 | Подъём | Варка | Общий выход древесного остатка | Выход непровара, % от массы а. с. древесины | Выход целлюлозы, % от массы а. с. древесины | Суммарный лигнин (тв. + кислот.), % от массы а. с. древесины | Количество твёрдого лигнина, % от массы а. с. древесины | Количество кислоторастворим. лигнина, % от массы а. с. древесины | Количество пентозанов, % от массы а. с. древесины | Углеводы, % от массы а. с. древесины |
| 1  | 0-30                     | –      | –     | 96,5                           | 96,5  | –   | 28,1   | 20,5  | 7,6  | 22,8  | 67,4                                 |
| 2  | 1-00                     | –      | –     | 94,5                           | 94,5  | –   | 27,4   | 19,9  | 7,5  | 21,0  | 66,2                                 |
| 3  | 1-30                     | –      | –     | 93,0                           | 93,0  | –   | 26,9   | 19,7  | 7,2  | 19,3  | 65,1                                 |
| 4  | 2-00                     | –      | –     | 91,5                           | 91,5  | –   | 26,6   | 19,5  | 7,1  | 18,0  | 63,6                                 |
| 5  | 2-30                     | –      | –     | 90,5                           | 90,5  | –   | 26,4   | 19,5  | 6,9  | 17,0  | 63,2                                 |
| 6  | 3-00                     | –      | –     | 90,0                           | 90,0  | –   | 26,2   | 19,5  | 6,7  | 16,6  | 62,8                                 |
| 7  | 3-30                     | –      | –     | 89,5                           | 89,5  | –   | 26,2   | 19,7  | 6,5  | 16,2  | 62,3                                 |
| 8  | 4-00                     | –      | –     | 89,0                           | 89,0  | –   | 26,1   | 19,7  | 6,4  | 16,0  | 61,9                                 |
| 9  | 4-30                     | –      | –     | 88,5                           | 88,5  | –   | 26,0   | 19,8  | 6,2  | 15,9  | 61,4                                 |
| 10 | 5-00                     | –      | –     | 88,0                           | 88,0  | –   | 25,9   | 19,8  | 6,1  | 15,6  | 61,1                                 |
| 11 | 5-00                     | 0-30   | –     | 69,5                           | 69,5  | –   | 21,1   | 15,7  | 5,4  | 9,2   | 47,4                                 |
| 12 | 5-00                     | 0-30   | 0-30  | 62,9                           | 62,9  | –   | 17,8   | 12,4  | 5,4  | 8,4   | 44,2                                 |
| 13 | 5-00                     | 0-30   | 1-00  | 58,0                           | 58,0  | –   | 15,8   | 10,4  | 5,4  | 8,1   | 41,2                                 |
| 14 | 5-00                     | 0-30   | 1-30  | 55,0                           | 28,0  | 27,0  | 13,8   | 8,4   | 5,4  | 7,7   | 40,2                                 |
| 15 | 5-00                     | 0-30   | 2-00  | 52,1                           | 0   | 52,1  | 11,8   | 6,7   | 5,1  | 7,4   | 39,2                                 |
| 16 | 5-00                     | 0-30   | 2-30  | 50,0                           | –   | 50,0  | 10,0   | 5,8   | 4,2  | 7,3   | 39,0                                 |
| 17 | 5-00                     | 0-30   | 3-00  | 48,5                           | –   | 48,5  | 8,0  | 4,8   | 3,2  | 7,1   | 39,5                                 |
| 18 | 5-00                     | 0-30   | 3-30  | 47,5                           | –   | 47,5  | 7,4  | 4,3   | 3,1  | 7,0   | 39,1                                 |
| 19 | 5-00                     | 0-30   | 4-00  | 47,0                           | –   | 47,0  | 6,7  | 3,7   | 3,0  | 6,9   | 39,3                                 |
| 20 | 5-00                     | 0-30   | 4-30  | 46,5                           | –   | 46,5  | 6,3  | 3,3   | 3,0  | 6,9   | 39,2                                 |
| 21 | 5-00                     | 0-30   | 5-00  | 46,5                           | –   | 46,5  | 6,0  | 3,0   | 3,0  | 6,9   | 39,5                                 |
| 22 | 5-00                     | 0-30   | 5-30  | –                              | –   | –   | 5,4  | 2,4   | 3,0  | –   | –                                    |
| 23 | 5-00                     | 0-30   | 6-00  | –                              | –   | –   | 4,9  | 1,9   | 3,0  | –   | –                                    |

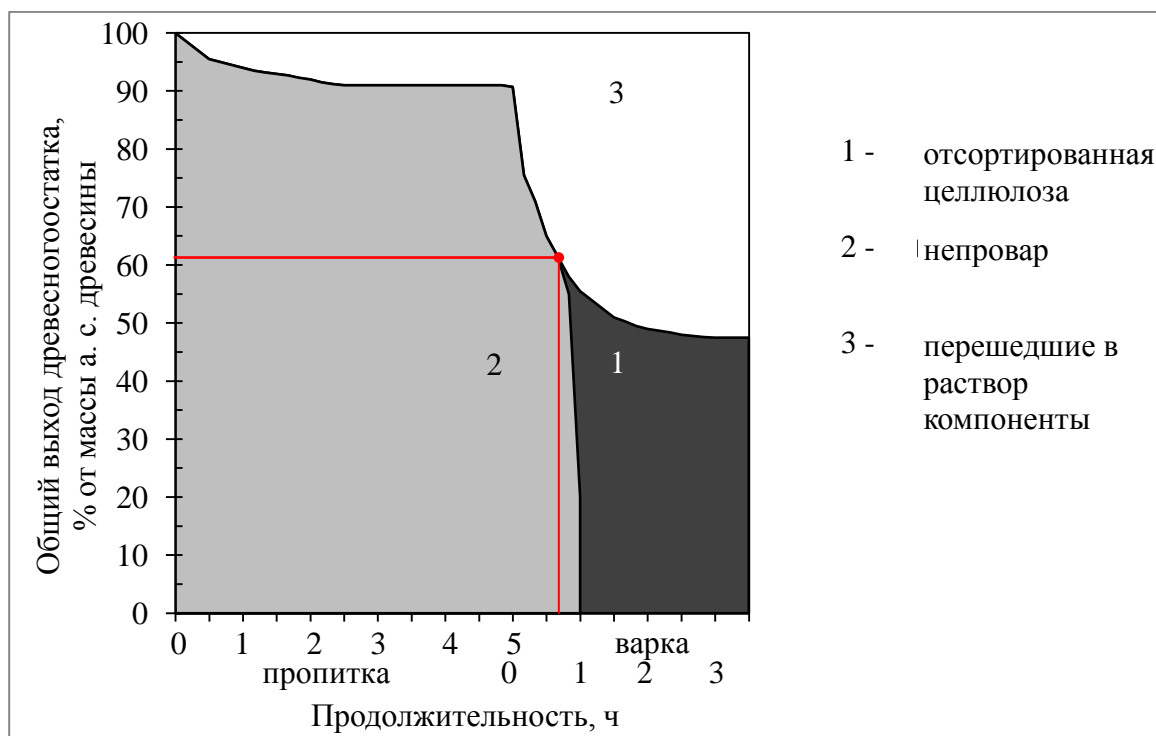


Рисунок 3.11 – Изменение содержания непровара, отсортированной целлюлозы и перешедших в раствор компонентов древесины в зависимости от продолжительности процесса при температуре 140 °C

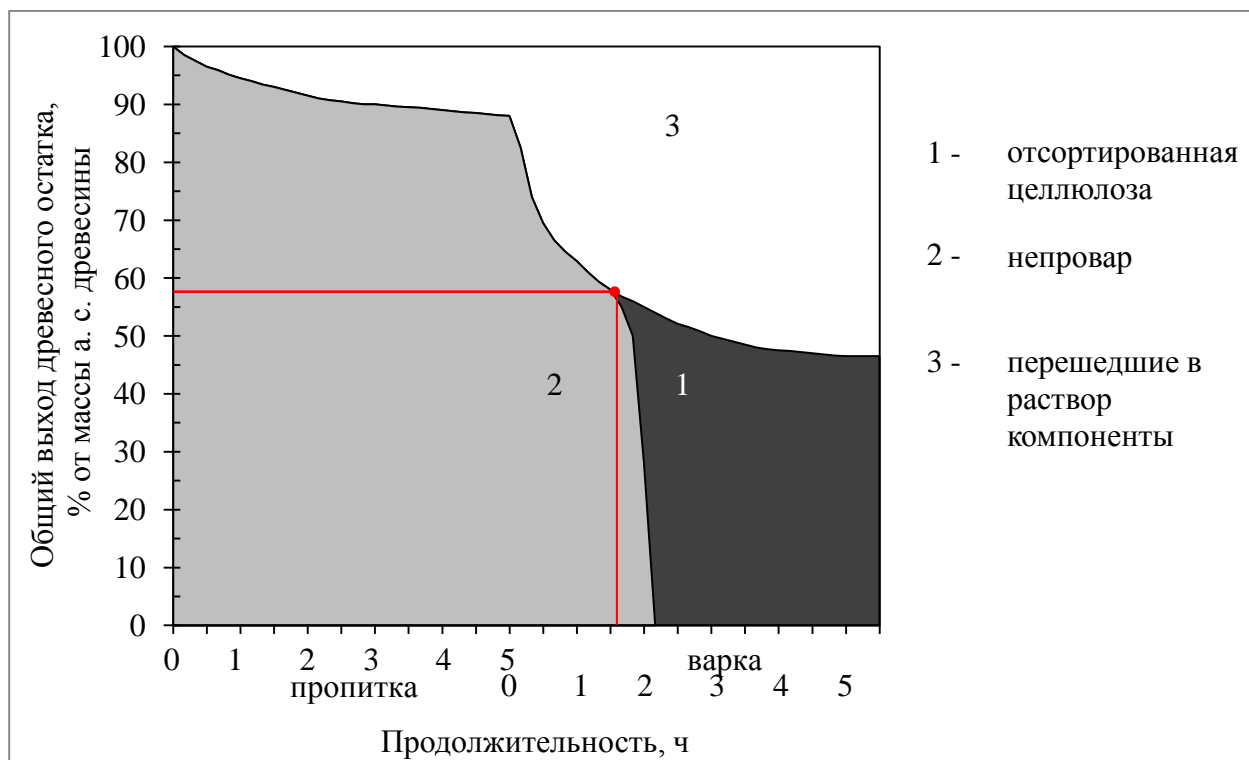


Рисунок 3.12 – Изменение содержания непровара, отсортированной целлюлозы и перешедших в раствор компонентов древесины в зависимости от продолжительности процесса при температуре 130 °C

Как видно на рисунке 3.11, несмотря на низкую температуру пропитки происходит непрерывное снижение выхода древесного остатка на протяжении вплоть до 2,5 ч (первый этап), на втором этапе (продолжительность свыше 2,5 ч) растворения древесного вещества при заданных условиях не происходит. На рисунке 3.12 наблюдается аналогичная картина, с той лишь разницей, что непрерывное снижение выхода древесного остатка происходит на протяжении всей продолжительности пропитки – 5 ч. Можно выделить на кривой рисунка два этапа: быстрого растворения (от 0 ч до 2,5 ч) и медленного растворения (от 2,5 ч до 5,0 ч) древесного вещества.

Кривые для нахождения количества переходящего в раствор древесного вещества по стадиям пропитки (в зависимости от концентрации пропиточного раствора) и варки (в зависимости от концентрации варочного раствора, продолжительности процесса и температуры) представлены на рисунке 3.13.

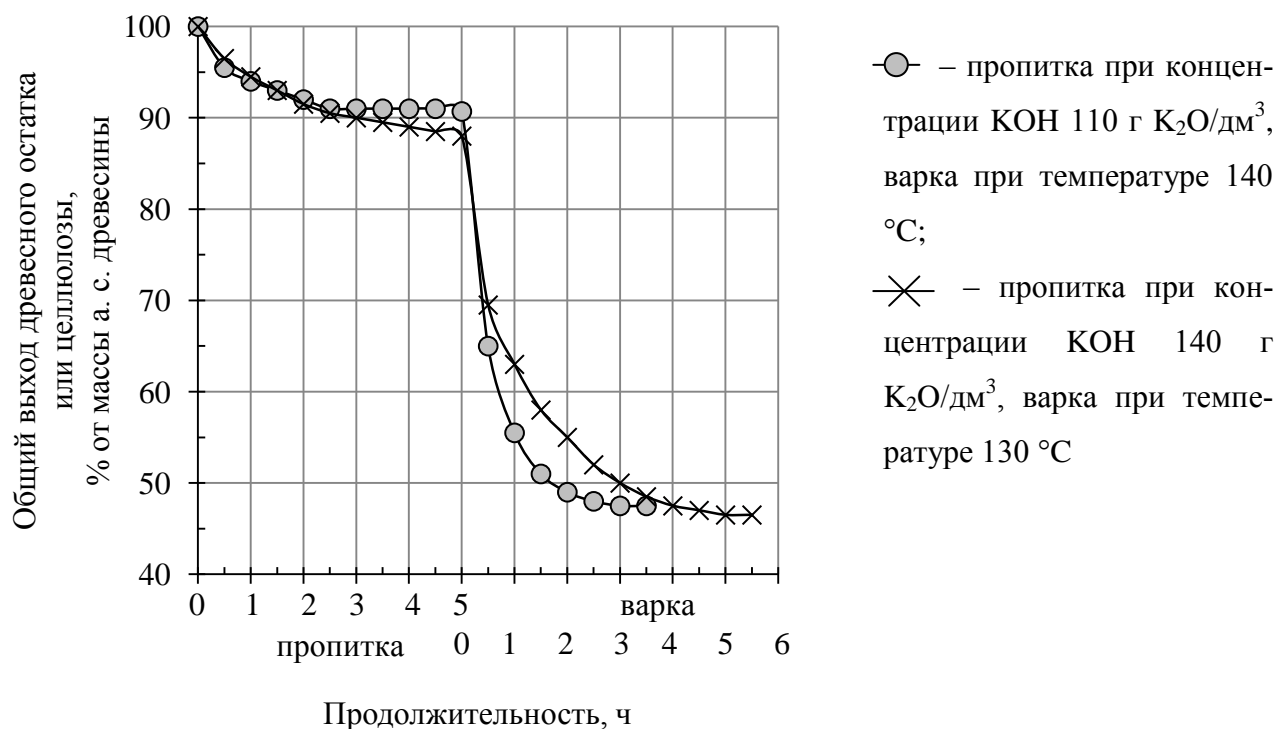


Рисунок 3.13 – Изменение общего выхода древесного остатка (или целлюлозы) по этапам, в зависимости от концентрации, продолжительности процесса и температуры варки

Сравнив количество переходящего в раствор древесного вещества, при концентрации раствора гидроксида калия  $140 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$  древесного вещества растворяется больше (около 12,0 %), чем при концентрации  $110 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$  (около 9,3 %). Таким образом, на этапе пропитки на процесс растворения древесного вещества влияет концентрация гидроксида калия в растворе, и чем она выше, тем большее количество компонентов древесины переходит в раствор. Такое явление можно объяснить тем, что при высокой концентрации древесина набухает сильнее, увеличивается доступность низкомолекулярных углеводов и лигнина для взаимодействия с КОН. На рисунке 3.13 заметно, что основное количество компонентов древесины, переходящих в раствор при пропитке, переходит на первом этапе.

Затем после пяти часов пропитки следует быстрый подъём температуры до конечной. На кривой выхода древесного остатка (непровара) (рисунок 3.11) на участке подъёма до достижения конечной температуры  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается резкое падение выхода древесного остатка. По сравнению с кривой рисунка 3.11 на кривой выхода древесного остатка (непровара) рисунка 3.12 заметно плавное снижение выхода древесного остатка. При сравнении с кривой, изображённой на рисунке 3.11, для кривой на рисунке 3.12 на участке подъёма до достижения конечной температуры  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  характерно менее резкое падение выхода древесного остатка. На этапе варки для кривых на обоих рисунках заметен резкий ход в начале варки, и более плавный к концу варки.

При подъёме температуры растворяется больше компонентов древесины, таким образом, температура выступает в качестве решающего фактора, по сравнению с концентрацией гидроксида калия. При температуре варки  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  процесс разделения древесины на волокна в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода начинается через 40 мин после начала подъёма температуры до конечной (или 10 мин с начала варки на конечной температуре) и завершается около 1 ч 10 мин варки. Отмечено падение выхода древесного остатка с 62 % до 54 %. На этапе пропитки заметно, что древесного ве-

щества растворяется больше при достижении температуры 140 °С (около 25,7 %, а при 130 °С – 18,5 %). Для варки при температуре 130 °С начиная с 1 ч 40 мин варки происходит распад древесины на волокна, причём полностью древесина распадается на волокна ориентировочно до 2 ч 10 мин. При вскрытии автоклава с продолжительностью варки 2 ч 30 мин (с учётом подъёма температуры в течение 0,5 ч) непровар не обнаружен. Выход при этом падает с 57 % до 54 %. Наибольшее растворение компонентов древесины происходит в период подъёма температуры.

После подъёма температуры до конечной продолжается падение выхода древесного вещества, и после распада древесины на волокна замедляется и к концу варки кривая выхода имеет плавный ход. Но на рисунке 3.13 видно как мало переходит древесного вещества в раствор на конечном этапе варки. Кривая растворения древесных компонентов при варке на температуре 130 °С имеет более растянутый вид. За время варки на конечной температуре 140 °С растворилось 17,5 % древесного вещества, а при температуре 130 °С – 23,0 %.

На этапе варки на кривой выхода древесного остатка можно выделить две стадии (как и на стадии пропитки) – быстрого растворения древесного вещества и медленного. После окончания подъёма, при достижении конечной температуры варки 130 °С (рисунок 3.12) продолжается резкое падение выхода древесного остатка, и как видно, после 1,5 ч варки начинается процесс распада древесины на волокна, который завершается до 2,3 ч. Причём после момента полного распада древесины на волокна наблюдается более медленное растворение целлюлозы по сравнению с древесным веществом на первом этапе варки. Аналогичная картина варки наблюдается на рисунке 3.11 для температуры варки 140 °С. Но поскольку температура процесса выше, распад древесины на волокна начинается приблизительно через 40 мин после начала варки и завершается около 1,0 ч варки.

Для объяснения происходящих процессов также были построены графики для нахождения количества переходящих в раствор лигнина, углеводов (рассчи-

ывали путём вычитания из выхода древесного остатка находящихся в нём лигнина, смолы и золы), пентозанов и экстрактивных веществ в зависимости от продолжительности процесса.

По окончании пропитки щепы древесины берёзы (таблицы 3.3 и 3.4) для образца с концентрацией задаваемого на пропитку раствора гидроксида калия в количестве  $140 \text{ г K}_2\text{O/дм}^3$  выход древесного остатка достиг  $88,0 \%$  и имел содержание (от массы а. с. древесины) лигнина  $25,9 \%$  (суммарный: твёрдый и кислоторастворимый), пентозанов  $15,6 \%$  и сохранившихся углеводов  $61,1 \%$ . За аналогичную продолжительность пропитки образца щепы раствором с концентрацией гидроксида калия  $110 \text{ г K}_2\text{O/дм}^3$  выход древесного остатка составил  $90,7 \%$ , с содержанием в нём (от массы а.с. древесины) лигнина  $26,8 \%$  (суммарный: твёрдый и кислоторастворимый), пентозанов  $16,2 \%$  и углеводов  $62,9 \%$ .

После этапа подъёма температуры до конечной наблюдается падение выхода древесного остатка: для температуры  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $69,5 \%$  (с содержанием в нём (от массы древесины) суммарного лигнина  $21,1 \%$  и углеводов  $47,4 \%$ ), а для температуры  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $65,0 \%$  (с содержанием в нём (от массы древесины) суммарного лигнина  $19,9 \%$  и углеводов  $44,1 \%$ ).

В результате варки на конечной температуре  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  за  $6 \text{ ч}$  была получена целлюлоза с выходом  $46,5 \%$  с суммарным содержанием в ней лигнина  $6,0 \%$ . В результате варки на конечной температуре  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  за  $3 \text{ ч}$  была получена целлюлоза с выходом  $47,5 \%$  с суммарным содержанием в ней лигнина  $6,3 \%$ . Цель была достигнута.

Судя по кривым, приведённым на рисунке 3.14, низкомолекулярные фракции лигнина уже начинают растворяться при температуре  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , и в то же время количество переходящего в раствор лигнина зависит от концентрации КОН, содержащегося в пропиточном растворе, чем она выше, тем на начальном этапе ( $0 \text{ ч} - 2,5 \text{ ч}$ ) в раствор переходит больше лигнина. На втором этапе пропитки количество растворённого лигнина значительно меньше, чем на первом.

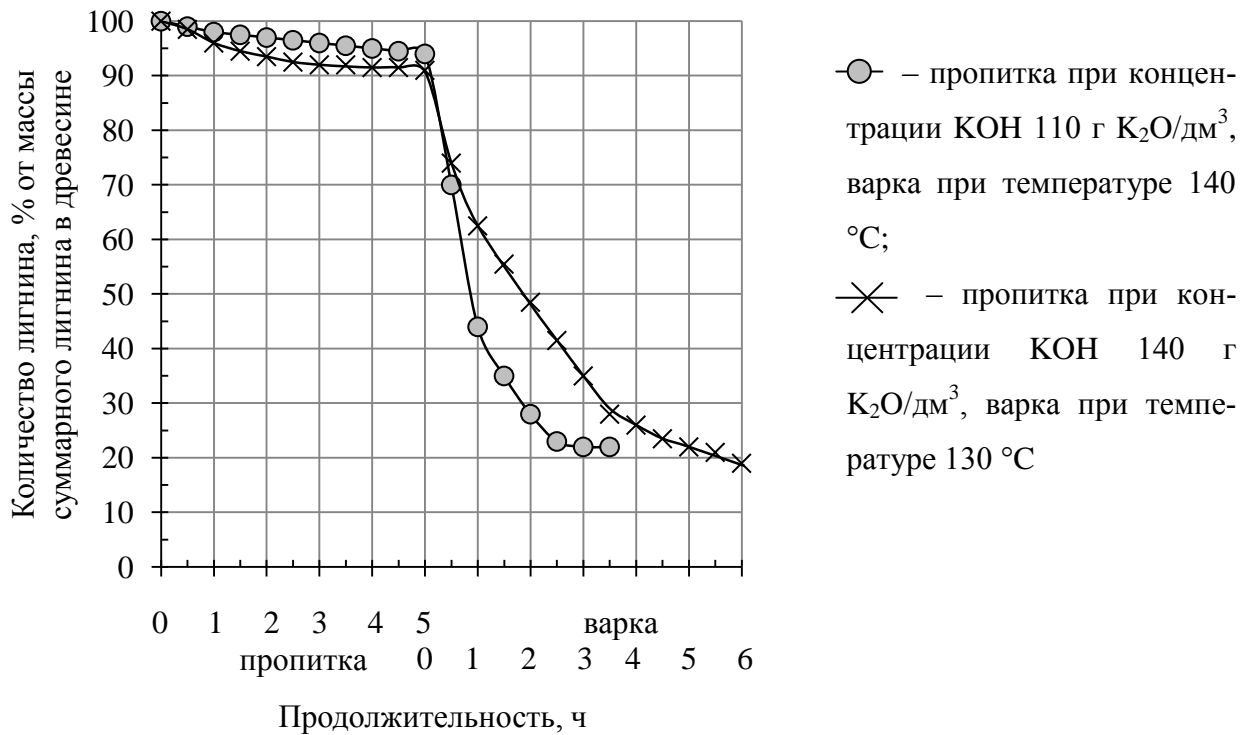


Рисунок 3.14 – Количество суммарного лигнина, содержащегося в древесном остатке (целлюлозе) по стадиям пропитки и варки в зависимости от концентрации, продолжительности процесса и температуры

Таким образом, можно сделать вывод: при выбранных условиях пропитки лигнин достаточно стоек к растворяющему воздействию щелочного раствора на втором этапе пропитки. На этапе подъёма температуры количество лигнина, переходящего в раствор резко возрастает. Далее с учётом продолжительности варки количество переходящего в раствор лигнина становится меньше.

Точка разделения древесной щепы на волокна для температуры варки 130 °С находится при выходе древесного остатка около 57 % (рисунок 3.11), после того как растворилось 44,5 % от массы лигнина в древесине. Точка разделения древесной щепы на волокна для температуры варки 140 °С находится при выходе древесного остатка около 62 % (рисунок 3.12), после того как растворилось 30 % от массы лигнина в древесине.

На рисунке 3.15 представлено изменение количества пентозанов, содержащихся в древесном остатке (целлюлозе). Пентозаны обладают свойством неограниченно набухать под воздействием щелочных растворов и переходить в раствор, являются нестойкими и переходят в раствор. Несмотря на низкую температуру пропитки, происходит переход пентозанов в пропиточный раствор, и незначительно больше, чем выше его концентрация. За этапы пропитки и варки количество перешедших в раствор пентозанов сравнительно одинаковое, соответственно, 34,0 % и 38,5 % (для 140 °С) и 36,5 % и 38,0 % (для 130 °С).

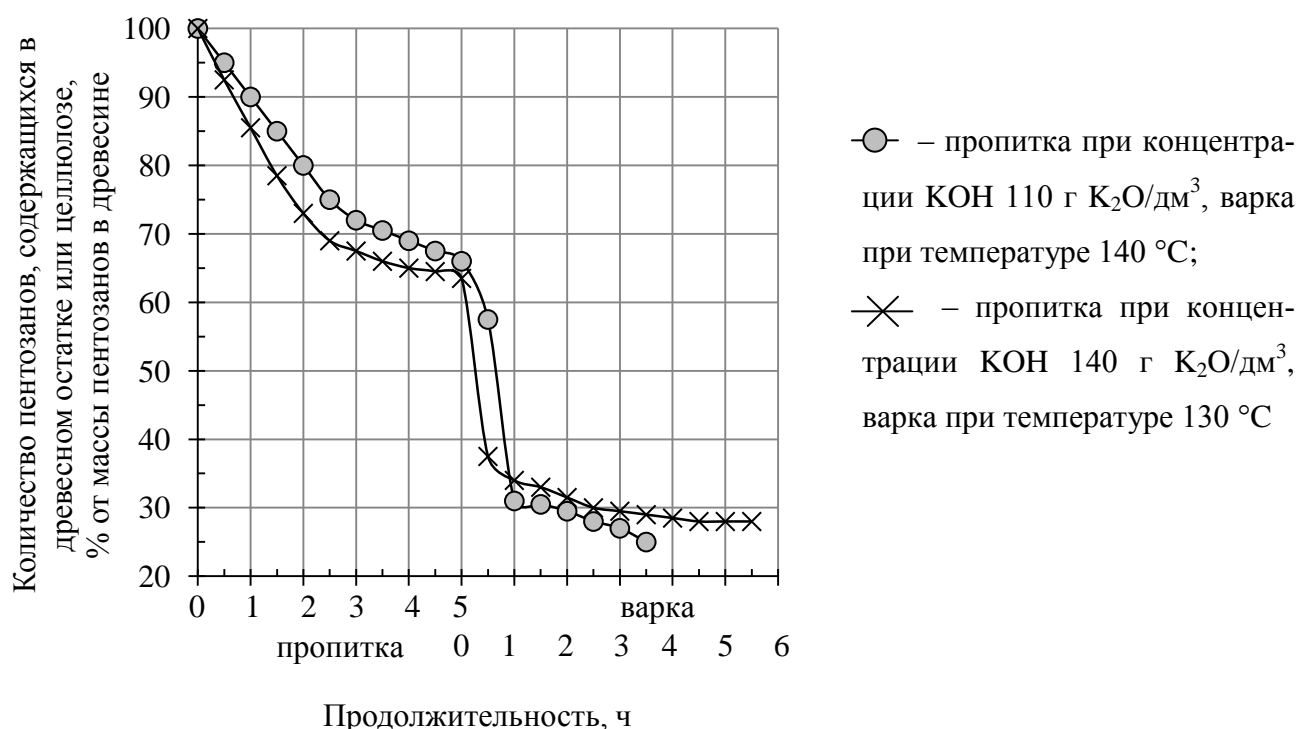


Рисунок 3.15 – Количество пентозанов, содержащихся в древесном остатке (целлюлозе) по стадиям пропитки и варки в зависимости от концентрации, продолжительности процесса и температуры

Углеводная часть древесины рассматривается как комплекс полисахаридов: целлюлозы и гемицеллюлоз. На этапе пропитки в раствор переходит сравнительно одинаковое количество углеводов (рисунок 3.16), независимо от концентрации задаваемого на пропитку гидроксида калия (для 140 г  $K_2O/дм^3$  13,3 %



и для  $110 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$  14,7 %). На этапе подъема температуры до конечной переходит в варочный раствор больше углеводов при подъеме температуры до  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  – 26,8 %, за аналогичный по продолжительности период при  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  – 19,4 %. Температура сильнее влияет на переход углеводов, чем концентрация щёлочи. За этап стоянки на конечной температуре  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  в раствор перешло 6,6 %, при температуре  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  – 13,9 %. Общее количество перешедших в раствор углеводов для  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  – 48,1 %, для  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  – 46,6 %.

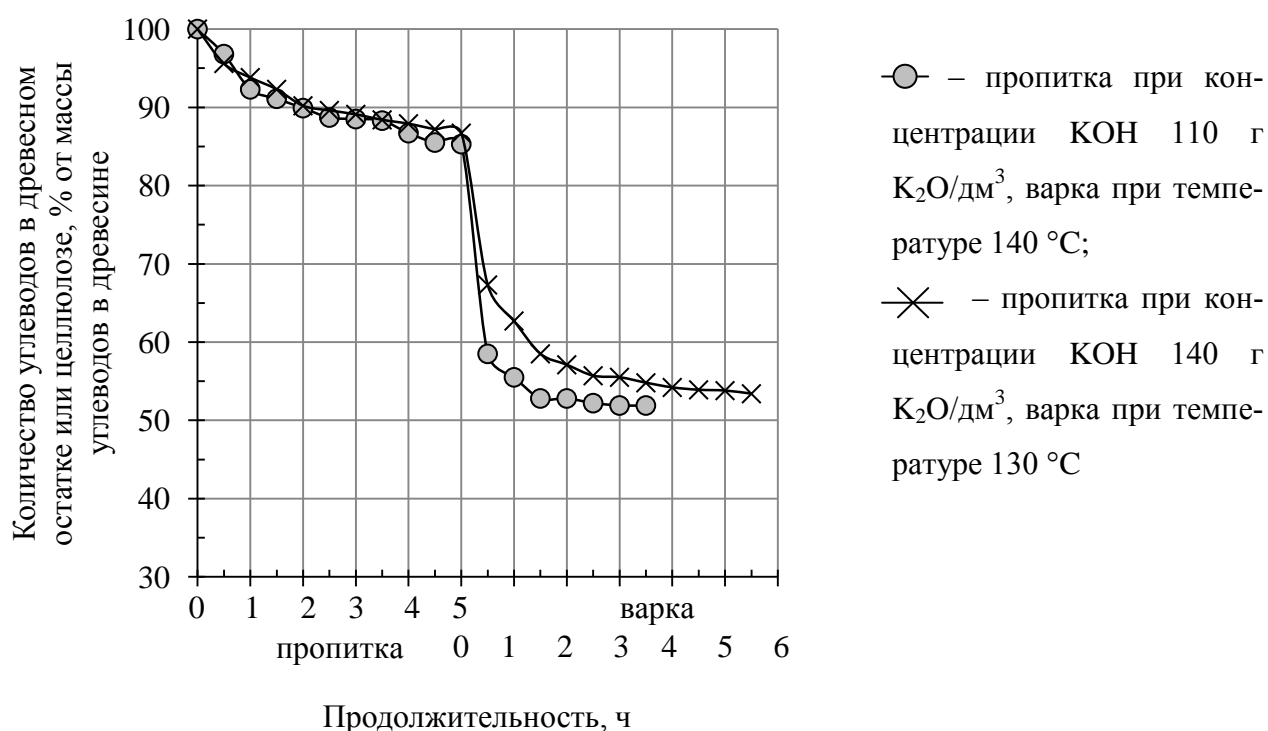


Рисунок 3.16 – Количество углеводов, содержащихся в древесном остатке (целлюлозе) по стадиям пропитки и варки в зависимости от концентрации, продолжительности процесса и температуры

Исследовано изменение содержания экстрактивных веществ (ЭВ), экстрагируемых органическими растворителями (ацетоном), происходящее за время пропитки и варки в древесном остатке и целлюлозе. Растворение ЭВ связано с воздействием на них щелочного реагента КОН (рисунок 3.17). Наибольшее их количество переходит в раствор на первом этапе пропитки (0 ч – 2,5 ч). После

2,5 ч пропитки количество переходящих в раствор экстрактивных веществ минимально, следовательно, растворяющая способность щелочного пропиточного раствора в данных условиях минимальна. Независимо от концентрации гидроксида калия в пропиточном растворе за пять часов пропитки в раствор перешло 71,5 % ЭВ от массы ЭВ в древесине. В период подъёма температуры количество переходящих в варочный раствор экстрактивных веществ возрастает только для варки при температуре 140 °С, вероятно, что здесь основной фактор температура, а не концентрация гидроксида калия. В целом за период варки (с учётом периода подъёма температуры) в раствор переходит 23 % (для 140 °С) и 21 % (для 130 °С) ЭВ от массы ЭВ в древесине. Следует отметить, что по показателям содержания экстрактивных веществ в конечной целлюлозе оба образца оказались близки: 0,28 % и 0,25 % (для температуры варки 140 °С и 130 °С соответственно).

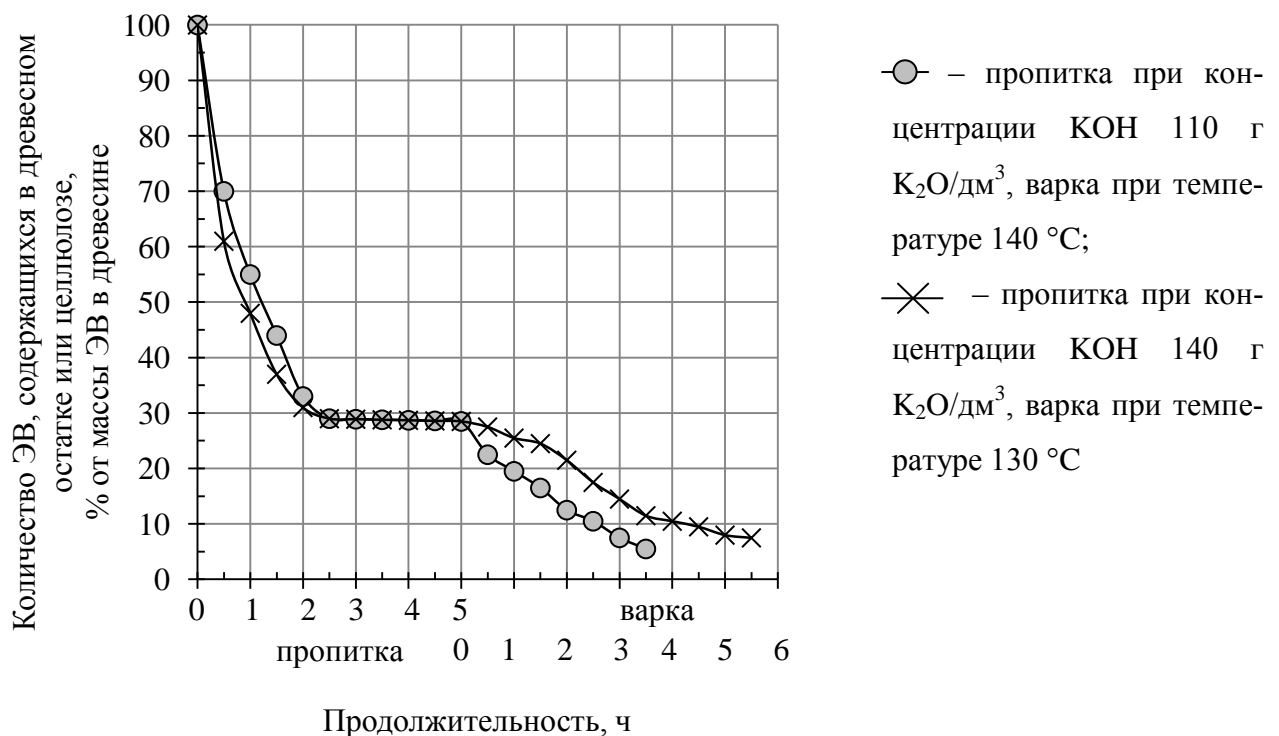


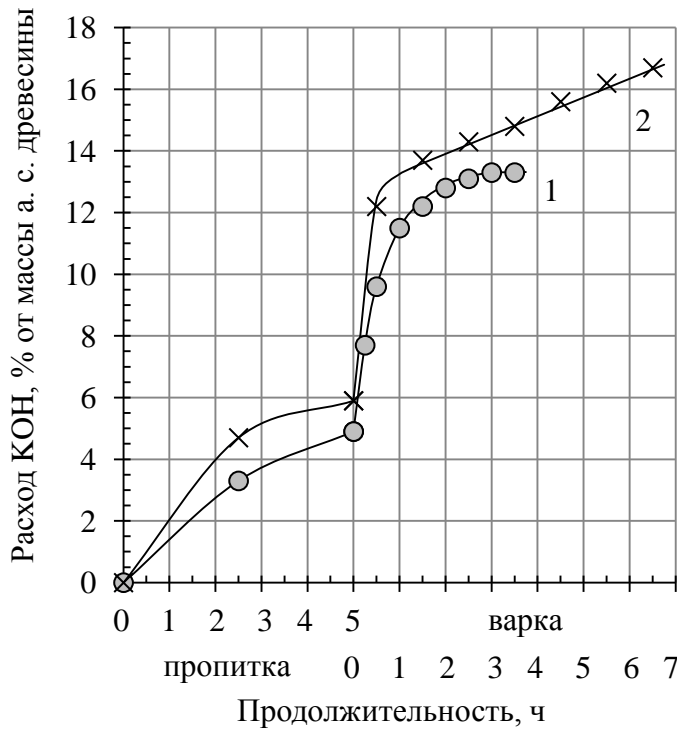
Рисунок 3.17 – Количество ЭВ, содержащихся в древесном остатке (целлюлозе) по стадиям пропитки и варки в зависимости от концентрации, продолжительности процесса и температуры

Помимо этого определено содержание «вредной» смолы в целлюлозе по окончании варки (после 6 ч варки при температуре варки 130 °С и после 3 ч варки при температуре варки 140 °С). «Вредная» смола – те смолистые вещества, которые в процессе варки подверглись модификации, и именно в производственных условиях в большинстве случаев вызывают так называемые проблемы с «вредной» смолой. «Смола» образовывала лёгкий налет на дне и стенках колбы, совсем не похожий на тот, который образовывался при отгонке ацетона в опыте определения содержания смолистых веществ, экстрагируемых органическими растворителями. Содержание «вредной» смолы оказалось близким: 5,5 мг/100 г а.с. целлюлозы (у образца, полученного при варке при температуре 130 °С) и 9,0 мг/100 г а.с. целлюлозы у образца (у образца, полученного при варке при температуре 140 °С). Скорее всего, более низкий показатель вызван более длительной варкой.

В статье [103] при сопоставимых показателях выхода сульфатной целлюлозы (в интервале 48,8...49,2 %), содержания лигнина в целлюлозе (2,9...3,6 %) и с использованием ПАВ (0,1...0,4 % от массы а. с. щепы), содержание «вредной» смолы при расходе ПАВ 0,3 % и 0,4 % получилось 10,43 мг/100 г целлюлозы и 8,89 мг/100 г целлюлозы соответственно. Таким образом, целлюлоза, полученная при варке в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода из-за специфичности варочной системы обладает равным содержанием «вредной» смолы.

По установленным в ходе экспериментов изменениям концентрации гидроксида калия и гидразина в растворах после пропитки и в отработанных щелоках после варки рассчитаны расходы гидроксида калия и гидразина на химические реакции (рисунки 3.18 и 3.19).

Гидроксид калия (рис. 3.18) начинает реагировать с компонентами древесины уже с первого момента соприкосновения раствора со щепой древесины берёзы, но его потребление возрастает неравномерно. На этапе пропитки происходит непрерывное увеличение потребления гидроксида калия на химические



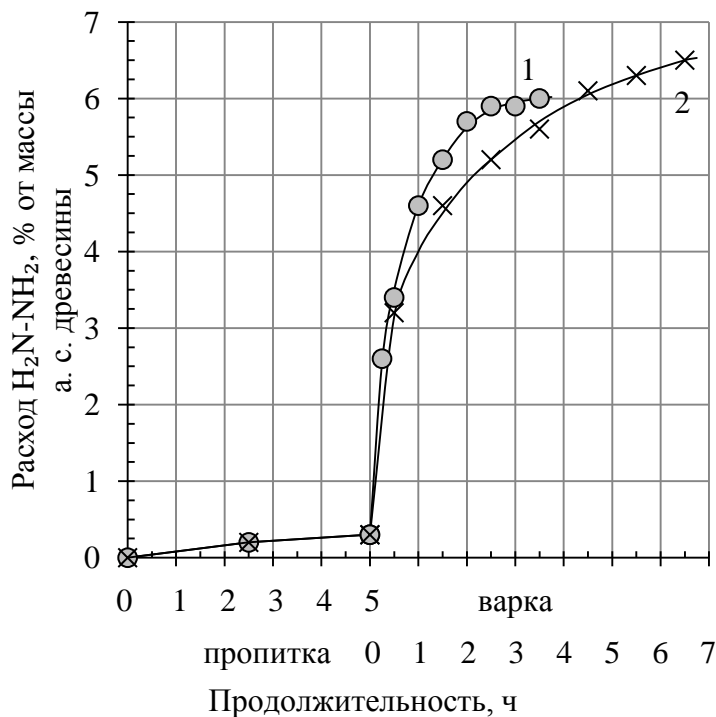
1 – пропитка при концентрации КОН 110 г  $K_2O/dm^3$ , варка при температуре 140 °С;  
 2 – пропитка при концентрации КОН 140 г  $K_2O/dm^3$ , варка при температуре 130 °С

Рисунок 3.18 – Зависимость расхода гидроксида калия на химические реакции от продолжительности и температуры варки

реакции, причём оно зависит от концентрации раствора КОН – чем выше концентрация (кривая 2 – 140 г  $K_2O/dm^3$ ), тем выше расход. Для обеих кривых характерно более высокое потребление гидроксида калия на первом этапе пропитки (от 0 ч до 2,5 ч), чем на втором (от 2,5 ч до 5,0 ч). Можно заметить, к концу стадии пропитки кривая расхода гидроксида калия становится не такой резкой, как на первом этапе, наблюдается некоторое замедление процесса. Расход КОН после стадии пропитки составил 4,9 % для кривой 1, а для кривой 2 несколько выше – 5,9 %. После стадии пропитки на кривых наблюдается резкий скачок – ведётся подъём температуры варки до конечной и возрастает расход гидроксида калия. На этапе подъёма температуры для кривой 1 расходуется 4,7 % гидроксида калия, для кривой 2 – 6,5 %. После подъёма температуры потребление несколько замедляется, причём для кривой 2 характерно замедление на первом этапе варки, дальше наблюдается стабильное потребление. Для кривой 2 к кон-

цу варки характерно отсутствие каких-либо тенденций к росту потребления гидроксида калия на химические реакции, на конечном этапе варки роста потребления КОН не наблюдается. После варки на конечных точках составляет 13,3 % и 16,7 % (для кривой 1 и 2 соответственно).

Как видно из представленного рисунка 3.19, расход гидразина на стадии пропитки минимален. По сравнению с гидроксидом калия, гидразин почти не принимает участия в химических реакциях. В период подъёма температуры до конечной температуры варки расход гидразина на химические реакции резко возрастает, наблюдается интенсивное его потребление, но для варок при этих температурах остаётся сравнительно одинаковым – для кривой 1 составляет 3,1 %, а для кривой 2 соответственно 2,9 % от массы древесины.



1 – пропитка при концентрации КОН 110 г  $K_2O/dm^3$ , варка при температуре 140 °С;  
2 – пропитка при концентрации КОН 140 г  $K_2O/dm^3$ , варка при температуре 130 °С

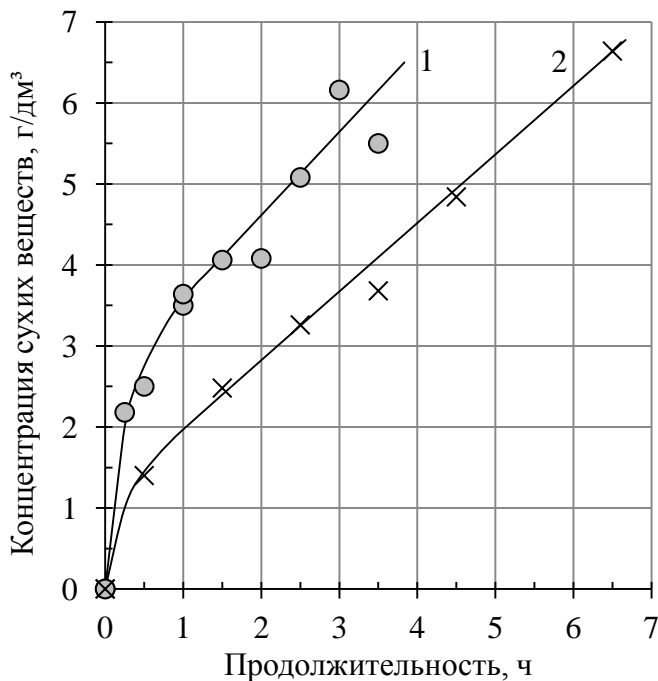
Рисунок 3.19 – Зависимость расхода гидразина на химические реакции от продолжительности и температуры варки

На стадии варки в период подъёма температуры до конечной его расход интенсивно возрастает, но к концу варки замедляется. Можно заметить, что в

период подъёма температуры до конечной расход гидразина на химические реакции для обеих температур сравнительно одинаков. Но затем, в период стоянки на конечной температуре (в начальный период варки) расход гидразина зависит от конечной температуры варки – чем она выше, тем выше расход. По всей видимости, это связано со способностью гидразина вступать в реакции с карбонильными группами углеводов, а также разлагаться с образованием газообразных продуктов. Следует отметить, что по характеру изменения расхода гидразина на химические реакции кривые имеют схожий характер, только кривая 2 является более растянутой по продолжительности. В целом, наблюдаемое поведение гидразина свидетельствует о том, что температура варки очень важна для способности гидразина вступать в химические реакции с составляющими древесины компонентами.

Рассмотрена зависимость перехода органических веществ древесины берёзы в слой изобутилового спирта в зависимости от продолжительности варки и температуры (приведена на рисунке 3.20). Как можно заметить, ход кривых перехода веществ в слой изобутилового спирта при разных температурах варки подобен друг другу. При сравнении изменения концентрации сухих веществ в отработанном изобутиловом спирте по этапам варки в зависимости от продолжительности, заметно, что количество переходящих в изобутиловый спирт компонентов древесины зависит от температуры варки и её продолжительности. На этапе подъёма температуры при температуре варки 140 °С происходит резкое увеличение содержания веществ в слое изобутанола, для варки при температуре 130 °С ход кривой более плавный. Таким образом, на этапе подъёма температуры основной фактор, влияющий на переход органических веществ в спиртовой слой это температура. В результате по окончании варки (при достижении равного содержания лигнина) содержание сухих веществ в изобутаноле может достигать 6,0...6,6 % (отличается всего на 0,6 г/дм<sup>3</sup> или 10 %). Для кривой варки при температуре 130 °С такую величину можно объяснить более длительной про-

должительностью процесса. Это является косвенным подтверждением перехода ЭВ в слой изобутилового спирта.



1 – пропитка при концентрации КОН 110 г  $K_2O/дм^3$ , варка при температуре 140 °С;  
2 – пропитка при концентрации КОН 140 г  $K_2O/дм^3$ , варка при температуре 130 °С

Рисунок 3.20 – Количество сухих веществ, переходящих в слой изобутилового спирта в зависимости от температуры варки и её продолжительности

**Выводы.** Дана характеристика основным химическим процессам, протекающим при органосольвентной варке древесины берёзы на каждой технологической стадии. Рассмотрено поведение при пропитке и варке таких компонентов как древесное вещество, лигнин, пентозаны, экстрактивные вещества, гидроксид калия, гидразин, изобутанол.

В рассматриваемых условиях установлен период распада древесины на волокна. При температуре варки 140 °С процесс разделения древесины на волокна начинается через 40 мин после начала подъёма температуры до конечной (или 10 мин с начала варки на конечной температуре) и завершается около 1 ч 10 мин варки. При этом отмечено падение выхода древесного остатка с 62 % до 54 %. Для варки при температуре 130 °С начиная с 1 ч 40 мин варки (с учётом продолжительности подъёма температуры) происходит распад древесины на

волокна, древесина полностью распадается на волокна до достижения продолжительности 2 ч 10 мин. Выход при этом падает с 57 % до 54 %.

Для этапа пропитки характерно, что чем выше концентрация раствора КОН, тем выше расход. Расход КОН после стадии пропитки составил 4,9 % (при концентрации в пропиточном растворе 110 г  $K_2O/dm^3$ ) и 5,9 % (при концентрации в пропиточном растворе 140 г  $K_2O/dm^3$ ). При подъёме температуры варки до конечной возрастает расход гидроксида калия, на этом этапе и этапе варки добавляется фактором температуры. На этапе подъёма температуры до 140 °С расходуется 4,7 % гидроксида калия, для кривой 130 °С – 6,5 %. После подъёма температуры потребление несколько замедляется, и на конечных точках соответственно составляет 13,3 % и 16,7 %.

По сравнению с гидроксидом калия, гидразин почти не принимает участия в химических реакциях при пропитке и составляет около 0,2 % от массы а. с. древесины. Для варки на конечной температуре расход остаётся сравнительно одинаковым – 3,1 % (температура 140 °С) и 2,9 % от массы древесины (температура 130 °С).

По сравнению с технической целлюлозой, полученной промышленными способами, целлюлоза, полученная при варке в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода из-за специфичности варочной системы обладает пониженным содержанием «вредной» смолы.

Скорость перехода в изобутиловый спирт компонентов древесины непосредственно зависит от температуры варки. Независимо от температуры варки при достижении равного содержания лигнина содержание сухих веществ в изобутаноле отличается всего на 0,6 г/ $dm^3$ .

Волокнистый полуфабрикат с содержанием лигнина 4,1 % и 4,6 % (от массы а. с. целлюлозы) пригоден для исследования бумагообразующих свойств.



### **3.4 Характеристика и свойства волокон, выделенных из древесины берёзы**

В данном разделе исследованы изменения размеров, геометрической формы и бумагообразующих свойств волокон при варке в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода. От формы волокон и состояния их оболочек зависят свойства целлюлозы и направления по её использованию в качестве полуфабриката для дальнейшей переработки. По анатомическому строению лиственная древесина значительно сложнее по сравнению с хвойными породами древесины, а также отличается по компонентному составу. Волокна лиственных пород древесины почти в два раза короче, чем у хвойных [100, с. 11]. При добавлении к целлюлозе из хвойных пород они улучшают печатные свойства бумаги, повышают однородность (просвет) листа, гладкость и впитывающую способность бумаги [101, с. 16], что важно для писчепечатных видов.

Цель раздела: выяснить влияние основных технологических факторов на физико-механические свойства волокон, а так же рассмотреть закономерности изменения волокон в процессе варки древесины.

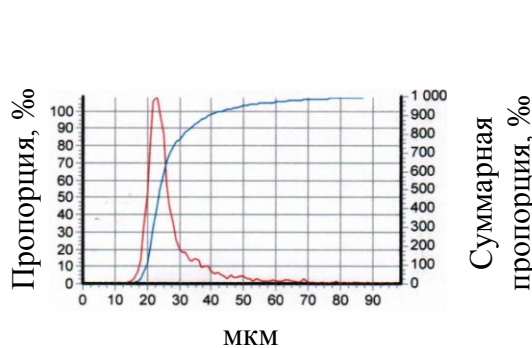
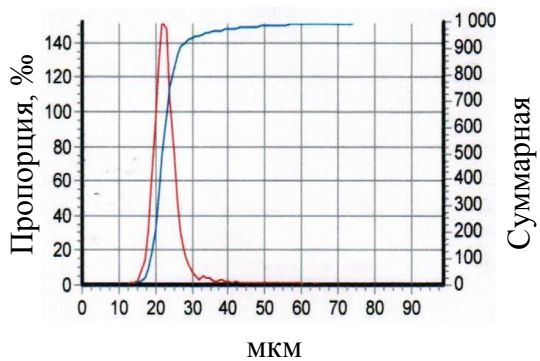
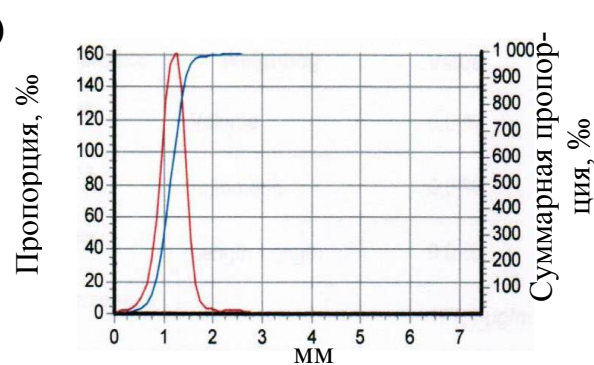
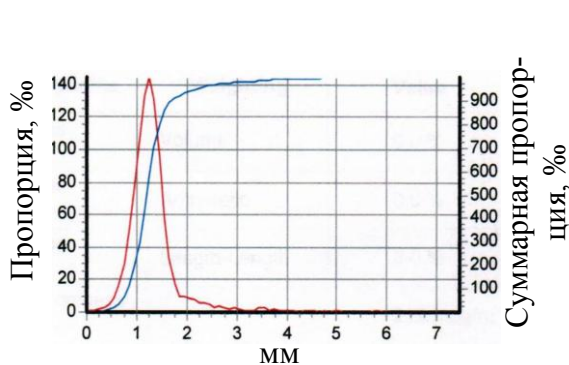
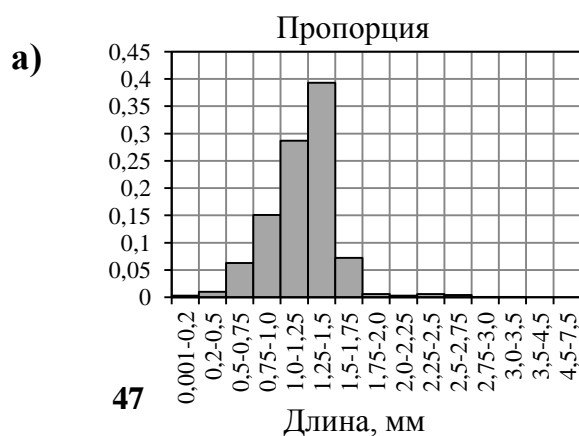
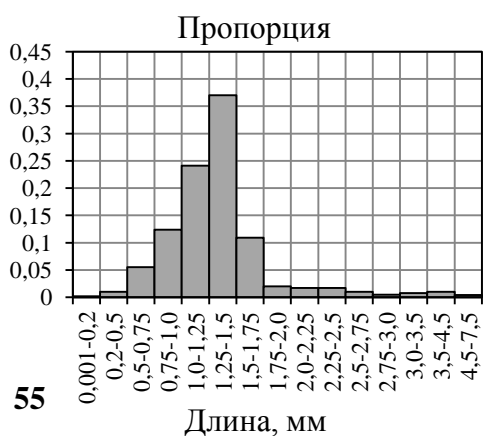
**3.4.1 Исследование волокон целлюлозы, полученных при варке при температуре 140 °С.** Для выяснения влияния содержания лигнина в целлюлозе на размеры, форму и свойства волокон варки проводили при температуре 140 °С с различной продолжительностью на конечной температуре. При определении основных размерных характеристик и формы волокон у образцов целлюлозы использовали прибор-анализатор Файбертестер. Условия варок были следующими: концентрация гидроксида калия в растворе, задаваемом на пропитку 110 г  $K_2O/дм^3$ , расход гидразина 20 % от массы а. с. щепы, жидкостный модуль при пропитке 4:1, температура пропитки  $20\pm 2$  °С, продолжительность 5 ч. По окончании пропитки отбирали 50 % от задаваемого на пропитку раствора, добавляли изобутиловый спирт в количестве, необходимом для поддержания жидкостного модуля при варке 3,5:1,0. Температуру до конечной ( $140\pm 2$  °С) поднимали за 30

мин и выдерживали содержимое автоклава в течение 1 ч и 3 ч. В результате варок получены два образца целлюлозы соответственно с выходом 52,5 % (образец 55) и 47,0 % (образец 47) и содержанием лигнина 7,3 % и 3,5 % (от массы а.с. целлюлозы). Результаты варок представлены в таблице 3.5 и на рисунке 3.21.

Таблица 3.5 – Характеристика волокон образцов целлюлозы

| Показатели целлюлозы и составляющих её волокон     | № образца   |             |
|--|-------------|-------------|
|  | 55          | 47          |
| Продолжительность варки на конечной температуре, ч | 1           | 3           |
| Выход целлюлозы, % от массы древесины              | 52,5        | 47,0        |
| Содержание лигнина, % от массы целлюлозы           | 7,3         | 3,5         |
| Число исследованных волокон                        | 7553        | 19678       |
| Средняя длина волокон, мм                          | 1,329±0,031 | 1,190±0,005 |
| Средняя ширина волокон, мкм                        | 28,5±0,2    | 24,2±0,2    |
| Средний фактор формы, %                            | 87,3        | 90,2        |
| Число изломов на волокно                           | 0,51        | 0,49        |
| Средняя длина сегмента, мм                         | 0,94        | 0,94        |
| Грубость волокон, мкг/м                            | 212,9       | 107,1       |

Приведённая на рисунке 3.21 а для образца целлюлозы №55 характеристика геометрических размеров волокон демонстрирует неоднородность волокон как по длине (количество волокон длиной 0,75...1,75 мм составляет около 84 %), так и по ширине и форме волокон. Такое распределение можно объяснить тем, что это начальный этап варки – присутствуют длинные, изогнутые и ещё сохраняющиеся при таких условиях волокна.



длина-ширина

длина-ширина

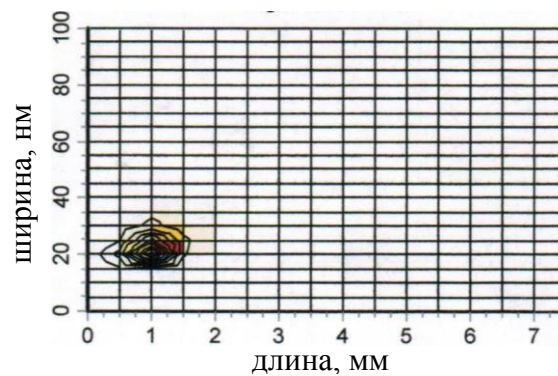
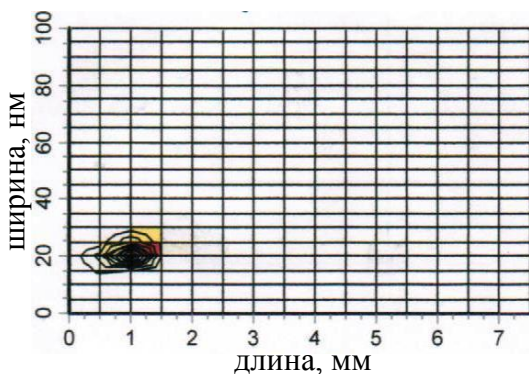


Рисунок 3.21 – Фракционный состав (а) и распределение волокон по длине (б), ширине (в) и форма волокон (г) образца целлюлозы №55 (1) и №47 (2)

Согласно рисунку 3.21 а, геометрические размеры волокон для образца целлюлозы №47 демонстрируют высокую однородность волокон по длине (количество волокон длиной 0,75...1,75 мм превышает 90 %), по ширине, а также по форме волокон, что должно благоприятно сказаться на показателях механической прочности и свойствах целлюлозы.

Сравнивая фракционный состав образцов целлюлозы по длине волокна (рисунок 3.21 а), можно заметить, что с понижением выхода целлюлозы и содержанием в ней лигнина понижается количество длиноволокнистых фракций, незначительно повышается количество коротковолокнистых (от 0,5 до 0,75 мм) фракций, а количество наиболее ценной фракции с длиной волокна 0,75...1,75 мм увеличивается. Представленные на рисунке 3.21 данные показывают, что углубление процесса делигнификации за счёт увеличения продолжительности варки несколько снижает среднюю длину, понижает среднюю ширину волокон, при этом увеличивается, как видно из таблицы 3.5 фактор формы, средняя длина сегмента не изменяется, незначительно снижается число изломов на волокно и существенно (почти в два раза) снижается грубость волокон.

Выявленные закономерности по изменению геометрических размеров и свойств волокон в зависимости от содержания лигнина в целлюлозе свидетельствуют о гибкости разрабатываемого способа варки с точки зрения регулирования этих характеристик.

**3.4.2 Сравнительное исследование волокон целлюлозы, полученных при варке при температуре 140 °С и температуре 130 °С.** Как было установлено в главах 3.2 и 3.3 минимальной температурой, обеспечивающей за приемлемое время получение среднежесткой целлюлозы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода является температура 130 °С. Для определения влияния температуры варки на форму и свойства волокон, а также показатели механической прочности целлюлозы были проведены сравнительные варки при температуре 140 °С и 130 °С с продолжительностью варки (на конечной температуре) 3 ч и 6 ч, соответственно. В результате получена целлюлоза с

практически одинаковым содержанием лигнина, соответственно, 3,3 % и 3,1 % от массы а.с. целлюлозы. Условия пропитки для этих варок одинаковые и описаны ранее, условия варок и показатели целлюлозы после этих варок представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Условия варок и показатели целлюлозы, полученной при температуре варки 140 °С и 130 °С

| Наименование показателей                 |  | № варки |       |
|--|--|---------|-------|
|  |  | №138    | №137  |
| Условия варки                            | Концентрация КОН на пропитку, г/дм <sup>3</sup>      | 110     | 140   |
|  | Продолжительность варки (на конечной температуре), ч | 3,0     | 6,0   |
|  | Температура, °С                                      | 140±2   | 130±2 |
| Выход целлюлозы, % от массы древесины    |  | 46,9    | 45,6  |
| Содержание лигнина, % от массы целлюлозы |  | 3,3     | 3,1   |
| Белизна, %                               |  | 40,2    | 43,6  |

При определении белизны образцов №138 и №137, выяснилось, что показатели несколько отличаются 40,2 % и 43,6 % соответственно (при расходе гидразина на пропитку 20 % от массы а. с. щепы). Известно, что добавка гидразина при варке увеличивает белизну технической целлюлозы ([2; 72; 82] данные главы 1.3 Аналитического обзора литературы), и такое различие в показателях белизны можно объяснить низкой температурой во втором случае, когда гидразин используется эффективнее, так как менее разлагается, и более длительной продолжительностью процесса.

Для дальнейшего объяснения свойств волокон необходимо выяснить, какими получились волокна после варки. Представлены фотографии (рисунки 3.22 и 3.23), выполненные при помощи электронного микроскопа, образцов целлюлозы с различной степенью увеличения. Образцы целлюлозы, полученные при температуре варки 130 °С, выбраны для отображения внешнего вида древесного остатка с различным содержанием лигнина в точке распада на во-

локна при минимальной температуре варки, а также выяснить в каком состоянии находятся волокна при завершении варки.



3.22.1 (увеличение  $\times 100$ )



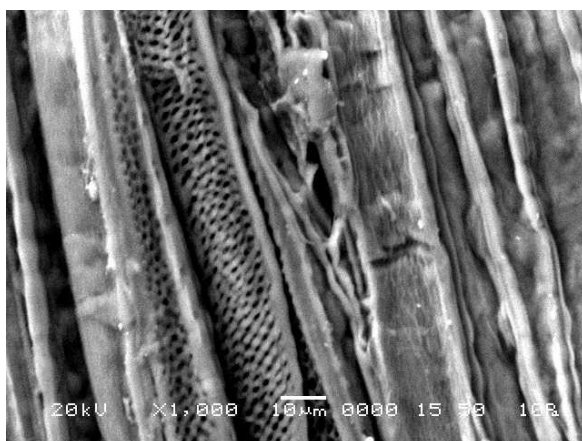
3.22.2 (увеличение  $\times 100$ )



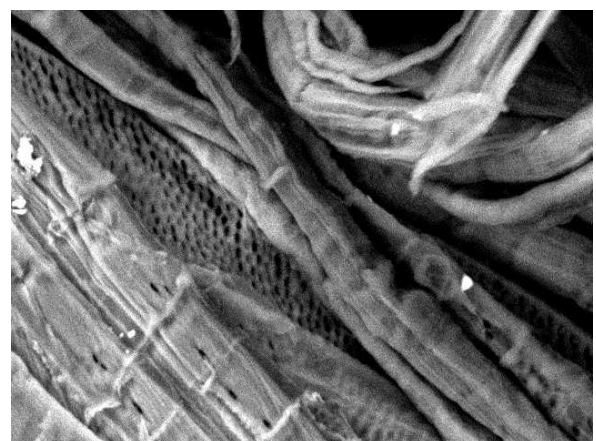
3.22.1 (увеличение  $\times 200$ )



3.22.2 (увеличение  $\times 200$ )



3.22.1 (увеличение  $\times 1000$ )



3.22.2 (увеличение  $\times 1000$ )

Рисунок – 3.22 Электронно-микроскопические фотографии образцов целлюлозы после варки древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода на конечной температуре ( $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в течение 0 ч 45 мин (рисунок 3.22.1) и 1 ч 00 мин (рисунок 3.22.2)



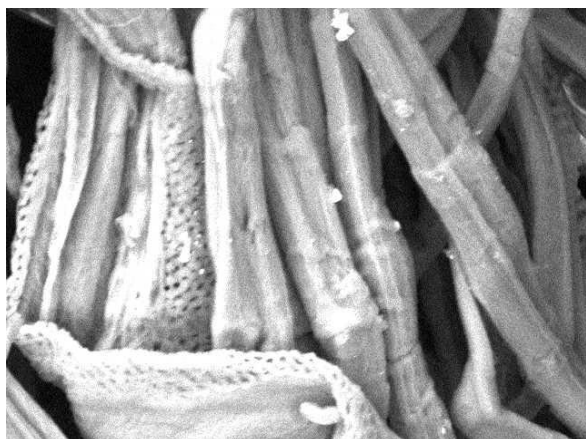
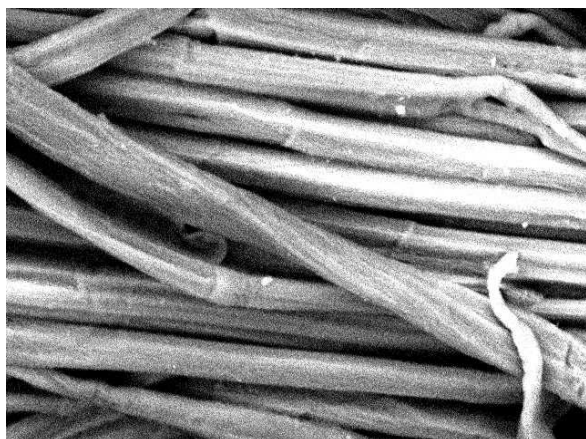
3.23.1 (увеличение  $\times 100$ )3.23.2 (увеличение  $\times 100$ )3.23.1 (увеличение  $\times 200$ )3.23.2 (увеличение  $\times 200$ )3.23.1 (увеличение  $\times 1000$ )3.23.2 (увеличение  $\times 1000$ )

Рисунок – 3.23 Электронно-микроскопические фотографии образцов целлюлозы после варки древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода на конечной температуре ( $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в течение 3 ч (рисунок 3.23.1) и 5 ч (рисунок 3.23.2).

При продолжительности варки (45 мин на конечной температуре) начинается разделение древесного остатка на волокна: на фотографиях заметно расстояние между пучками волокон и отдельными волокнами, следовательно, этот этап характеризуется растворением лигнина из срединной пластинки и слоёв  $P$  и  $S_1$  клеточной стенки древесины. Продолжающий сохранять после варки форму щепы древесный остаток не разделялся на отдельные волокна сильной струёй воды, но при сжатии и сгибании щепок они расслаивались. После варки на конечной температуре в течение 1 ч более 2/3 древесного остатка разделилось на индивидуальные волокна и их пучки, а так же присутствовала неразмытая сильной струёй воды часть древесного остатка. На ощупь целлюлоза получалась грубая, пухлая, жёсткая. После двух часов варки на конечной температуре структура древесины оказалась полностью разрушенной. Заметны как отдельные волокна, так и скопления волокон – пучки, в которых волокна отделены друг от друга. Как сами волокна, так и пучки волокон, достаточно пластичны и гибки. После пяти часов варки волокна целлюлозы остаются неповрежденными, отсутствуют заметные повреждения, волокна пластичные и гибкие – заметны как вытянутые, так и изогнутые волокна. Фотографии для образцов целлюлозы, полученных при продолжительности варки 6 ч, не делали, так как при сравнении фотографий от варок при продолжительности 3 ч и 5 ч для отделившихся волокон не наблюдается сильных изменений, поэтому вряд ли будут значительные изменения для волокон, представленных на электронно-микроскопических фотографиях от варки с продолжительностью 5 ч.

После варки на приборе Файбертестер определены показатели целлюлозных волокон, приведённые в таблице 3.7. Судя по результатам исследования (таблица 3.7), волокна целлюлозы с одинаковым содержанием лигнина, но полученные при варке на температуре 140 °С и 130 °С обладают близкой средней длиной и шириной. Но у образца №138 отмечается несколько больший средний фактор формы, а образец №137 обладает несколько большими показателями,



характеризующими излом волокна. При этом оба образца имеют одинаковую среднюю длину сегмента.

Чем выше температура варки (образец №138), тем пластичнее волокно при равном содержании лигнина: длина волокна не меняется, так же как средняя длина сегмента, а изменяются угол излома, средний индекс излома и средний фактор формы. Грубость может характеризовать толщину стенок волокна, которая влияет на гибкость волокон.

Таблица 3.7 – Характеристика волокон целлюлозы, полученных после варки древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода

| №<br>п/п | Показатель                       | Температура варки, °С |            |
|----------|----------------------------------|-----------------------|------------|
|          |                                  | 140                   | 130        |
| 1        | Число измеренных волокон         | 18902                 | 18803      |
| 2        | Число изображений                | 3008,33               | 3103,33    |
| 3        | Число волокон в образце          | 869601,33             | 838665,67  |
| 4        | Средняя длина, мм                | 1,20±0,004            | 1,22±0,004 |
| 5        | Средняя ширина, мкм              | 26,60±0,2             | 26,87±0,2  |
| 6        | Средний фактор формы, %          | 90,77                 | 90,10      |
| 7        | Грубость                         | 90,37                 | 92,10      |
| 8        | Средний угол излома              | 49,63                 | 51,77      |
| 9        | Число изломов на мм              | 0,44                  | 0,47       |
| 10       | Число больших изломов на мм      | 0,12                  | 0,14       |
| 11       | Число изломов на волокно         | 0,48                  | 0,51       |
| 12       | Число больших изломов на волокно | 0,13                  | 0,15       |
| 13       | Средний индекс излома            | 1,10                  | 1,19       |
| 14       | Средняя длина сегмента           | 0,94                  | 0,94       |

При сравнении образцов целлюлозы, полученных при конечной температуре варки 140 °С и 130 °С соответственно, по фракционному составу (рисунок 3.24) заметна похожая закономерность в распределения волокон, при этом количество волокон длиной 0,75...1,75 мм для обоих образцов составляет около 71...72 %.

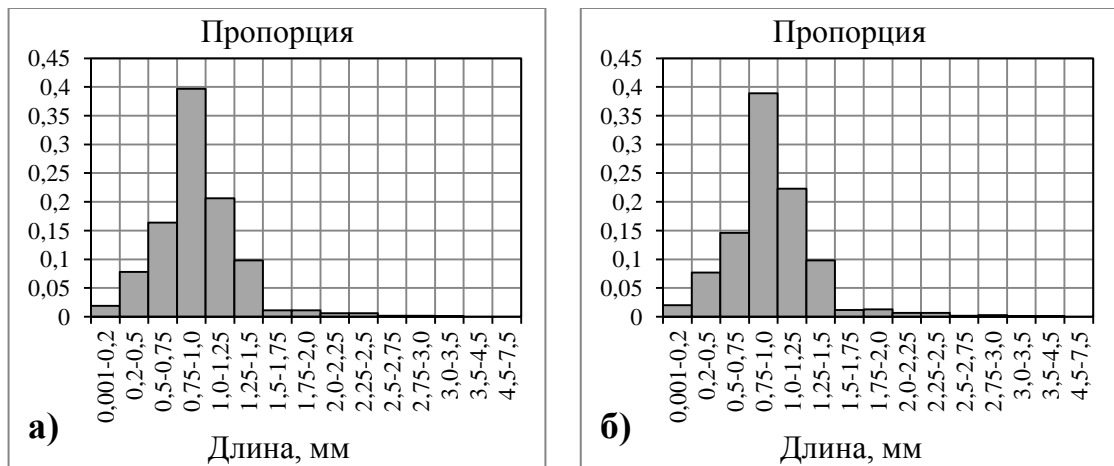


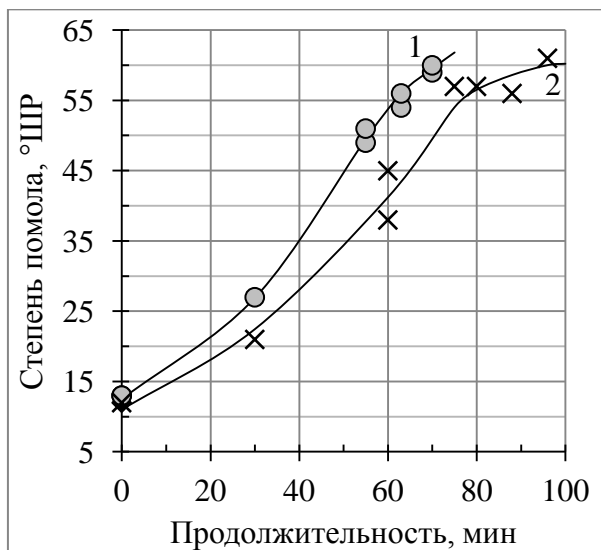
Рисунок 3.24 – Фракционный состав образца целлюлозы после варки:  
а – варка при 140 °С (№138); б – варка при 130 °С (№137)

Таким образом, в результате процесса делигнификации при двух температурах варки 140 °С и 130 °С получены со сходными размерами, гибкие и прямые волокна целлюлозы, причём гибкость и пластичность волокон зависит от температуры варки.

Для образцов целлюлозы №138 (температура варки 140 °С) и №137 (температура 130 °С) согласно ГОСТ проведён размол до степени помола 60 °ШР, а затем определены показатели механической прочности. Исходная степень помола для образцов целлюлозы была 13 °ШР (№138) и 12 °ШР (№137).

Судя по полученным результатам (рисунок 3.25) процесс размола условно можно разделить на три стадии – медленного роста степени помола до 25...30 °ШР, ускоряющаяся (до 55 °ШР) и замедляющаяся (начиная с 55...60 °ШР). Такой вид кривых изменения степени помола вполне соответствует поведению целлюлозы при размолу, полученной классическими способами.

Этап медленного роста степени помола для образца №137 продолжается около 40 мин, а для образца №138 составляет около 30 мин и далее наступает этап быстрого роста степени помола (до достижения требуемой степени помола). Можно заметить, что образец №138 быстрее достигает требуемой степени помола (за 70 мин), чем образец №137 (за 88 мин). Возможно, это явление объясняется тем, что при варке при температуре 130 °С волокна получают более жёсткими, менее пластичными из-за состояния лигнина при варке на низких температурах и выдерживают воздействие размалывающей гарнитуры. Длительная продолжительность размола по сравнению с другими образцами целлюлозы, выработанными промышленными способами, скорее всего, объясняется специфичностью органосольвентной целлюлозы, волокна меньше повреждаются, само волокно не имеет на поверхности клеточной стенки микротрещин, набухание затруднено.



Варка при температуре:  
1 – 140 °С;  
2 – 130 °С

Рисунок 3.25 – Зависимость степени помола образцов целлюлозы от продолжительности размола

После размола у образцов на приборе Файбертестер определены показатели целлюлозных волокон, приведённые в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Характеристика волокон целлюлозы, полученных после варки древесины березы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода (после размола до 60 °ШР)

| №<br>п/п | Показатель                       | Температура варки, °С |            |
|----------|----------------------------------|-----------------------|------------|
|          |                                  | 140                   | 130        |
| 1        | Число измеренных волокон         | 17145                 | 17009      |
| 2        | Число изображений                | 2037,33               | 1978,67    |
| 3        | Число волокон в образце          | 1219177,67            | 1250574,33 |
| 4        | Средняя длина, мм                | 1,09±0,006            | 1,10±0,007 |
| 5        | Средняя ширина, мкм              | 24,47±0,1             | 24,07±0,1  |
| 6        | Средний фактор формы, %          | 90,80                 | 90,73      |
| 7        | Грубость                         | 72,43                 | 69,93      |
| 8        | Средний угол излома              | 48,07                 | 48,53      |
| 9        | Число изломов на мм              | 0,34                  | 0,36       |
| 10       | Число больших изломов на мм      | 0,07                  | 0,08       |
| 11       | Число изломов на волокно         | 0,34                  | 0,36       |
| 12       | Число больших изломов на волокно | 0,07                  | 0,08       |
| 13       | Средний индекс излома            | 0,84                  | 0,90       |
| 14       | Средняя длина сегмента           | 0,92                  | 0,92       |

После размола у образца №137 (рисунок 3.26 б) можно заметить снижение доли фракции волокна 1,25 – 1,5 мм, а также фракций с большими размерами (1,5 – 2,5 мм), и аналогично увеличение доли фракции волокна с размерами 0,5 – 0,75 мм и фракций с меньшими размерами. Содержание волокна фракции 0,75 – 1,0 мм увеличилось незначительно, содержание волокна фракций до 0,5 мм увеличилось почти в два раза. Таким образом, при размоле происходила рубка длинноволокнистой фракции, и, следовательно, происходило увеличение коротковолокнистой фракции. При этом содержание основной фракции волокна длиной 0,75 – 1,75 снизилось на 0,1.

Аналогичное распределение фракций волокна наблюдается у образца №138.

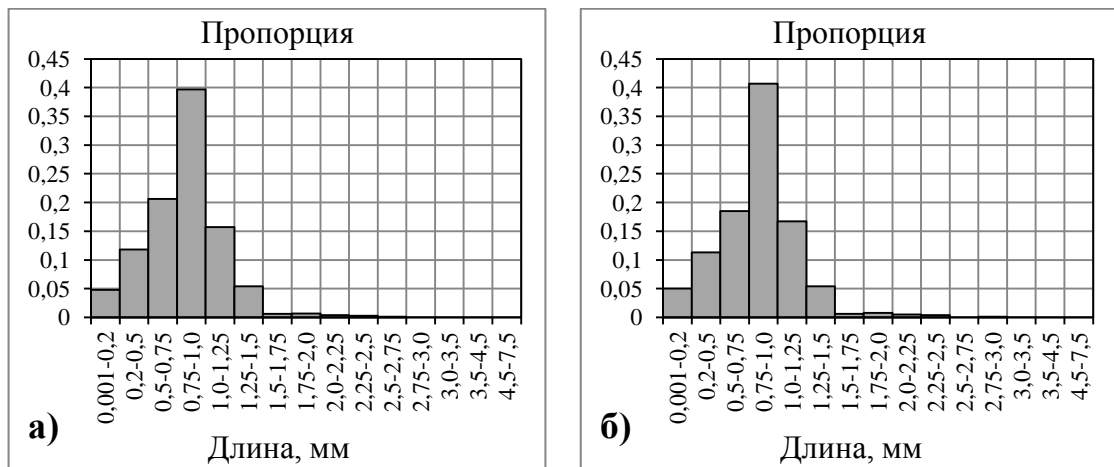


Рисунок 3.26 – Фракционный состав образца целлюлозы после размола:  
а – варка при 140 °С (№138); б – варка при 130 °С (№137)

Исходя из представленных результатов размола образцов целлюлозы (таблица 3.8) и сравнив их с результатами (таблица 3.7) можно выделить три группы показателей: слабо изменяющиеся, не изменяющиеся и сильно изменяющиеся.

При размоле образцов целлюлозы берёзы, проведённом при стандартных условиях, такие показатели как средний угол излома и средняя длина сегмента изменяются мало: средний угол излома – гибкое волокно после снятия нагрузки стремится вновь принять исходную форму; средняя длина сегмента – рубка волокон по слабым местам (перегибам) с одновременным удалением этих сегментов. Средний фактор формы для образца №138 не изменился, для образца №137 он увеличился на 0,6 %. Высокий фактор формы в обоих случаях (выше 90 %) означает прямое волокно, после размола не наблюдается значительного скручивания и изгибания волокон.

В результате стандартного размола образцов целлюлозы сильно изменяются такие показатели как средняя длина и ширина волокна, грубость, показатели, связанные с изломом. После размола у обоих образцов от варок №138 и

№137 наблюдается снижение средних длины волокна (примерно на 10 % после размола) и ширины (примерно на 8...10 %), а также значительное снижение числа больших изломов на волокно.

Как видно на фотографиях, сделанных при помощи электронного микроскопа (рисунок 3.23), волокна гладкие они должны плохо размалываться и расчесываться. Снижение средней длины волокна, снижение содержания длинно-волокнистых фракций – укорочение и рубка, но так как волокна пластичные и гибкие также снижаются показатели излома. Пластичность волокон, зависящая от температуры варки, заметна при сравнении показателей средней ширины волокна и грубости. Как видно на фотографиях, сделанных при помощи лабораторного микроскопа (рисунок 3.27), волокна короткие и слабо фибриллированные.

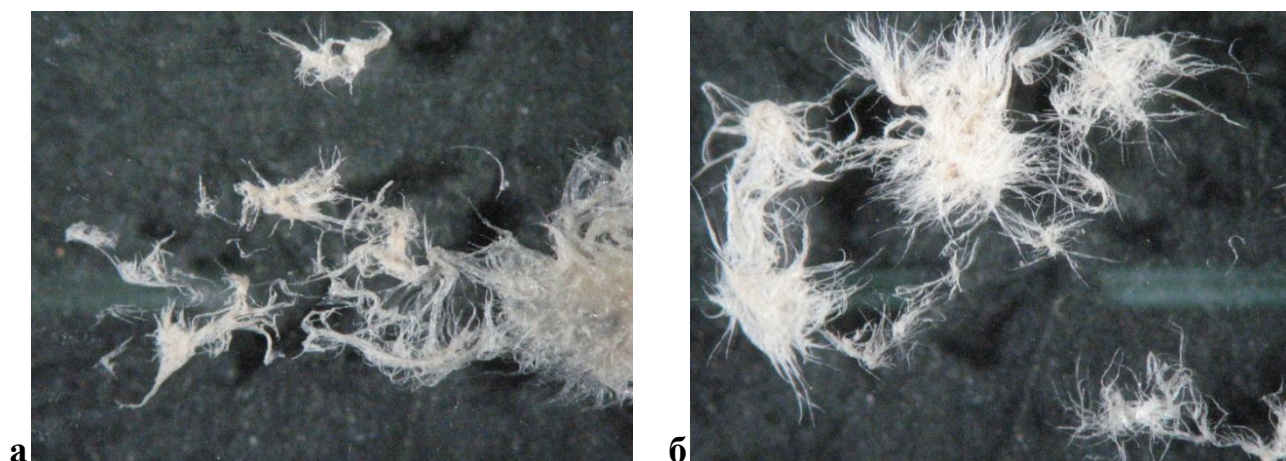


Рисунок 3.27 – Фотографии волокон образцов размолотой целлюлозы, выполненные с использованием лабораторного микроскопа (варка при температуре: а – 140 °С (№138); б – 130 °С (№137))

После размола из образцов целлюлозы приготовлены отливки для проведения испытаний определения показателей механических свойств. Показатели механических свойств целлюлозы, полученной варкой в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода и небелёной натронной целлюлозы [23], приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Показатели механических свойств целлюлозы, полученной при разной температуре варки

| Наименование показателей |                                  | Температура варки, °С |       |          |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------------|-------|----------|
|                          |                                  | 140                   | 130   | 175 [23] |
| Условия размола          | Продолжительность, мин           | 70                    | 88    | 40       |
|                          | Степень помола, °ШР              | 59,5                  | 59,0  | 60,0     |
| Показатели целлюлозы     | Толщина, мм                      | 0,092                 | 0,095 | –        |
|                          | Сопротивление раздиранию, мН     | 830                   | 900   | 490      |
|                          | Сопротивление продавливанию, кПа | 310                   | 260   | 360      |
|                          | Разрывная длина, м               | 7400                  | 6900  | 9600     |
|                          | Сопротивление излому, ч. д. п.   | 1700                  | 1300  | 315      |
|                          | Капиллярная впитываемость, мм    | 11,5                  | 13,1  | –        |

Несколько большая толщина образца бумаги у образца №137 (0,095 мм) по сравнению с образцом №138 (0,092 мм) вероятнее всего связана с тем, что в образце больше длинных волокон (согласно графику фракционного состава), а также тем, что волокна менее гибкие и более изогнутые.

Сравнивая показатели механической прочности, можно заметить, что все показатели, кроме сопротивления раздиранию, были выше у образца №138. Возможно, это связано с более высоким выходом (на 1,6 % выше) то есть сохраняется больше гемицеллюлоз благоприятно влияющих на бумагообразующие свойства и прочностные характеристики. Следует отметить, что высоким сопротивлением раздиранию обладает пухлая бумага по сравнению с плотной. Остальные показатели механической прочности в основном зависят от плотности образца бумаги, прочности и гибкости волокон, а также силы связи между волокнами. Капиллярная впитываемость выше у образца целлюлозы №137.

Таким образом, для разработанного способа варки древесины в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода гибкость факторов

варки позволяет управлять качеством полуфабриката для раскрытия потенциала бумагообразующих свойств волокон.

**Вывод.** Установлено, что снижение температуры делигнификации в заданных условиях не влияет на структурно-морфологические характеристики волокон технической целлюлозы, которые являются практически идентичными.

Техническая целлюлоза, полученная при более высокой температуре, размалывается быстрее на 25 %. По сравнению с берёзовой целлюлозой, полученной натронным способом, целлюлоза размалывается дольше (для образца, полученного при температуре 140 °С продолжительность размола выше на 75 %), что объясняется спецификой органосольвентной варки.

Разработанный способ позволяет получать прочные и гибкие единичные волокна, с невысокой способностью к фибрилляции и связеобразованию.

Таким образом, техническая целлюлоза, полученная разработанным способом, может быть рекомендована для использования в композиции бумаги или картона с повышенными прочностными показателями сопротивления раздираению и излому, для регулировки толщины и пухлости полотна тарного многослойного картона.

### **3.5 Исследование повторного использования реагентов**

Данный раздел посвящен исследованию повторного использования части реагентов системы гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода для создания процесса с максимально замкнутым циклом. С этой целью часть отобранного пропиточного раствора повторно применяли для пропитки и варки. В разделе уделено внимание принципиальной технологической схеме и затронут вопрос использования отработанных щелоков для производства органоминеральных удобрений.



**3.5.1 Влияние повторного использования части пропиточного раствора и изобутилового спирта на варку целлюлозы.** Исследование проводилось поэтапно. Перед разработкой принципиальной технологической схемы проведена серия варок, представляющих собой цикл повторного использования и пропиточного раствора, и изобутилового спирта.

Основное назначение пропиточного цикла – использовать избыток раствора, удаляемого перед варкой, снова подавая его на пропитку щепы. Первую пропитку проводили со свежими реагентами (за которой следовала варка со свежим изобутанолом, первый полный цикл варки со свежими реагентами). По окончании пропитки отбирали избыточный пропиточный раствор (для снижения жидкостного модуля при варке согласно предлагаемой технологии). Раствор далее направляли последовательно на следующий цикл пропитки. Цикл пропитки заключался в следующем: после определения плотности пропиточного раствора, представляющего собой смесь водного раствора гидроксида калия и гидразина (нулевая точка), провели первую пропитку этим раствором щепу древесины берёзы. После отбора пропиточного раствора (50 % от объёма, заданного на пропитку) и замены его на 75 % изобутиловым спиртом проводим следующий этап – варку. У отобранного пропиточного раствора определяем плотность – это первая точка пропитки. Отобранный пропиточный раствор укрепляем раствором гидроксида калия и гидразином, доводим объем до требуемого жидкостного модуля и используем для следующего этапа пропитки (вторая точка).

Цикл варки (по изобутиловому спирту) проводили по следующей схеме: определив плотность чистого изобутанола (плотность при нулевой точке), перед варкой замещали часть пропиточного раствора на изобутиловый спирт (описано ранее), и проводили варку по установленному режиму. После варки отработанную варочную жидкость в делительной воронке разделяли на водный слой и слой изобутанола; слой отработанного изобутанола смешивали со свежим изобутанолом (который добавляли в размере технологических потерь); с их смесью проводили следующую варку. Таким образом, первая варка проводилась с ис-

пользованием свежего изобутилового спирта; после варки вторичный изобутиловый спирт с добавкой свежего направляли на следующий цикл варки и так далее.

Циклы накладывались друг на друга. Изменение плотности пропиточного раствора и плотности изобутанола по циклам применения приведены на рисунках 3.25 и 3.26. Для проведения первой серии варок были приняты следующие условия пропитки: концентрация раствора гидроксида калия  $140 \text{ г K}_2\text{O/дм}^3$ , жидкостный модуль 4:1, температура пропитки  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность пропитки 5 ч. Условия варки – жидкостный модуль 3,5:1,0, конечная температура  $135 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность подъема температуры до конечной 0,5 ч и варка на конечной температуре 3,5 ч. Выбор режима варки основан на результатах и выводах, указанных в предыдущих главах. Температура  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  является минимальной для получения целлюлозы с приемлемыми показателями качества; для получения целлюлозы с содержанием лигнина около 2 % от массы а. с. древесины принято решение увеличить продолжительность варки и температуру.

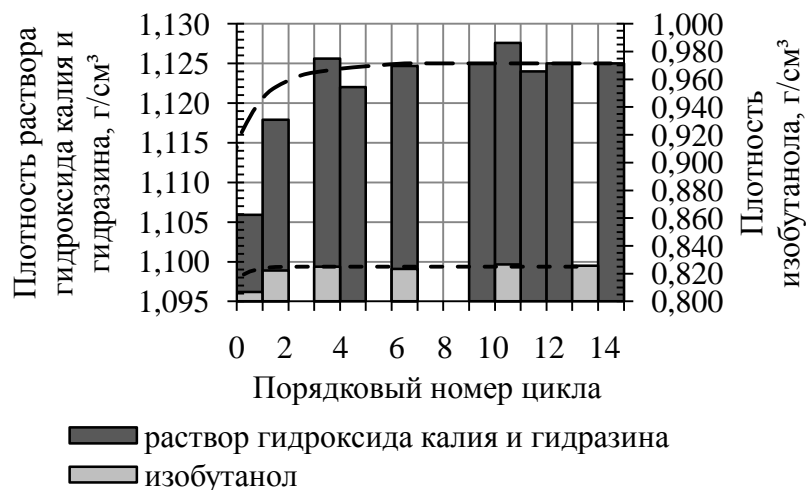


Рисунок 3.28 – Изменение плотности раствора после пропитки и плотности изобутанола по завершении варки

На рисунке 3.28 представлена кривая изменения плотности раствора гидроксида калия и гидразина, плавно переходящую в прямую. Кривая разделяется

на три этапа: первый – наблюдается резкое увеличение плотности пропиточного раствора; второй – характеризуется некоторым замедлением роста плотности; третий – плотность достигает постоянной величины. Первый этап включает в себя два цикла пропитки, когда начальная плотность ( $1,1059 \text{ г/см}^3$ ) водного раствора гидроксида калия и гидразина достигает значения  $1,1220 \text{ г/см}^3$ . На третьем этапе (пропитка №5 и №6) график выходит на постоянную величину  $1,1250 \text{ г/см}^3$ . Следовательно, раствор насыщен до предела перешедшими в него органическими веществами. Такой характер кривой можно объяснить следующим: на первом этапе происходит воздействие свежего пропиточного раствора, не обогащенного перешедшими в раствор веществами и продуктами распада, на компоненты древесины, с происходящим переходом легкорастворимых низкомолекулярных компонентов древесины в раствор. Замедление роста плотности на втором этапе можно объяснить замедлением перехода растворенных веществ из щепы в концентрированный раствор за счёт разности концентраций, из-за присутствия в растворе продуктов распада от предыдущих пропиток. Третий этап характеризуется выходом на постоянную плотность – раствор насыщен до предела и не может вбирать в себя дополнительно продукты растворения и распада древесины.

После окончания пропитки концентрация КОН в растворе падала до величины  $114,0 \dots 122,2 \text{ г К}_2\text{О/дм}^3$ . В щелочной среде происходит набухание древесины, под действием раствора, проникающего внутрь, проходят реакции с кислотными группами гемицеллюлоз и лигнина, усиливается переход низкомолекулярных углеводов и лигнина в раствор с последующей деструкцией до образования различных кислот, вследствие чего и наблюдается падение концентрации. В этом случае проявляется преимущество низкотемпературной пропитки – незначительное падение концентрации пропиточного раствора представляет интерес с точки зрения добавления свежих реагентов для восстановления концентрации раствора, вновь подаваемого на пропитку.

Потребление гидроксида калия на химические реакции при пропитке изменялось от 6,9 % до 9,7 % от массы а. с. древесины, в то время как при отсутствии замкнутого цикла и с использованием свежего пропиточного раствора расход составлял около 5,5 % (по результатам главы 3.2). Повышенное потребление гидроксида калия вызвано тем, что перешедшие в пропиточный раствор низкомолекулярные углеводы подвергаются щелочному гидролизу гликозидных связей и отщеплению ацетильных групп, на эти реакции и тратится избыточный гидроксид калия.

Концентрация водного слоя отработанной варочной жидкости была 65,8...75,2 К<sub>2</sub>О/дм<sup>3</sup>. Следовательно, осталось неизрасходовано гидроксида калия 13,6...16,2 % от массы а. с. древесины.

Концентрация гидразина в растворе до пропитки составляла 49,6 г/дм<sup>3</sup>, а после пропитки – 48,3 г/дм<sup>3</sup>. Согласно расчетам, расход гидразина на химические реакции при пропитке составляет 0,2...0,3 %. Низкий расход гидразина показывает преимущества предложенного способа пропитки – отобранная часть (около 50 %) пропиточного раствора для следующего цикла пропитки потребует вводить уже меньшее количество гидразина для поддержания необходимой концентрации пропиточного раствора, чем для нулевой варки со свежими реагентами.

Кривая плотности изобутанола на рисунке 3.28 разделяется на три этапа: первый – резкое увеличение плотности изобутанола, сразу же после первой варки; второй – плавный постепенный рост плотности до достижения постоянной плотности компонента; третий – плотность постоянной величины. Первый этап включает в себя один цикл варки, когда изначальная плотность изобутилового спирта 0,8067 г/см<sup>3</sup> достигает значения 0,82345 г/см<sup>3</sup>. Резкое увеличение плотности изобутанола после первой варки можно объяснить растворением в нем воды и органических веществ, перешедших при варке. Второй этап (варки №2 и №3) – ход кривой плотности менее резкий, чем на первом этапе. Изобутанол уже содержит воду и органические вещества, поэтому его насыщение происхо-

диг труднее. На третьем этапе (последующие варки) график выходит на постоянную величину  $0,8250 \text{ г/см}^3$ . Следовательно, при таких условиях варки в замкнутом цикле, изобутанол насыщен до предела перешедшими в него органическими веществами и водой.

В целлюлозе после варки определяли выход и содержание лигнина (таблица 3.10). Выход целлюлозы после первой варки (со свежими реагентами) был 45,7 % (от массы а. с. древесины), содержание лигнина – 4,7 % (от массы а. с. целлюлозы). После последующих варок замкнутого цикла выход увеличился до 46,5...47,8 % при содержании лигнина в целлюлозе 4,5...5,3 %. Следует отметить, что содержание лигнина от массы а. с. древесины изменялось незначительно – 2,1...2,5 %, независимо от номера варки в цикле.

Таблица 3.10 – Показатели качества целлюлозы при варке замкнутым циклом

| № варки в цикле | Выход, % от массы а. с. древесины | Лигнин, % от массы а. с. целлюлозы | Лигнин, % от массы а. с. 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                            |

Таким образом, скорее всего увеличение выхода происходит за счёт углеводной части, а не за счет содержания лигнина в целлюлозе. Увеличение выхода объясняется возможным осаждением низкомолекулярных фракций углеводов, перешедших в пропиточный раствор от предыдущих варок. Также возможно, что у целлюлозы наблюдается некоторое увеличение зольности. Увеличение содержания лигнина в целлюлозе не наблюдается, таким образом можно предположить, что та часть низкомолекулярного и кислоторастворимого лигнина все же остается в пропиточном растворе и переходит из цикла в цикл без ущерба для качества целлюлозы.

### 3.5.2 Принципиальная технологическая схема получения целлюлозы.

Первой стадией схемы является пропитка: на стадию подаётся щепа и смесь пропиточных реагентов в виде водного раствора (гидроксид калия и гидразин). Дополнительно поступает часть избыточного пропиточного раствора, образующаяся по окончании пропитки при параллельном цикле варки или от предыдущего процесса пропитки этого же цикла варки, хранящаяся в буферной ёмкости. После окончания требуемой продолжительности пропитки происходит отбор избыточного пропиточного раствора, и щепа с пропиточным раствором в смеси с варочной жидкостью поступает на стадию варки.

После окончания варки происходит отделение варочной жидкости и разделение на два потока – поток целлюлозы и поток отработанной варочной жидкости. Для потока целлюлозы предусмотрена промывка, крепкий щёлоч направляется на производство удобрений, а промывные воды на локальные очистные сооружения.

Для потока отработанной варочной жидкости предусматривается сбор в баке-аккумуляторе, в котором жидкость выдерживается некоторое время. Вследствие расслаивания верхний слой изобутилового спирта направляется на приготовление варочной жидкости и нижний слой с осадком направляются на подготовку для производства удобрений.

Так как отработанный варочный щёлоч всегда содержит остатки неизрасходованного гидразина, особенно при низкой температуре варки 120...130 °С, то требуется подготовка водного слоя. Предполагается в реакторе при повышенной температуре пропускать через водный слой молекулярный кислород.

На рисунке 3.29 приведена принципиальная схема двухступенчатой варки в замкнутом цикле. Предлагаемая схема позволит создать замкнутый цикл с многократным использованием раствора гидроксида калия и гидразина, а также изобутилового спирта для следующего цикла пропитки и варки. Таким образом, реализуется повторное использование отработанных растворов, содержащих неизрасходованные реагенты варочной системы гидроксид калия – гидразин –

изобутиловый спирт – вода и создаётся процесс с максимально безотходным замкнутым циклом.

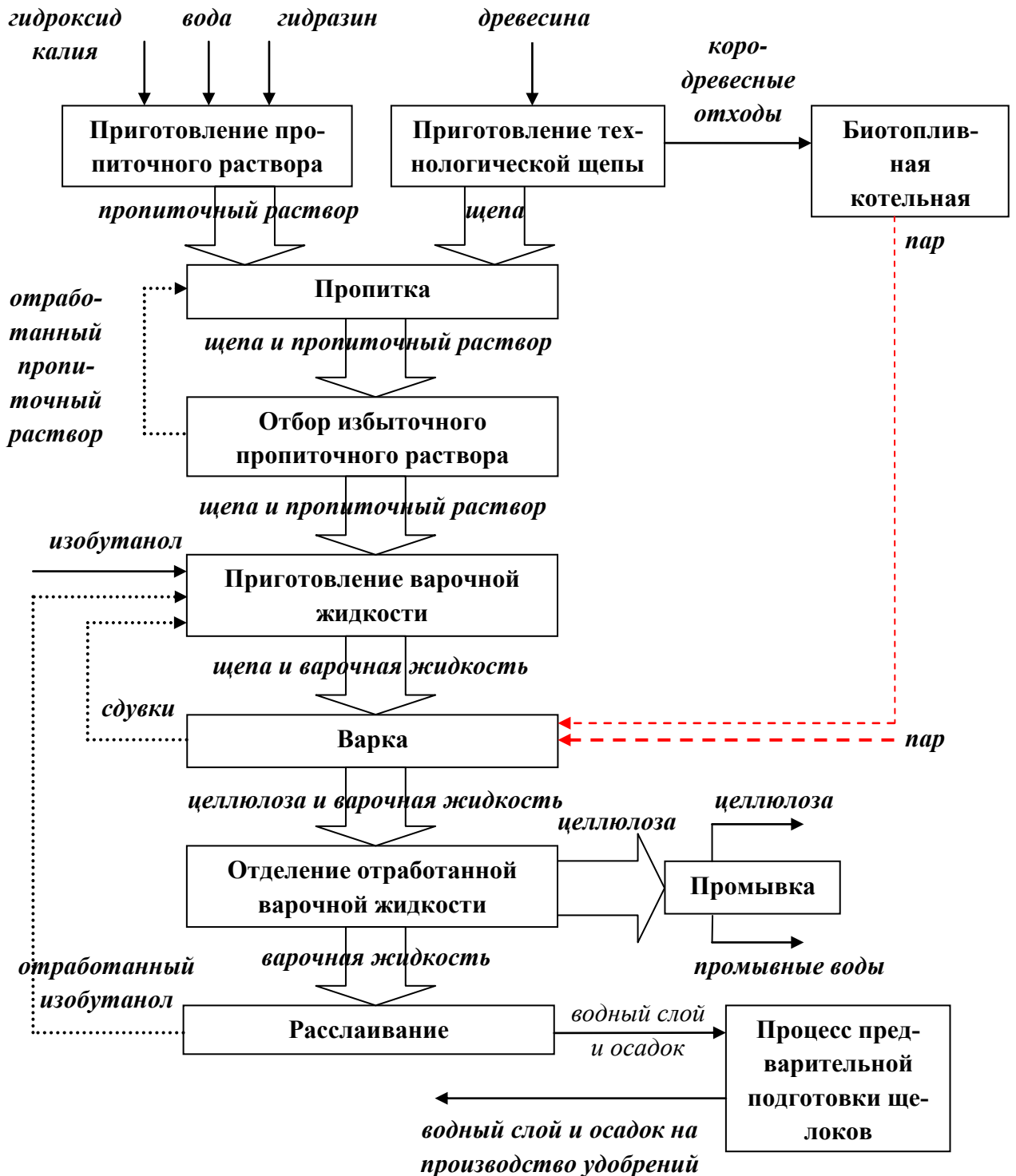


Рисунок 3.29 – Принципиальная схема двухступенчатой варки целлюлозы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода с замкнутым циклом

**Выводы.** Экспериментально доказана возможность создания замкнутого цикла варки в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода без ущерба для качества целлюлозы.

Показана возможность многократного использования пропиточного раствора для пропитки свежих порций щепы и многократного использования изобутилового спирта для варки пропитанной щепы без ухудшения показателей качества целлюлозы.

Установлено, что выход целлюлозы, по сравнению с первой варкой повышается с 45,7 до 47,3 %. Повышение выхода целлюлозы объясняется возможностью осаждения гемицеллюлоз из пропиточного раствора.

В связи с некоторым количеством неизрасходованных реагентов после варки в качестве развития данной технологии предложить следующие направления исследований:

- часть пропиточной жидкости концентрировать на мембранах и использовать регенерированный гидроксид калия для последующего цикла пропитки;
- смешивание щелоков: чёрного и свежего в определённой пропорции (аналогично смеси чёрного и белого щелоков для варки в сульфатцеллюлозном производстве) для пропитки и последующая варка целлюлозы.

**3.5.3 Оценка возможности использования отработанного варочного раствора в качестве органоминеральных удобрений.** Для выполнения исследований отработанный варочный раствор сливали в делительную воронку. Раствор выдерживали до разделения на два слоя: изобутилового спирта (верхний) и водного (нижний), содержащего основное количество перешедших после варки органических веществ. Затем сливали водный слой таким образом, чтобы в него не попал изобутанол. Водный слой использовали для экспериментов по приготовлению удобрений, стимулирующих прорастание семян и рост всходов горчицы.



Водный раствор отработанного чёрного щёлока без дополнительной обработки вносили в торф и перемешивали для получения образцов почвы (с содержанием калия К от 0,1 до 3,0 г/образец). Затем в почву высевали семена горчицы (одинаковое количество семян в каждый образец). Для сравнения всхожести семян использовались торф (фон, с содержанием азота N 0,1 г/образец и фосфора P 0,5 г/образец), смесь торфа с добавкой KCl (с содержанием калия К 0,1 г/образец и 0,5 г/образец). Проведены испытания по выявлению зависимости всхожести семян горчицы и роста её всходов от содержания удобрений. На рисунке 3.30 представлены фотографии образцов почвы и образцов со всходами горчицы.

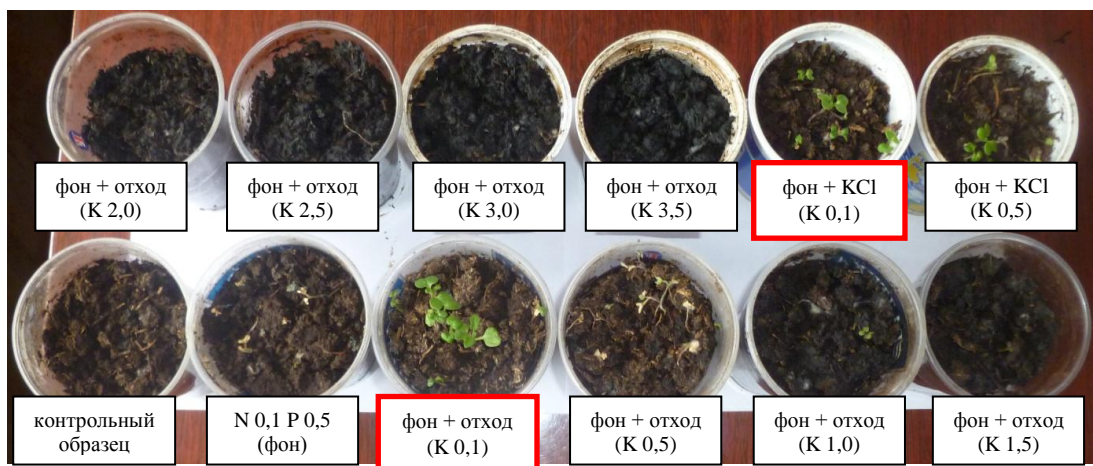


Рисунок 3.30 – Фотография образцов почвы и всходов горчицы

При выбранных условиях установлено, что при внесении отработанного раствора в почву (с содержанием калия 0,1 г/образец) действие на рассаду (ранняя всхожесть семян и увеличение скорости их роста) оказалось аналогичным по воздействию внесения KCl (с содержанием калия 0,1 г/образец и 0,5 г/образец). На рисунке 3.31 представлены эти образцы: верхний ряд, в центре (фон + отход (К 0,1)) и нижний ряд, в центре и справа (соответственно фон + KCl (К 0,1) и фон + KCl (К 0,5)).

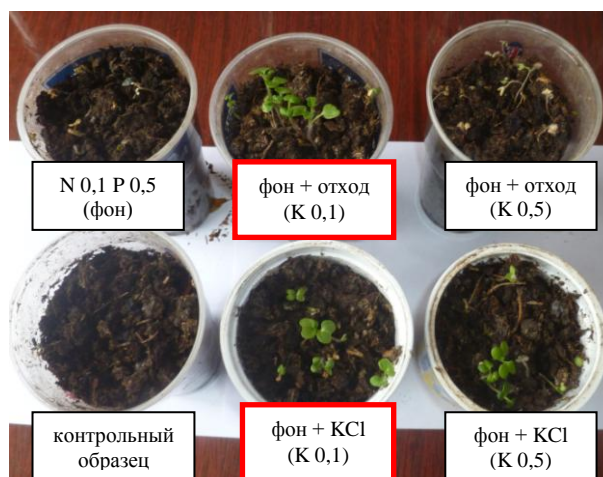


Рисунок 3.31 – Фотография образцов почвы и всходов горчицы

Спустя два дня после посадки появились всходы горчицы, через три-четыре дня после посадки все ростки полностью взошли, на ростках наблюдалось образование первых листьев. На четырнадцатый день максимальная величина ростков достигала 6,5...7,0 см (для более жизнеспособных образцов). Через 28 дней максимальная величина ростков достигла 7,5...8,0 см, ростки были срезаны и подготовлены для определения массы.

По результатам наблюдений установлено, что при использовании в качестве удобрений отработанных калийных щелоков всхожесть увеличивается на 20 %.

**Вывод.** Таким образом, на первоначальном этапе исследований можно утверждать, что щелока от варки древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода пригодны для получения органоминеральных удобрений.

#### 4 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель раздела – представить технико-экономическое обоснование варки древесины берёзы в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода. Расчёт технико-экономических показателей варки основан на экспериментальных данных, полученных в лабораторных условиях; норм расхода при проектировании. Для сравнения с варкой в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода были выбраны технико-экономические показатели варки небелёной целлюлозы, осуществляемой сульфатным способом лиственной древесины. Стоимость балансовой древесины и реагентов принята по ценам 2020 года (стоимость реагентов взята как среднерыночная от разных производителей). Расчёт затрат на производство 1 т воздушно-сухой целлюлозы осуществлялся только по изменяемым статьям расходов.

Расчёт выполнен на основе методики, представленной в [47, с. 60-70]. Для сравнения выбрана варка с замкнутым циклом (повторным использованием пропиточного раствора и изобутилового спирта) с выходом целлюлозы со средним выходом 46,9 %, средним содержанием лигнина 4,8 % от массы целлюлозы, при температуре варки  $135 \pm 2$  °С. Условия варки приведены в таблице 4.1, выбрана для сравнения среднемягкая целлюлоза.

Таблица 4.1 – Условия варок для сравнения

| Наименование показателя                            | Способ варки |            |
|--|--------------|------------|
|  | Лабораторный | Сульфатный |
| Конечная температура варки, °С                     | 135          | 170        |
| Средний выход целлюлозы, %                         | 46,9         | 45,0       |
| Плотность древесины, кг/м <sup>3</sup> [94, с. 24] | 620          | 620        |
| Жидкостный модуль при варке                        | 3,5:1,0      | 3,0:1,0    |
| Расход активной щёлочи на варку, %                 | –            | 18         |
| Сульфидность щёлока, %                             | –            | 25         |
| Потери натрия в системе регенерации, %             | –            | 10         |

В качестве сравнения концентраций для перевода концентрации из единиц  $K_2O$  в единицы  $Na_2O$  через молярную массу 140

$$C \cdot \frac{Na_2O}{K_2O} = 140 \cdot \frac{62}{94} = 92,4 \text{ г/дм}^3$$

Объём для приготовления раствора гидроксида натрия составит

$$1955,6 \cdot 3 = 5866,8 \text{ дм}^3$$

При концентрации раствора гидроксида натрия в ёмкости для приготовления раствора 200 г/кг потребуется затратить массу гидроксида натрия для приготовления раствора:

$$\frac{92,4 \cdot 5866,8}{200} = 2710,46 \text{ кг}$$

### Расход щепы и реагентов на варку

Суточная производительность варочной установки по производству целлюлозы для обоих вариантов была принята 100 т/сут. При работе завода 345 суток в году [47, стр. 68] выпуск целлюлозы по варке и удельный расход древесины составит величины, указанные в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Определение объёма выпуска и расхода древесины

| Наименование показателя   | Лабораторная варка                    | Сульфатная варка                    |
|---|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Выпуск целлюлозы по варке, т/г  | $100 \cdot 345 = 34500$               | $100 \cdot 345 = 34500$             |
| Расход а.с. древесины на 1 т в.с. целлюлозы, кг   | $\frac{880 \cdot 100}{46,9} = 1876,3$ | $\frac{880 \cdot 100}{45} = 1955,6$ |
| Удельный расход древесины в виде щепы, пл. м <sup>3</sup>   | $1876,3 : 620 = 3,03$                 | $1955,6 : 620 = 3,15$               |
| Удельный расход древесины в виде щепы, пл. м <sup>3</sup> – с учётом потерь при распиловке, окорке балансов и рубке древесины в щепу, сортировании щепы 5 % | $3,03 \cdot 1,05 = 3,18$              | $3,15 \cdot 1,05 = 3,31$            |

С учётом восполнения потерь сульфатом натрия расход натрия (в ед.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) составит:

$$\frac{1955,6 \cdot 1,8 \cdot 142}{100 \cdot 62 \cdot 0,95 \cdot 0,9} = 94,29 \text{ кг}$$

где 142 – молекулярный вес сульфата натрия;

62 – молекулярный вес оксида натрия;

0,95 – коэффициент активности сульфата натрия, учитывающий 5 % неактивных примесей в техническом сульфате [47, с. 65];

0,9 – переводной коэффициент от активной к общей щёлочи [47, с. 65].

Расход извести на реакцию каустизации для сульфатной варки составит:

$$\frac{1955,6 \cdot 0,18 \cdot \frac{100 - 25}{100}}{0,9} \cdot \frac{56}{62} \cdot 0,90 \cdot \frac{100}{85} = 280,54 \text{ кг}$$

где 56 – молекулярный вес оксида кальция;

62 – молекулярный вес оксида натрия;

0,9 – степень каустизации;

85 – содержание CaO в негашёной извести при условии непрерывной каустизации и регенерации извести [47, с. 66].

Расход реагентов на варку в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода рассчитан на основе лабораторных данных замкнутого цикла варки.

По окончании пропитки средняя концентрация гидроксида калия в пропиточном растворе 118,1 г/дм<sup>3</sup> (в ед. K<sub>2</sub>O), а средняя концентрация гидразина – 46,12 г/дм<sup>3</sup>.

С учётом ЖМ 4:1 потребуется раствор в объёме:

$$1876,3 \cdot 4 = 7505,2 \text{ дм}^3$$

#### **Расход гидроксида калия на варку**

Количество КОН при концентрации 140 г/дм<sup>3</sup> в этом объёме составит:

$$\frac{0,14 \cdot 7505,2}{1} = 1050,7 \text{ кг}$$

Количество КОН при концентрации 118,1 г/дм<sup>3</sup> после пропитки в отходящем варочном растворе (50 % от заданного на пропитку) составит:

$$\frac{0,1181 \cdot 7505,2}{2 \cdot 1} = 443,18 \text{ кг}$$

Следовательно, для восполнения израсходованного и ушедшего с раствором на варку КОН нужно в количестве:  $1050,70 - 443,18 = 607,55 \text{ кг}$ .

Примем потери 1 %, тогда количество КОН составит:

$$607,55 + 607,55 \cdot 0,01 = 613,63 \text{ кг}$$

### **Расход гидразина на варку**

Расход гидразина составляет 20 % от массы а.с. древесины:

$$1876,3 \cdot 0,20 = 375,26 \text{ кг}$$

Количество гидразина при концентрации 46,12 г/дм<sup>3</sup> после пропитки в отходящем варочном растворе (50 % от заданного на пропитку) составит:

$$\frac{0,04612 \cdot 7505,2}{2 \cdot 1} = 173,07 \text{ кг}$$

Следовательно, для восполнения израсходованного и ушедшего с раствором на варку гидразина нужно восполнить гидразин-гидратом с концентрацией гидразина 64 % (весовых) в количестве:

$$\frac{(375,26 - 173,07) \cdot 0,1}{0,064} = 315,92 \text{ кг}$$

Примем потери 1 %, тогда количество составит:

$$315,92 + 315,92 \cdot 0,01 = 319,08 \text{ кг}$$

### **Расход изобутанола**

Требуемое количество изобутанола на 1876,3 кг а.с. древесины (с учётом ЖМ, количества отбираемого пропиточного раствора и вводимого изобутанола) на варку составит:

$$1876,3 \cdot 4 \cdot 0,5 \cdot 0,75 = 2814,45 \text{ кг}$$

Так как варка осуществляется по замкнутому циклу, в статью расходов включаем добавку в систему свежего изобутанола для компенсации безвозвратных потерь (принимаем в количестве 1 %), которая составит:

$$2814,45 \cdot 0,01 = 28,14 \text{ кг}$$

## Расход пара

Условно количество пара, необходимое для получения 1 т в.с. целлюлозы, примем на 30 % меньше. Во-первых, из-за отсутствия затрат пара на первую ступень – низкотемпературную пропитку реагентами. Во-вторых, так как конечная температура сульфатной варки 170 °С, а этого способа 135 °С. Согласно справочным данным теплоёмкость изобутанола 43,85 (при 23,19 °С) [22, с. 97] меньше, чем у воды 75,342 Дж/(моль·К) при 20 °С [104], то есть расход пара на варку будет меньше. В-третьих, так как щёлок после варки содержит гидразин, процесс предварительной подготовки щелоков для производства удобрений потребует тепловой обработки при температуре около 150 °С.

Для сульфатцеллюлозного завода для получения пара служит СРК, для разрабатываемого способа эта установка будет отсутствовать. Примем для расчётов условие, что для утилизации кородревесных отходов используется биотопливная котельная, которая будет продолжать функционировать. Также для расчетов примем, что от общего объёма пара, необходимого на производство 1 т в.с. целлюлозы, 30 % будет поступать от собственной биотопливной котельной завода, а 70 % будет составлять пар от внешнего поставщика.

Расход пара на производство 1 т в.с. целлюлозы (с выходом 46 %) взят из норм технологического проектирования, учитывает расход на варку (без выпаривания щелоков и каустизации) и равен 2,50 Гкал/т [47, с. 62...63]. Расход с учётом затрат на выпаривание щелоков и каустизацию 3,94 Гкал/т [47, с. 62...63].

Для снижения концентрации остаточного гидразина в сточных водах в качестве дополнительной обработки предусмотрена обработка паром (10 % от затрат на варку) перед подачей их на локальные очистные сооружения.

Следовательно, удельный расход пара составит:

$$2,50 + 2,50 \cdot 0,1 = 2,75 \text{ Гкал/т}$$

С учётом объёма пара, производимого собственной котельной, необходимо закупить пара:

$$2,75 \cdot 0,70 = 1,93 \text{ Гкал/т}$$

### **Расход воды**

Расход воды для приготовления варочного раствора при ЖМ 3,5:1,0 на этапе варки для разрабатываемого способа будет ниже в среднем на 40 % из-за наличия изобутилового спирта.

Удельный расход свежей воды  $80 \text{ м}^3$  [47, с. 69]. От этой величины возьмём на 40 % меньше:

$$80 \cdot 0,6 = 48 \text{ м}^3$$

С учётом потерь воды при промывке 10 %, итоговая величина составит:

$$48 + 48 \cdot 0,1 = 52,8 \text{ м}^3$$

Затраты на водоподготовку остаются без изменений, так как технология подготовки свежей воды остаётся прежней. Очистка сточных вод будет также осуществляться на локальных очистных сооружениях, но по сравнению с сульфатной варкой в сточных водах будут отсутствовать серные соединения.

### **Расход электроэнергии**

Для определения удельного расхода электроэнергии используем данные [47, с. 69]  $215,5 \text{ кВт/ч}$ , в эту величину включены затраты на варку; горячий размол; промывку; очистку с переработкой отходов и сгущением; выпарку; каустизацию. Для разработанного способа отсутствуют затраты на выпарку и каустизацию, расход электроэнергии по перечисленным выше статьям затрат будет  $185 \text{ кВт/ч}$ .

Примем статью затрат на проведение процесса пропитки (отбор пропиточного раствора, циркуляция и создание гидравлического давления при пропитке) и операции с изобутанолом (закачка изобутанола, перекачка отработанного изобутанола после варки) 5 %. Дополнительно на процесс подготовки щелоков к дальнейшей переработке 5 %. Учтём 5 % на операции по приготовлению органоминеральных удобрений с торфом и отработанным щелоком. Тогда общий удельный расход электроэнергии составит:

$$185 + 3 \cdot 185 \cdot 0,05 = 212,75 \text{ кВт/ч}$$



### **Приготовление удобрений с торфом**

Для приготовления органоминерального удобрения теоретическая масса для смешивания с 1000 кг торфа составит 50 кг щелока. Стоимость органоминерального удобрения примем в размере 130 % от стоимости 1 т торфа.

### **Затраты на заработную плату и рабочие места**

Расчёт изменения затрат на заработную плату в разделе не рассчитывается. За счёт изменения технологии варки будут отсутствовать отделы СРК, выпарки и регенерации, но появится отдел подготовки щелоков. Незначительно усложнится система подготовки реагентов для варки. Примем снижение численности персонала на 50 %.

### **Баланс ввода-вывода капитальных вложений**

Расчёт капитальных вложений в разделе не приводится. Определение стоимости нового оборудования и сметной стоимости работ по монтажу оборудования предприятий ЦБП с использованием федеральных единичных расценок (ФЕРМ-2001-25) не производилось. Затраты на строительство и монтаж оборудования биотопливной котельной при варке в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода не учтены. Допускаем экономию капитальных вложений за счёт демонтажа СРК и системы регенерации извести.

Как дополнительные капитальные вложения рассматривается система оборота изобутилового спирта и отработанных щелоков (ёмкости для хранения, насосы, система трубопроводов подачи в котёл, разделения конденсатов сдувок и разделения отработанной варочной жидкости на водный слой и слой изобутилового спирта), а также отдел подготовки щелоков.

Расчёт затрат на производство 1 т в.с. целлюлозы по изменяемым статьям расхода приведён в таблице 4.3. Стоимость щепы собственного производства условно выше стоимости балансовой древесины на 25 %. В расчётах стоимость пара на сульфатную варку взята как 50 % от стоимости закупного.

Таблица 4.3 – Сравнительный расчёт затрат на производство 1 т в. с. целлюлозы

| Статьи расхода                          | Единицы измерения  | На 1 т в. с. целлюлозы |            | Цена, руб               | Сумма, руб<br>(лабораторная варка) | Сумма, руб<br>(сульфатная варка) |
|---|--------------------|------------------------|------------|-------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
|   |                    | Количество на варку    |            |                         |                                    |                                  |
|   |                    | Лабораторная           | Сульфатная |                         |                                    |                                  |
| <b>1 Сырьё и материалы</b>              |                    |                        |            |                         |                                    |                                  |
| Древесина, приведённая к балансу        | пл. м <sup>3</sup> | 3,03                   | 3,15       | 2700 руб/м <sup>3</sup> | –                                  | –                                |
| Щепа (собственного производства)        | пл. м <sup>3</sup> | 3,18                   | 3,31       | 3375 руб/м <sup>3</sup> | 10732,5                            | 11171,25                         |
| Гидроксид калия                         | кг                 | 1050,7                 | –          | 97000 руб/т             | 101917,9                           | –                                |
| Гидроксид натрия                        | кг                 | –                      | 2710,46    | 69000 руб/т             | –                                  | 187021,74                        |
| Гидроксид калия (на восполнение потерь) | кг                 | 6,08                   | –          | 97000 руб/т             | 589,76                             | –                                |
| Сульфат натрия (на восполнение потерь)  | кг                 | –                      | 94,29      | 25000 руб/т             | –                                  | 2357,25                          |
| Известь (молодая негашёная)             | кг                 | –                      | 280,54     | 7128 руб/т              | –                                  | 1999,69                          |

Продолжение таблицы 4.3

|   |                |         |        |                             |           |           |
|---|----------------|---------|--------|-----------------------------|-----------|-----------|
| Гидразин-гидрат                                       | кг             | 315,92  | –      | 540000<br>руб/т             | 170596,8  | –         |
| Гидразин-гидрат (на восполнение потерь)               | кг             | 3,16    | –      | 540000<br>руб/т             | 1706,4    | –         |
| Изобутанол  | кг             | 2814,45 | –      | 46000<br>руб/т              | 129464,7  | –         |
| Изобутанол (на восполнение потерь)                    | кг             | 28,14   | –      | 46000<br>руб/т              | 1294,44   | –         |
| Торф  | кг             | 1000    | –      | 650 руб/т                   | 650       | –         |
| <b>2 Энергоресурсы</b>                                |                |         |        |                             |           |           |
| Пар   | Гкал           | 1,93    | –      | 1130<br>руб/Гкал            | 2180,9    | –         |
| Пар собственного производства                         | Гкал           | 0,82    | 3,94   | 565<br>руб/Гкал             | 463,3     | 2226,1    |
| Электроэнергия  | кВт·ч          | 212,75  | 215,50 | 3,40<br>руб/кВт·ч           | 723,35    | 732,7     |
| Вода  | м <sup>3</sup> | 52,8    | 80     | 40,23<br>руб/м <sup>3</sup> | 2124,14   | 3218,4    |
| Итого (затраты на первый запуск)                      | –              | –       | –      | –                           | 422444,19 | 208727,13 |
| Итого (с учётом реагентов-добавок, неизбежных потерь) | –              | –       | –      | –                           | 20464,79  | 21705,39  |

Подведём итоги по затратам на реагенты на первый запуск системы и заполнение всей системы по потоку химикатами и продуктами варки. Без отображения в себестоимости стоимости органоминеральных удобрений на продажу. Лабораторная варка по сравнению с сульфатной выйдет почти на 20 % дороже, что связано с высокой стоимостью реагентов.

При работающей системе, с учётом восполнения потерь реагентами, себестоимость изменялась в сторону лабораторной варки, и оказалась ниже почти на 5 %, что связано с замкнутым циклом производства.

Годовой экономический эффект от внедрения разработанного способа составит:

$$\text{Эг} = (C_1 - C_2)A - E_n \cdot K_d$$

где  $\text{Эг}$  – годовой экономический эффект, руб;

$C_1$  и  $C_2$  – себестоимость 1 т целлюлозы при сульфатной варке и лабораторной варке, руб/т;

$A$  – годовой выпуск целлюлозы, т;

$E_n$  – коэффициент эффективности капитальных вложений и производственных затрат;

$K_d$  – дополнительные капитальные вложения по разработанному способу, руб.

Таким образом, годовой экономический эффект составит:

$$\text{Эг} = (21705,39 - 20464,79)34500 = 42800700 \text{ руб}$$

## **Вывод**

На основании расчётов установлено, что при использовании новых реагентов для щелочного способа варки для установившегося режима себестоимость 1 т целлюлозы будет ниже на 5 %, чем для классической сульфатной варки. Дополнительным преимуществом разработанного способа будет отсутствие сложной системы регенерации химикатов, включающей СРК.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Одно из направлений поиска и разработки перспективных способов варки это создание комбинированных варочных систем. Выполненные исследования доказали пригодность использования древесины берёзы для варки в системе гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода лабораторным способом.

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 гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода, при котором на первой ступени происходит низкотемпературная 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 подъема 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). Второй этап – медленный – с почти постоянной скоростью диффузии растворенного 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 топахимический, 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 начиная со 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 гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода 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.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

ед. – единицы

а.е.м. – атомная единица массы

а.с. – абсолютно-сухой

в.с. – воздушно-сухой

БПК – биологическая потребность в кислороде

ГК-Г-ИС-В – гидроксид калия – гидразин – изобутиловый – спирт – вода

ЖКУ – жидкие комплексные удобрения

ЖМ – жидкостный модуль

ЖМУ – жидкие минеральные удобрения

СП – степень полимеризации

СРК – содорегенерационный котлоагрегат

ХПК – химическая потребность в кислороде

ЦБП – целлюлозно-бумажное производство

ч.д.п. – число двойных перегибов

ЭВ – экстрактивные вещества

*ITC* – *Isothermal cooking* (изотермическая варка)

*MCC* – *Modified continuous cooking* (модифицированная сульфатная варка)



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. с. 205546 СССР, МПК D 21 C. Способ получения целлюлозы при натронной варке древесины / Г. С. Чиркин, Д. В. Тищенко. – № 874892/29-14; заявл. 06.01.64; опубл. 13.11.67, Бюл. № 23.
- 2 А. с. 630331 СССР, МКИ D 21C 3/02. Способ получения целлюлозы / Б. В. Ерофеев, И. И. Карпунин, Т. В. Мурашкевич, С. В. Бабурин, Н. Н. Осминин. – № 2434895/29-12; заявл. 30.12.76; опубл. 30.10.78, Бюл. № 40.
- 3 А. с. 1060729 СССР, МКИ D 21 C 3/20. Варочный раствор для получения целлюлозы / М. Ф. Кирюшина, М. Я. Зарубин, В. Н. Опарин, В. В. Троицкий, Г. С. Чиркин. – № 3372332/29-12; заявл. 25.12.81; опубл. 15.12.83, Бюл. № 46.
- 4 А. с. 1542983 СССР. Способ получения целлюлозы / Г. А. Пазухина, Дао Ши Шань // БИ 1990. № 6. – С. 121.
- 5 А. с. 1817499 СССР МПК D 21 C 3/02, D 21 C 3/20 Варочная жидкость для получения целлюлозы / Г. А. Пазухина, Н. Н. Большаков. – № 4878275/12; заявл. 29.10.90; опубл. 10.06.00, Бюл. № 16.
- 6 А. с. 1817500 СССР МПК D 21 C 3/02, D 21 C 3/20 Варочный раствор для получения целлюлозы / Г. А. Пазухина, Н. Н. Большаков. – № 4922914/12; заявл. 29.03.91; опубл. 10.06.00, Бюл. № 16.
- 7 А. с. 1824967 СССР МПК: D 21 C 3/04, D 21 C 3/20 Способ получения целлюлозы / Г. А. Пазухина, И. П. Шабанова. – № 4896087/12; заявл. 25.12.90; опубл. 10.06.00, Бюл. № 16.
- 8 Азаркин, Н. М. Лигнин как источник органических удобрений / Н. М. Азаркин // Химия в сельском хозяйстве. – 1987. – №9. – С. 76 – 77.
- 9 Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с. – ISBN 5-230-10569-0.

- 10 Алабышев, А. Ф. Натрий и калий (получение, свойства, применение) / А. Ф. Алабышев, К. Д. Грачев, С. А. Зарецкий, М. Ф. Лантратов; под ред. А. Ф. Алабышева. – Л.: Госхимиздат, 1959. – 391 с.
- 11 Алексеева, Ю. С. Роль лигнина в увеличении плодородия слабоводопроницаемых почв / Ю. С. Алексеева, Т. И. Векшинская, К. С. Данилов // Тез. докл. Научн.-технич. семинара по использованию лигнина и его производных в сельском хозяйстве. – Ленинград – Пушкин, 1989. – С. 7 – 11.
- 12 Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил. – ISBN 5-06-003363-5 (Высшая школа); ISBN 5-7695-0704-7 (Изд. Центр «Академия»).
- 13 Беляев, Г. Н. Калийные удобрения из калийных солей Верхнекамского месторождения и их эффективность: автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук: 06.01.04 / Беляев Георгий Николаевич. – Пермь, 2006. – 51 с.
- 14 Беляев, Г. Н. Эффективность хлористого калия в составе тукосмесей с различными формами азотных и фосфорных удобрений / Г. Н. Беляев, Г. Т. Беляева, О. В. Пантелеева // Проблемы и перспективы развития агропромышленного комплекса регионов России: материалы международной научно-практической конференции. 26 февраля – 1 марта 2002. – 202 с.
- 15 Бобров, А. И. Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины / А. И. Бобров, М. Г. Мутовина, Т. А. Бондарева, В. К. Малышкина. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 248 с.
- 16 Богомолов, Б. Д. Делигнификация древесины органическими растворителями (обзор) / Б. Д. Богомолов, А. С. Грошев // Химия древесины. – 1980. – №3. – С. 3 – 16.
- 17 Богомолов, Б. Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: учебник для вузов / Б. Д. Богомолов, С. А. Сапотницкий, О. М. Соколов и др. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 360 с. – ISBN 5-7120-0160-8.

- 18 Большаков, Г. Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива / Г. Ф. Большаков. – Л.: Химия, 1983. – 320 с.: ил.
- 19 Браунс, Ф. Э. Химия лигнина / Ф. Э. Браунс, Д. А. Браунс; пер. с англ.; под ред. М. И. Чудакова. – М.: Лесная промышленность. – 1964. – 864 с.
- 20 Буров, А. В. Органосольвентный процесс делигнификации древесины / А. В. Буров, А. В. Бейгельман, Т. Л. Луканина, С. М. Мальцев, Л. И. Виноградова // Бумажная промышленность. – 1989. – №2. – С. 15 – 16.
- 21 Важенин, И. Г. Изучение различных форм калийных удобрений при бес-  
сменной культуре картофеля на рыхлопесчанной подзолистой почве / И.  
Г. Важенин, Г. Н. Беляев // Современное развитие научных идей Д. Н.  
Прянишникова. – М.: Наука, 1991. – С. 215 – 229.
- 22 Вайсбергер, А. Органические растворители. Физические свойства и мето-  
ды очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс; пер. с  
англ.; под ред. Я. М. Варшавского. – М.: Изд-во иностранной литературы,  
1958. – 519 с.
- 23 Вураско, А.В. Исследование эффективности действия антрахинона при  
натронной варке древесины березы. 2. Влияние антрахинона на физико-  
механические свойства целлюлозы / А. В. Вураско, А. Я. Агеев, К. Г.  
Ефименко // Известия Вузов: Лесной журнал. – 2004 г. – № 2. – С. 39 – 42.
- 24 Гелес, И. С. Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилиза-  
ции / И. С. Гелес. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007.  
– 499 с.
- 25 Гидразин: [Доклад]: Совместн. изд. Progr. ООН по окружающей среде,  
Междунар. орг. труда и ВОЗ: [Пер. с англ.]. – М: Медицина, 1991. – 82, [1]  
с.; 21 см. – (Гигиенические критерии состояния окружающей среды / ВОЗ;  
68). – (Международная программа по химической безопасности: ...). –  
ISBN 5–225–01872–6.
- 26 Греков, А. П. Органическая химия гидразина/ А. П. Греков. – Киев:  
Техніка, 1966. – 235 с. – 1966.

- 27 Греков, А. П. Полимеры на основе гидразина / А. П. Греков, С. А. Сухорукова. – Киев: Наукова думка, 1976. – 216 с.
- 28 Греков, А. П. Физическая химия гидразина / А. П. Греков, В. Я. Веселов. – Киев: Наук. думка, 1979. – 264 с.
- 29 Гроздова, Н. Б. Береза / Н. Б. Гроздова. – М.: Лесная пром-сть, 1979. – 78 с.: ил.
- 30 Громов, В. С. Исследование распределения лигнина в древесине и топочимии ее делигнификации методом УФ-микроспектрофотометрии. 1. Распределение лигнина в клеточных стенках трахеальных элементов березовой древесины / В. С. Громов, А. М. Евдокимов, Ц. Л. Абрамович, Ю. С. Хрол // Химия древесины. – 1977. – №6. – С. 73 – 79.
- 31 Грушко, Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: справочник / Я. М. Грушко. – Л.: Химия, 1982. – 90 с.
- 32 Гугнин, Ю. А. Влияние полисульфидов и гидразина на ускорение процесса варки целлюлозы / Ю. А. Гугнин // Лесной журнал. – 1970. – №2. – С. 115 – 118.
- 33 Давляшин, К. С. Делигнификация древесины сосны в условиях низкотемпературной варки в растворах гидроксидов натрия и калия / К. С. Давляшин, Г. А. Пазухина // Известия СПбГЛТА. – 2010. – Вып. №191. – С. 188 – 194.
- 34 Давляшин, К. С. Делигнификация древесины сосны гидроксидом калия в системе изобутанол–вода: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05. 21. 03 / Давляшин Константин Сергеевич. – СПб., 2011. – 20 с.
- 35 Давляшин, К. С. Комплексное использование древесины и соединений калия при получении целлюлозы щелочной калийной варки / К. С. Давляшин, Г. А. Пазухина // Всероссийская конференция «Химия и полная переработка биомассы леса», п. Репино, Ленинградская обл., 2010. – С. 28.
- 36 Дао, Ши Шань. Натронная варка древесины сосны в присутствии гидра-

- зина / Дао Ши Шань, Г. А. Пазухина // Бумажная промышленность, 1988. – №7. – С. 19 – 20.
- 37 Дао, Ши Шань. Натронно-гидразинная варка целлюлозы в водно-этанольной среде: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Дао Ши Шань. – Л.: ЛТА, 1988. – 17 с.
- 38 Диевский, В. А. Исследование структурных особенностей целлюлозных волокон при варке в системе бутанол-вода / В. А. Диевский, Э. П. Терентьева, Р. М. Зорина, Н. Р. Глухова // Химия и технология бумаги: межвуз. сб. научн. тр. ЛТА. – Л.: ЛТИЦБП. – 1988. – С. 134 – 136.
- 39 Дмитриев, М. Т. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: справочник / М.Т. Дмитриев, Н. И. Казнина, И. А. Тинигина. – М.: «Химия», 1989. – 137 с.
- 40 Древесные породы мира: справочник в 3 т. Т. 3. Древесные породы СССР / В. Г. Атрохин, К. К. Калущкий, Ф. Т. Тюриков; под ред. К. К. Калущкого. – М.: Лесн. пром-сть, 1982. – 264 с.
- 41 Дудкин, М. С. Гемицеллюлозы / М. С. Дудкин, В. С. Громов, Н. А. Ведерников, Р. Г. Каткевич, Н. К. Черно. – Рига: Зинатне, 1991. – 488 с. – ISBN 5-7966-0377-9.
- 42 Евстигнеев, Э. И. Химия древесины: учебное пособие / Э. И. Евстигнеев. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. – 148 с. – ISBN 5-7422-1619-X.
- 43 Ежегодный обзор Рынка лесных товаров, 2012 – 2013 годы [Электронный ресурс] // Европейская экономическая комиссия Организации Объединенных Наций, Продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций.  
*URL: [www.unecce.org/fileadmin/DAM/timber/publications/FPAMR2013R.pdf](http://www.unecce.org/fileadmin/DAM/timber/publications/FPAMR2013R.pdf)*
- 44 Ежегодный обзор Рынка лесных товаров, 2016 – 2017 годы [Электронный ресурс] // Европейская экономическая комиссия Организации Объединенных Наций, Продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций.

*URL:*

*[www.unece.org/fileadmin/DAM/timber/publications/FPAMR2017RUS.pdf](http://www.unece.org/fileadmin/DAM/timber/publications/FPAMR2017RUS.pdf)*

- 45 Ермакова, М. И. Изучение химического состава и свойств щелоков натронно-гидразинной варки / М. И. Ермакова, Н. С. Ярополов, Г. С. Чиркин, О. М. Ярополова // Химия древесины. – 1977. – №1. – С. 74 – 77.
- 46 Жиряков, В. Г. Органическая химия / В. Г. Жиряков. – М.: Химия, 1978. – 408 с.: ил.
- 47 Жудро, С. Г. Технологическое проектирование целлюлозно-бумажных предприятий / С. Г. Жудро. – Изд. 2-е, переработ. – М.: «Лесная промышленность», 1970. – 224 с.
- 48 Иванов, М. А. Смолистые вещества древесины и целлюлозы / М. А. Иванов, Н. Л. Коссович, С. С. Малевская, И. А. Нагородский, М. Г. Элиашберг; под ред. И. А. Нагородского. – М.: Лесная промышленность, 1968. – 349 с.
- 49 Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – 3-е изд. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с. – ISBN 5-86472-161-1.
- 50 Иоффе, Б. В. Химия органических производных гидразина / Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, А. А. Потехин. – Л.: Химия, 1979. – 224 с.
- 51 Исследование синтеза гидразина. М.: ВИНТИ, 1971. – 51 с.
- 52 Капуцкий, Ф. П. Исследование влияния некоторых металлов переменной валентности при щелочной делигнификации древесины / Ф. П. Капуцкий, И. И. Карпунин // Журнал прикладной химии. – 1980. – №5. – С. 1125 – 1129.
- 53 Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия: учебное пособие для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 1981. – 632 с.: ил.
- 54 Карлссон, Х. Гид по волокну. Анализ волокна и его применение в ЦБП. Справочное руководство / Х. Карлссон; пер. А. М. Кряжев. – Kista: AV Lorentzen & Wettre; Kista Snabbtryck. – 2008. – 118 с.
- 55 Кларк, Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытаний) / Дж.

- Кларк; пер. с англ. А. В. Оболенской и Г. А. Пазухиной. – М.: Лесная пром-сть, 1983. – 456 с.
- 56 Ковернинский, И. Н. Комплексная химическая переработка древесины: учебник для вузов / И. Н. Ковернинский, В. И. Комаров, С. И. Третьяков, Н. И. Богданович, О. М. Соколов, Н. А. Кутакова, Л. И. Селянина; под ред. проф. И. Н. Ковернинского. – Архангельск: Изд-во Арханг. гос. тех. ун-та, 2002. – 347 с. – ISBN 5-261-00054-3.
- 57 Козлова, Н. А. Воздействие гидразида малеиновой кислоты на мяту перечную / Н. А. Козлова, А. Е. Гращенков // Гидразид малеиновой кислоты как регулятор роста растений. – М.: «Наука». – 1973. – С. 190 – 196.
- 58 Кольцова, Э. В. Стимуляторы повышения урожайности сельскохозяйственных культур / Э. В. Кольцова, Н. А. Константинова // Обзор. информ. Серия IV. Получение и применение микробиологических средств защиты растений, кормовых антибиотиков и бактериальных удобрений. – М.: ВНИИСЭНТИ. – 1986. – С. 19 – 30.
- 59 Комплексные удобрения: справочное пособие / В. Г. Минеев, В. П. Грызлов, Р. И. Синдяшкина и др.; под ред. В. Г. Минеева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1986. – 252 с.: ил.
- 60 Коренман, И. М. Аналитическая химия калия / И. М. Коренман. – М.: «Наука», 1964. – 256 с.
- 61 Коровин, Н. В. Гидразин / Н. В. Коровин. – М.: Химия, 1980. – 272 с.
- 62 Коссой, А. С. Использование лиственной древесины в целлюлозно-бумажной промышленности / А. С. Коссой. – М.: Лесная промышленность, 1967. – 316 с.
- 63 Ланге, П. В. Распределение химических компонентов в клеточной стенке / П. В. Ланге; пер. с англ.; под общ. редакцией А. И. Бродоцкого // Основные представления о волокнах, применяемых в бумажном производстве: материалы симпозиума. – М.: Гослесбумиздат, 1962. – С. 157 – 197.
- 64 На рынке удобрений России в 2003 г. / Химический комплекс России,

- редкол. // Химический комплекс России. – 2004. – № 5. – С. 11 – 22.
- 65 Назаренко, Т. В. Растворение и адсорбция пентозанов в процессе щелочной варки древесины березы / Т. В. Назаренко, Ю. Н. Непенин // Химическая переработка древесины. – 1969. – №10. – с. 6 – 7.
- 66 Нейланд, О. Я. Органическая химия: учеб. для хим. спец. вузов / О. Я. Нейланд. – М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.: ил. – ISBN 5-06-001471-1.
- 67 Непенин, Н. Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы / Н. Н. Непенин – изд. 2-е, перераб.; под ред. д-ра техн. наук Ю. Н. Непенина. – М., «Лесная промышленность», 1976. – 624 с.
- 68 Непенин, Н. Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. 3. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы / Н. Н. Непенин, Ю. Н. Непенин. – 2-е изд., перераб. – М.: Экология, 1994. – 592 с. – ISBN 5-7120-0464-х.
- 69 Непенин, Ю. Н. Варка целлюлозы с различными органическими растворителями / Ю. Н. Непенин, Л. О. Мялицина, В. А. Жалина // Целлюлоза, бумага и картон: обзор. информ. – М.: ВНИПИЭИлеспром. – 1984. – Вып. 8. – 40 с.
- 70 Непенин, Ю. Н. Калиево-сульфатная целлюлоза / Ю. Н. Непенин, Л. Н. Выборнова // Журнал прикладной химии. – 1959. – Т. 32, Вып. 6. – С. 1332 – 1340.
- 71 Непенин, Ю. Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы: учебное пособие для вузов / Ю. Н. Непенин – 2-е изд., перераб. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 600с. – ISBN 5-7120-0266-3.
- 72 Непенин, Ю. Н. Щелочные варки сосновой древесины с добавками восстановителей / Ю. Н. Непенин, Г. А. Пазухина // Cellulose Chemistry And Technology. – 1967. – №1. – P. 85 – 111.
- 73 Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с.



- 74 Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Н. И. Никитин. – М.; Л.: АН СССР, 1962. – 711 с.
- 75 Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: «Экология», 1991. – 320 с. – ISBN 5-7120-0264-7.
- 76 Оболенская, А. В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, В. П. Щеголев, Г. Л. Аким, Э. Л. Аким, Н. Л. Коссович, И. З. Емельянова; под ред. В. М. Никитина. – М.: «Лесная промышленность», 1965. – 412 с.
- 77 Овербергер, Ч. Дж. Органические соединения со связями азот-азот / Ч. Дж. Овербергер, Ж.-П. Анселм, Дж. Г. Ломбардино; пер. с англ. под ред. и с доп. Б. В. Иоффе. – Л.: Химия, 1970. – 128 с.
- 78 Одрит, Л. Химия гидразина / Л. Одрит, Б. Огг; пер. с англ.; под ред. Я. М. Варшавского. – М.: Изд. иностр. лит., 1954. – 238 с.
- 79 Пазухина, Г. А. Делигнификация древесины перуксусной кислотой в системе ограниченно смешивающихся жидкостей / Г. А. Пазухина // Известия С.-Петербургской лесотехнической академии. – 2003. – Вып. 162. – С. 233 – 238.
- 80 Пазухина, Г. А. Комплексная переработка растительного сырья при получении целлюлозы с использованием соединений калия / Г. А. Пазухина, К. С. Давляшин // Научно-технические решения актуальных проблем на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности. – Тезисы докл. междунар. научно-практического семинара. Беларусь, Минск, БГТУ. – 2008. – С. 36 – 39.
- 81 Пазухина, Г. А. Особенности делигнификации древесины эвкалипта различными модификациями натронной варки / Г. А. Пазухина, А. Эвоссак // Тез. докл. междунар. конф. «Физикохимия лигнина», Архангельск, 2005. – 3-6 июня. – С. 233 – 236.
- 82 Пазухина, Г. А. Поведение углеводных компонентов древесины в процес-

- се щелочной варки с добавкой восстановителей: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Пазухина Галина Александровна. – Л.: ЛТА, 1966. – 16 с.
- 83 Пазухина, Г. А. Превращение компонентов древесины в условиях варки с перуксусной кислотой, в системе ограниченно смешивающихся жидкостей / Г. А. Пазухина, С. И. Острик // Поморье в Баренцовом регионе. – Тезис. докл. междунар. конф., Архангельск, 24-29 июня 1997 г. – С. 94.
- 84 Пазухина, Г.А. Особенности процесса натронной делигнификации древесины берёзы в системе ограниченно смешивающихся между собой жидкостей / Г. А. Пазухина, М. А. Гусакова, Н. И. Афанасьев // Поморье в Баренцовом регионе на рубеже веков: экология, экономика, культура. – Мат. междунаrodn. конф. Архангельск, 2000. – С. 62 – 63.
- 85 Перспективы мирового рынка удобрений и сырье для их производства / Кокс и химия, редкол. // Кокс и химия. – 2006. – № 7. – С. 45 – 46.
- 86 Петров, А. А. Органическая химия: учебник для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Г. Трощенко; под ред. М. Д. Стадничука. – 5-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 624 с., илл. – ISBN 5-81940-067-4.
- 87 Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. 1 / М. Е. Позин. – Изд. 4-е, испр. – Л.: «Химия», 1974. – 792 с.
- 88 Родионов, В. М. Реакция Кижнера / В. М. Родионов, Н. Г. Ярцева // Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 1. – М. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1951. – С. 7 – 98.
- 89 Саетгалиева, Г. Э. Ферментативная активность почвы как показатель ее плодородия / Г. Э. Саетгалиева // Молодой ученый. – 2014. – № 2. – С. 277 – 278.
- 90 Сарканен, К. В. Лигнины (структура, свойства и реакции) / К. В. Сарканен, К. Х. Людвиг; пер. с англ.; под ред. В. М. Никитина. – М.: Лесная промышленность, 1975. – 632 с.

- 91 Сергеева, В. Н. Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии / В. Н. Сергеева. – Рига: Зинатне, 1972. – 500 с.
- 92 Тельшева, Г. М. Удобрения на основе лигнина / Г. М. Тельшева, Р. Е. Панкова. – Рига: Зинатне, 1978. – 64 с.
- 93 Терентьева, Э. П. Изменение структуры древесины осины в процессе получения целлюлозы органосольвентным способом / Э. П. Терентьева, Р. И. Зорина, С. В. Варварская, В. А. Диевский // Химия древесины. – 1990. – №3. – С. 41 – 44.
- 94 Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы. Т. I. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 1. Производство полуфабрикатов. – СПб.: ЛТА, 2002. – 425 с.: ил. – ISBN 5-230-10628-X.
- 95 Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы. Т. I. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. – СПб.: Политехника, 2003. – 633 с., ил. – ISBN 5-7325-0708-6.
- 96 Трушкин, А. В. Лигнин в хлопководстве / А. В. Трушкин. – Ташкент: Мехнат, 1986. – 80 с.
- 97 Фам, В. К. Натронная варка древесины сосны в системе изобутиловый спирт-вода: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05. 21. 03 / Фам Ван Коонг. – СПб, 1998. – 16 с.
- 98 Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д. Фенгел, Г. Вегенер; пер. с англ.; под ред. А. А. Леоновича – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 512 с. – ISBN 5-7120-0080-6.
- 99 Фиалков, Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю. Я. Фиалков. – Л.: Химия, 1990. – 240 с. – ISBN 5-7245-0226-7.
- 100 Фляте, Д. М. Бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов / Д. М. Фляте. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 133 с.
- 101 Фляте, Д. М. Технология бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 440 с. – ISBN 5-7120-0062-8.
- 102 Хакимов, Р. Х. Технология бумаги: учебное пособие / Р. Х. Хакимов, С. Г.

- Ермаков. – Пермь: Перм. гос. техн. ун-т., 2005. – 104 с.
- 103 Хакимова, Ф. Х. Обессмоливание лиственной сульфатной целлюлозы на стадии варки / Ф. Х. Хакимова, Р. Р. Хакимов, С. А. Шевелева, О. С. Серебряков // Инновации – основа развития целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности: матер. VI Всерос. отраслевой науч.-практ. конф. «Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности», 23-24 марта 2018 г. / Минобрнауки России, Урал. гос. лесотехн. ун-т, Перм. нац. исслед. политехн. ун-т. – Екатеринбург, 2018. – С. 66 – 73.
- 104 Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1: А – Дарзана / Ред. кол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1988. – Бутиловые спирты. – С. 336 – 337.
- 105 Химия древесины / В. Йенсен [и др.]; пер. с финского Р. В. Заводова; под ред. М. А. Иванова. – М.: Лесная промышленность, 1982. – 400 с.
- 106 Чиркин, Г. С. Окрашивающие вещества щелочных целлюлоз: дис. ... канд. техн. наук / Чиркин Г. С. – Л.: ЛТА, 1965. – 108 с.
- 107 Чиркин, Г. С. Об использовании восстановителей при щелочных варках древесины / Г. С. Чиркин, Д. В. Тищенко // Химия древесины: тез. докл. Советско-Финского симпозиума, 13 – 14 июня 1968 г. – Л.: ЛТА, 1968.
- 108 Чиркин, Г. С. Восстановительно-окислительные реакции при щелочных варках древесины / Г. С. Чиркин, Д. В. Тищенко // Журнал прикладной химии, 1962. – Т. 35, вып. 1. – С. 153 – 159.
- 109 Чиркин, Г. С. Изучение химического состава и свойств щелоков натронно-гидразинной варки. 1 Фракционирование щелока органическими растворителями / Г. С. Чиркин, О. М. Ярополова, М. Н. Чурикова // Химия древесины. – 1974. – №4. – С. 65 – 69.
- 110 Чиркин, Г. С. К вопросу об использовании восстановителей в процессе делигнификации древесины / Г. С. Чиркин, Л. А. Йона, М. В. Нечуятова // Химия и технология целлюлозы: межвуз. сб. научн. трудов. – 1978. – №5.

- С. 37 – 40.
- 111 Чиркин, Г. С. О влиянии восстановителей на процесс делигнификации в щелочной среде / Г. С. Чиркин // Химия древесины. – 1968. – №1. – С. 185.
- 112 Чиркин, Г. С. Окрашивающие вещества целлюлозы / Г. С. Чиркин, Д. В. Тищенко // Журнал прикладной химии. – 1966. – Т. 39, №2. – С. 432 – 438.
- 113 Чиркин, Г. С. Отбелка целлюлозы, полученной при щелочной варке с восстановителями / Г. С. Чиркин, М. В. Нечуятова // Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов: межвуз. сб. трудов. – 1978. – №4. – С. 66 – 70.
- 114 Чичибабин, А. Е. Основные начала органической химии. Т. 1 / А. Е. Чичибабин. – изд. 6-е; под ред. П. Г. Сергеева. – М.: Госхимиздат, 1954. – 796 с.
- 115 Чубинский, А. Н. Состояние лесного сектора РФ и направления его развития / А. Н. Чубинский, Д. Р. Тростинский // Леспромформ. – 2011. – №1 (75). – С. 16 – 18.
- 116 Чупров, Н. П. Березняки европейского севера России / Н. П. Чупров. – Архангельск: Фил. федер. гос. учреждения «С.-Петерб. науч.-исслед. ин-т лесного хоз-ва» (СевНИИЛХ), 2008. – 386 с.: ил. – ISBN 5-7536-0224-X.
- 117 Шарков, В. И. Химия гемицеллюлоз / В. И. Шарков, Н. И. Куйбина. – М.: Лесная промышленность, 1972. – 440 с.
- 118 Шорыгина, Н. Н. Современное состояние химии лигнина / Н. Н. Шорыгина // Химия древесины. – 1968. – Вып. 1. – С. 7 – 30.
- 119 Яковлева, Г. В. Фракционирование натронно-гидразинного лигнина из древесины осины / Г. В. Яковлева, Г. С. Чиркин // Химическая и механическая переработка древесины и древесинных отходов: межвуз. сб. трудов. – 1978. – №4. – С. 104 – 109.
- 120 Акпакпан, А. Е. Comparative study on the soda-ethanol and soda-butanol pulping of *Nyssa fruticans* petioles / А. Е. Акпакпан, В. О. Ogunsile, U. D. Akpabio, U. M. Eduok // International Journal Of Advanced Scientific And

- Technical Research. – 2012. – Vol. 1, N 2. – P. 313 – 324.
- 121 April, G. C. Delignification with aqueous-organic solvents: southern yellow pine / G. C. April, M. M. Kamal, J. A. Reddy, G. H. Bowers, S. M. Hansen // TAPPI. – 1979. – Vol. 62, N 5. – P. 83 – 85.
- 122 Aronovsky, S. I. The cooking process. IX. Pulping wood with alcohols and the other organic reagents / S. I. Aronovsky, R. A. Gortner // Industrial & Engineering Chemistry. – 1936. – Vol. 28, N 11. – P. 1270 – 1276.
- 123 Aziz, S. Organosolv pulping – a review / S. Aziz, K. Sarkanen // Tappi Journal. – 1989. – Vol. 72. – P. 169 – 175.
- 124 Bailey, A. J. Recovery of butanol in butanol pulping / A. J. Bailey // Industrial & Engineering Chemistry. – 1942. – Vol. 34, N 4. – P. – 483 – 485.
- 125 Bailey, A. J. The chemistry of lignin, II: the butanolysis of wood / A. J. Bailey // Paper Trade Journal. – 1940. – Vol. 110, N 2. – P. 29 – 32.
- 126 Biermann, C. J. Handbook of pulping and papermaking / C. J. Biermann. – 2nd ed. – San Diego: Academic Press; London: Academic Press Limited, 1996. – XVI, 754 p. – ISBN 13: 978-0-12-097362-0; ISBN 10: 0-12-097362-6.
- 127 Baumeister, M. *Äthanol-Wasser-Aufschluß* / M. Baumeister, E. Edel // Das Papier. – 1980. – 34, N 10A. – V. 9 – 18.
- 128 Brintzinger, H. Kaliumsulfatverfahren für Heerstellung von Zellstoff / H. Brintzinger // Kolloid – Zeitschrift. – 1941. – Bd. 95, H. 2. – S. 212.
- 129 Chandranupap, P. Pulping Of Vetiver Grass With NH<sub>4</sub>OH-KOH-AQ Mixtures / P. Chandranupap, P. Chandranupap // ASEAN Journal of Chemical Engineering. – 2011. – Vol. 11, N. 2. – P. 37 – 44.
- 130 Chiang, V. L. Ammonium sulfide organosolv pulping / V. L. Chiang, K. V. Sarkanen // Wood Science and Technology. – 1983. – Vol. 17, N 3. – P. 217 – 226.
- 131 Dahlmann, G. Pulping of spruce and pine with alcohol and alkali by the Organocell process / G. Dahlmann, M. C. Schroeter // Tappi Pulping Conference: proceedings. Book 2. – 1990. – P. 657 – 661.

- 132 Fardim, P. Chemical Pulping. Part 1. Fibre Chemistry and Technology / Edited by Pedro Fardim. – Porvoo: Paperi ja Puu; Bookwell Oy, 2011. – 750 p. – ISBN 978-952-5216-41-7.
- 133 Genco, J. M. Hemicellulose retention during kraft pulping / J. M. Genco, N. Busayasukul, H. K. Medhora, W. Robbins // Tappi Journal. – 1990. – Vol. 73, N. 4. – P. 223 – 233.
- 134 Ghose, T. K. Catalytic solvent delignification of agricultural residues: organic catalysts / T. K. Ghose, P.V. Pannir Selvam, P. Ghosh // Biotechnology and Bioengineering. – 1983. – Vol. 25, N 11. – P. 2577 – 2590.
- 135 Goring, D. A. I. The Size, Shape, and Origin of Lignin Macromolecules / D. A. I. Goring // Solution properties of natural polymers. Int. Symp. – Edinburg, 1967; London, 1968. – P. 115 – 134.
- 136 Grace, T. M. Can Kraft Mills be Potassium-based? / T. M. Grace // PIMA Magazine. – 1994. – Vol. 76, N. 6. – P. 82 – 83.
- 137 Greenwood, N. N. Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. – Second Ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. – XXII,1342 p. – ISBN 0-7506-3365-4.
- 138 Handbook of Pulp / Edited by Herbert Sixta. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co; KGaA, 2006. – XXXII, 1352 p. – ISBN: 3-527-30999-3.
- 139 Huang, G. Cleaner Production of Wheat Straw Pulp / G. Huang, Z. Chen, C. Zhang // The Chinese Journal of Process Engineering. – 2002. – Vol. 2, N. 6. – P. 547 – 552.
- 140 Huang, G. Environmentally friendly pulping of rice straw to eliminate black liquor discharge / G. Huang, X. Liang, Z. Chen, C. Li // TAPPI Journal, August 2010. – P. 7 – 12.
- 141 Huang, G. Environmentally friendly pulping process for rice straw to eliminate black liquor discharge / G. Huang, X. Liang, Z. Chen, C. Li // TAPPI Journal, June 2011. – P. 39 – 44.
- 142 Huang, G. Pulping of Wheat Straw with Caustic Potash-Ammonia Aqueous

- Solutions and Its Kinetics / G. Huang, C. Zhang, Z. Chen // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2006. – Vol. 14, N. 6. – P. 729 – 733.
- 143 Huang, G-L. Environmentally friendly bagasse pulping with  $\text{NH}_4\text{OH}$ – $\text{KOH}$ – $\text{AQ}$  / G-L. Huang, J. X. Shi, T. A. G. Langrish // Journal of Cleaner Production. – 2008. – Vol. 16, N. 12. – P. 1287 – 1293.
- 144 Jahan, S. Potassium hydroxide pulping of *Saccharum spontaneum* (kash) // S. Jahan, T. Akter, J. Nayeem, P. R. Samaddar, M. Moniruzzaman // Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes. – 2016. – Vol. 6, No. 1. P. 46 – 53.
- 145 Jiang, Q.-P. Cleaner Production of Wheat straw Pulp with Potash / Jiang Qi-pei, Zhang Xiao-yong, Mo Hai-tao, Li Zuo-hu // Chemical and Biochemical Engineering Quarterly. – 2006. – Vol. 20, N. 1. – P. 107 – 110.
- 146 Jiménez, L. Use of butanol-water mixtures for making wheat straw pulp / L. Jiménez, F. Maestre, I. Pérez // Wood Science and Technology. – 1999. – Vol. 33, N. 2. – P. 97 – 109.
- 147 L&W Fiber Tester [Electronic resource] / Lorentzen & Wettre group. – Mode access: [http://www.lorentzen-wettre.com/images/stories/LorentzenWettre/PDF\\_product\\_info/LW\\_Fiber\\_Tester\\_912.pdf](http://www.lorentzen-wettre.com/images/stories/LorentzenWettre/PDF_product_info/LW_Fiber_Tester_912.pdf) (дата обращения 15.02.2014)
- 148 Larocque, G. L. The influence of penetration in the alkaline delignification of wood / G. L. Larocque, O. Maass // Canadian Journal of Research. – 1937. – Vol. 15, sect. B, N. 3. – P. 89 – 97.
- 149 Laroque, G. L. The mechanism of the alkaline delignification of wood / G. L. Laroque, O. Maass // Canadian Journal of Research. – 1941. – Vol. 19, sec. B, N. 1. – P. 1 – 16.
- 150 Lusby, G. R. The delignification of wood by strong alkaline solutions / G. R. Lusby, O. Maass // Canadian Journal of Research. – 1937. – Vol. 15, sec. B, N. 12. – P. 536 – 544.
- 151 McGee, J. K. Chemicals from renewable resources: hemicellulose behavior dur-



- ing organosolv delignification of southern yellow pine / J. K. McGee, G. C. April // *Chemical Engineering Communications*. – 1982. – Vol. 19. – P. 49 – 56.
- 152 McMillen, J. M. The Cooking Process. XI. Butanol Cooking of Hardwoods and Softwoods / J. M. McMillen, R. A. Gortner, H. Schmitz, A. J. Bailey // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1938. – Vol. 30, N 12. – P. 1407 – 1409.
- 153 Nada, A. M. A. Bagasse pulping with butanol-water system / A. M. A. Nada, A. A. Ibrahim, Y. Fahmy, H. E. Abou-Yousef // *Research and Industry*. – 1995. – Vol. 40, N 9. – P. 224 – 230.
- 154 Ogunsile, B. O. Evaluation of the Pulp and Paper Potentials of a Nigerian Grown *Bambusa vulgaris*/ B. O. Ogunsile, C. F. Uwajeh // *World Applied Science Journal*. – 2009. – Vol. 6, N 4. – P. 536 – 541.
- 155 Pasquini, D. Sugar cane bagasse pulping using supercritical CO<sub>2</sub> associated with co-solvent 1-butanol/water / D. Pasquini, M. T. B. Pimenta, L. H. Ferreira, A. A. S. Curvelo // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2005. – Vol. 34. – P. 125 – 131.
- 156 Pat. 254694 Australia. Alkaline pulping with hydrazine / Gillaspie A. G. – цит. по РЖХим., 7С343П, 1967.
- 157 Pat. 3161562 USA. Pulping cellulose material with an alkaline cooking liquor containing hydrazine / Gillaspie A. G. – цит. по РЖХим., 7С337П, 1966.
- 158 Pazukhina, G. A. Delignification of spruce wood by peracetic acid – isobutyl alcohol – water system / G. A. Pazukhina, I. P. Shabanova // EWLP-2000 6-th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp “Advances in Lignocellulosics Chemistry Towards High Quality Processes and Products”, Bordeaux (France) September 3-6. 2000. – P. 511 – 513.
- 159 *Pulp and Paper Chemistry and Technology. Vol.1. Wood Chemistry and Wood Biotechnology* / Edited by M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson. – Berlin – Göttingen: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG; Hubert & Co. GmbH & Co. KG, 2009. – X, 310 p. – ISBN 978-3-11-021339-3.

- 160 Pulp and Paper Chemistry and Technology. Vol.2. Pulping Chemistry and Technology / Edited by M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson. – Berlin – Göttingen: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG; Hubert & Co. GmbH & Co. KG, 2009. – X, 471 p. – ISBN 978-3-11-021341-6.
- 161 Qiongqiong, L. Dioxygen in combination with hydrazine: A practical system for degradation of a broad spectrum of toxic organics in water / Qiongqiong L., Nengcheng L., Changhu C., Jiaxuan S., Yuxiao L., Jianwei T., Xinmiao L., Renhua L. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 192. – P. 1186 – 1191.
- 162 Rainey, T. J. A comparison between bagasse and water efficient alternatives using KOH/AQ pulping // T. J. Rainey, W. O. S. Doherty, S. A. Sharman // *Appita Journal*. – 2014. – Vol. 67, N. 2. – P. 128 – 132.
- 163 Rodríguez, A. Rice straw pulp obtained by various methods / A. Rodríguez, A. Moral, L. Serrano, J. Labidi, L. Jiménez // *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99, N. 8. – P. 2881 – 2886.
- 164 Schirmann, J.-P. Hydrazine [Electronic resource] / J.-P. Schirmann, P. Bourdauducq // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – John Wiley & Sons, Inc., 2005. – Mode access:  
[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a13\\_177/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a13_177/full)
- 165 Sun, Y. Clean production of corn stover pulp using KOH+NH<sub>4</sub>OH solution and its kinetics during delignification / Y. Sun, G. Yang, J.-P. Zhang, M.-S. Yao // *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. – 2012. – Vol. 18, N. 2. – P. 137 – 145.
- 166 Xiao, C. Black liquor from crop straw as a potassium source and soil amendment. Dissertation D. Ph. Washington State University. – 2005. XI, 162 p.
- 167 Xiao, C. Soil microbial activity, aggregation and nutrient responses to straw pulping liquor in corn cropping / C. Xiao, R. Stevens, M. Fauci, R. Bolton, M. Lewis, W. T. McKean, D. F. Bezdicek, W. L. Pan // *Biology and Fertility of Soils*. – 2007. – Vol. 43, N. 6. – P. 709 – 719.

- 168 Xiao, C. Soil Microbial Responses to Potassium-Based Black Liquor from Straw Pulping / C. Xiao, M. Fauci, D. F. Bezdicek, W. T. McKean, W. L. Pan // Soil Science Society of America Journal. – 2006. – Vol. 70, N 1. – P. 72 – 77.
- 169 Yang, W. Treatment of black liquor from the papermaking industry by acidification and reuse // Yang Wen-bo, Mu Huan-zhen, Huang Yan-chu // Journal of Environmental Sciences. – 2003. – Vol. 15, No. 5. – P. 697 – 700.