

На правах рукописи

Удальцов Валерий Александрович

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

05.21.03 Технология и оборудование
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Екатеринбург 2022

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

Научные
руководители

Пазухина Галина Александровна

доктор технических наук, профессор

Вураско Алеся Валерьевна,

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

Официальные
оппоненты

Казаков Яков Владимирович

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

Мидуков Николай Петрович

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

Ведущая
организация

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

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» www.usfeu.ru.

Автореферат разослан «____» _____ 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

Шишкина
Елена Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- теоретически и экспериментально обосновать выбор породы древе-

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

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

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

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

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

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

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

- апробировать отработанный варочный раствор в качестве органоминерального удобрения.

Научная новизна работы. Впервые изучен способ делигнификации древесины берёзы в варочной системе ГК-Г-ИС-В. Установлено, что конечная температура варки древесины берёзы в данной системе лимитируется температурой разложения гидразина на газообразные продукты и может быть понижена до 130 °С без ущерба для выхода целлюлозы и скорости делигнификации. Понижение конечной температуры варки до 125 °С (и особенно до 120 °С) резко замедляет делигнификацию, несмотря на увеличение концентрации КОН до 200 К₂О г/дм³. Установлено, что снижение конечной температуры варки не оказывает влияния на структурно-морфологические характеристики волокон, но влияет на их гибкость, пластичность и способность к размолу.

Теоретическая значимость работы состоит в получении закономерностей:

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

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

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

Практическая значимость работы заключается:

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

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

реагентов;

- в апробации отработанного варочного раствора в качестве органоминерального удобрения.

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

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

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

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

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

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

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

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

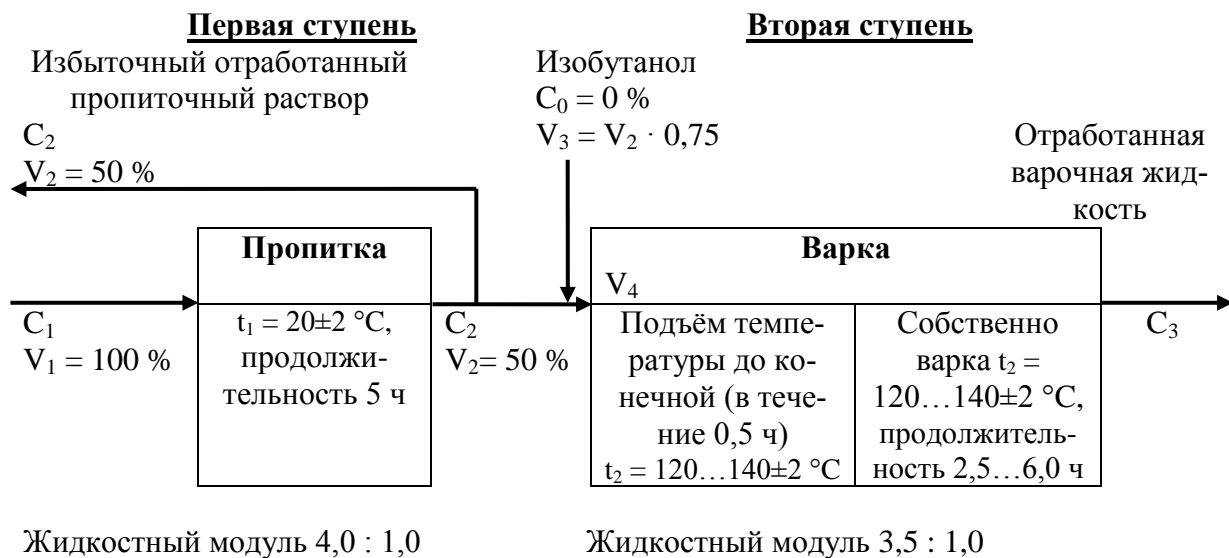


Рисунок 1. Схема двухступенчатой органосольвентной варки

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

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

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

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

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

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

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

Для исследования процесса пропитки с разной концентрацией раствора КОН в автоклавы ёмкостью $0,4 \text{ дм}^3$ помещали 30 г воздушно-сухой щепы и заливали 110 см^3 водного раствора КОН с концентрацией 80...200 г/дм³; расход гидразина на пропитку 20 % от массы а.с.д., продолжительность пропитки 5 ч, жидкостный модуль 4:1, температура пропитки $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Результаты изменения концентрации КОН в растворах после пропитки и после варки приведены на рисунке 2.

Исходный пропиточный раствор концентрацией, представленной на прямой 1 (рисунок 2), подавали на пропитку. По окончании пропитки проверяли его концентрацию (прямая 2). Далее этот раствор направляли на варку, и его концентрация после варки при заданной температуре представлена на соответствующих прямых 3, 4, 5, 6 и 7. Снижение концентрации КОН после пропитки (прямая 2) носит линейный характер и составляет 10...20 г/дм³ от исходной. С увеличением концентрации исходного раствора концентрация раствора после пропитки снижается в 2 раза. После варки зависимость изменения концентрации остаточного КОН также носит линейный характер. Чем выше температура варки, тем меньше концентрация остаточного КОН в водной части раствора после варки. Это обусловлено увеличением потребления КОН на химические

реакции в процессе варки.

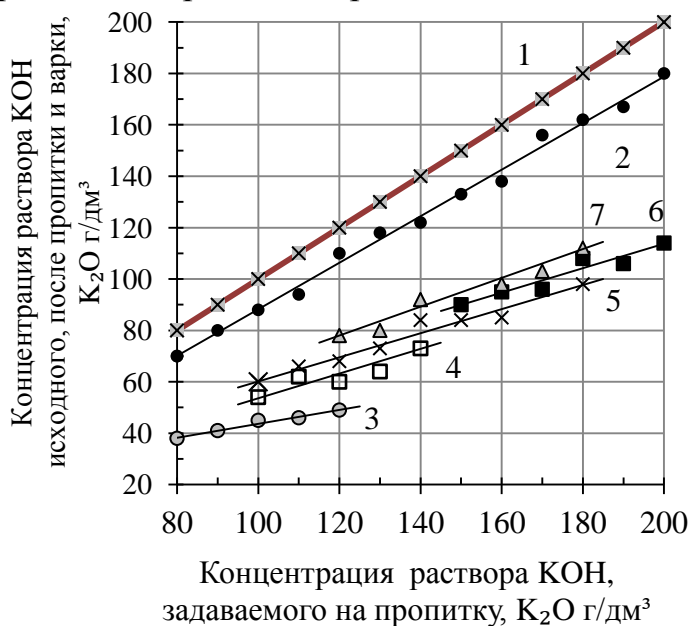
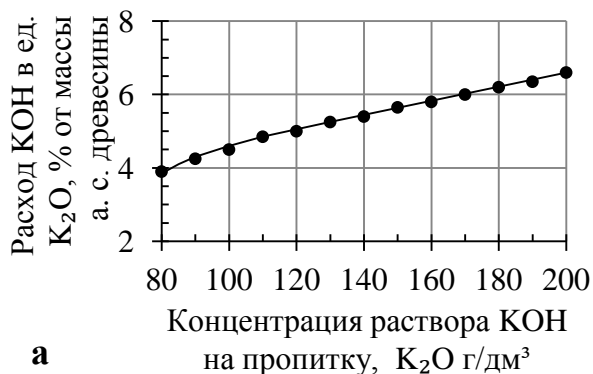


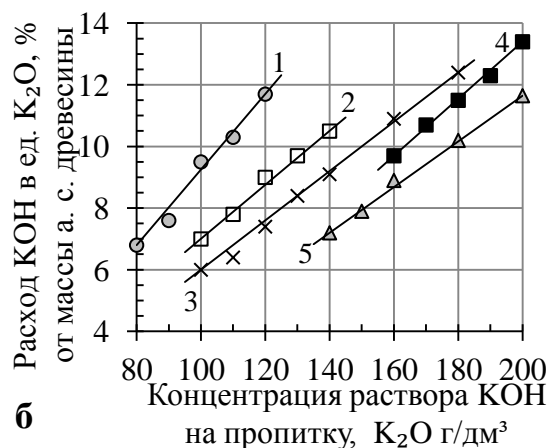
Рисунок 2. Зависимость концентрации раствора КОН исходного, после пропитки и варки от концентрации раствора КОН, задаваемого на пропитку:

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

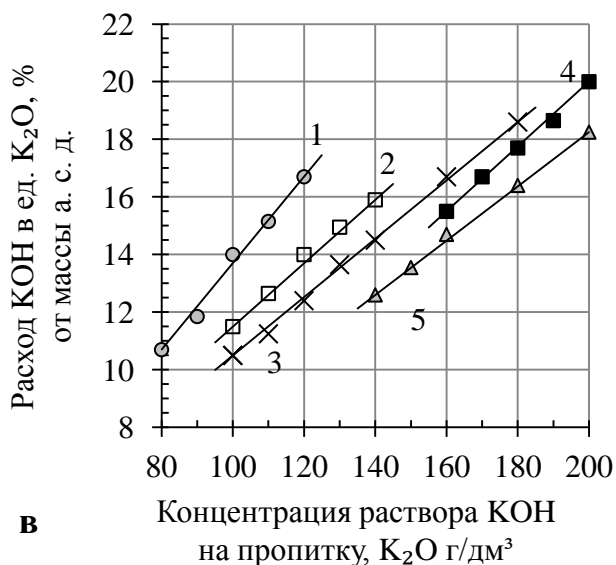
Для объяснения происходящих процессов определяли расход КОН и гидразина при пропитке, варке и суммарно (рисунок 3, а, б, в).



а



б



в

Рисунок 3. Расход КОН (в ед. K₂O) на химические реакции с компонентами древесины берёзы на стадии пропитки (а), стадии варки (б) и суммарно при пропитке и варке (в) в зависимости от концентрации КОН в пропиточном растворе и конечной температуры варки

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

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

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

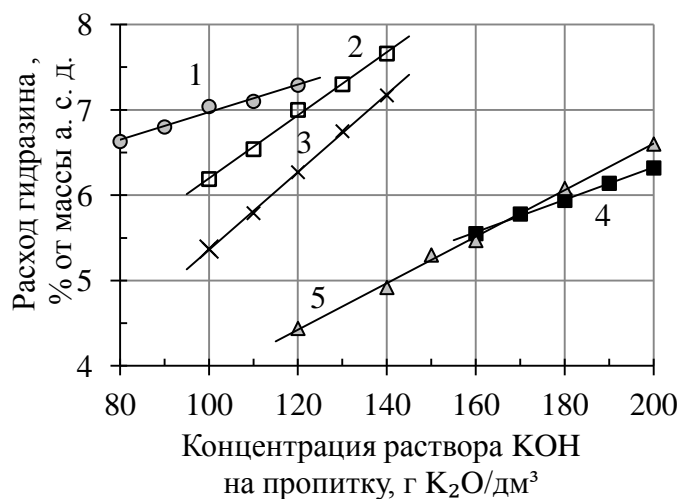


Рисунок 4. Суммарный расход гидразина на химические реакции при пропитке и варке при температуре:
1 – 140 °C; 2 – 135 °C;
3 – 130 °C; 4 – 125 °C;
5 – 120 °C

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

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

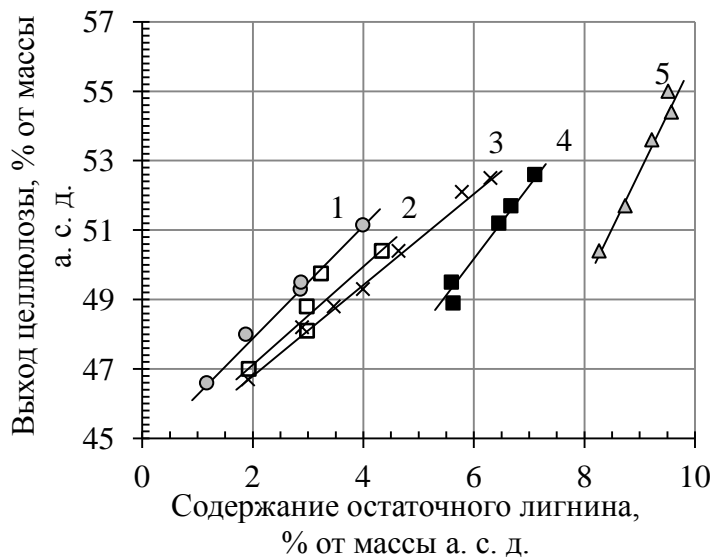


Рисунок 5. Зависимость выхода целлюлозы из древесины от содержания остаточного лигнина в целлюлозе

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

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

С учётом выявленных закономерностей для проведения дальнейших исследований выбираем варку 1) при температуре 130 °С и концентрации задаваемого на пропитку раствора 140 К₂О г/дм³ (нижний предел получения целлюлозы) и 2) при температуре 140 °С и концентрации 110 г К₂О/дм³ (верхний предел – возможность высокой скорости процесса при максимальной температуре) при расходе гидразина, задаваемого на пропитку, 20 % от массы а.с.д.

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

Из рисунка 6 видно, что основное количество компонентов древесины при пропитке переходит в раствор за первые 2,5 ч. При концентрации КОН 140 К₂О г/дм³ древесного вещества растворяется в 1,3 раза больше, чем при концентрации пропиточного раствора 110 К₂О г/дм³.

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

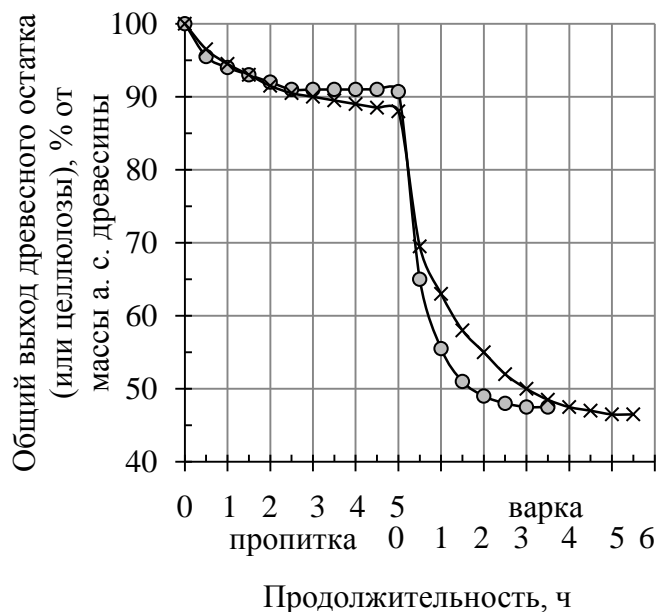


Рисунок 6. Изменение общего выхода древесного остатка (или целлюлозы) по этапам, в зависимости от концентрации, продолжительности процесса и температуры варки:

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

× — пропитка при концентрации КОН 140 г K_2O/dm^3 , варка при температуре 130 °С

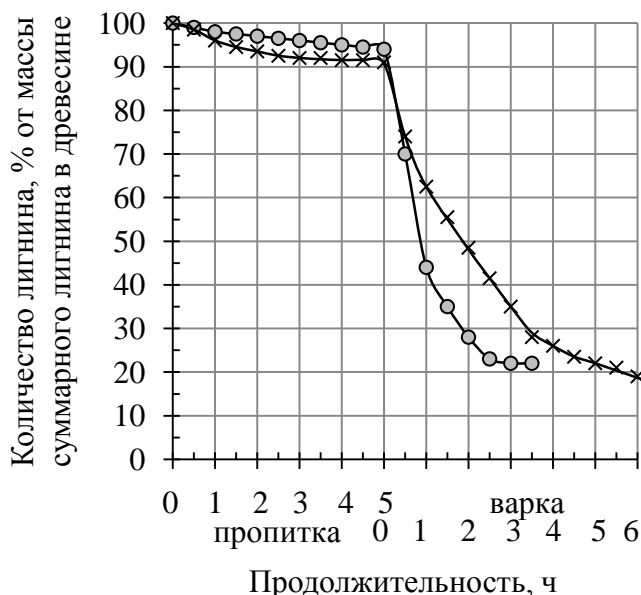


Рисунок 7. Количество суммарного лигнина, содержащегося в древесном остатке (целлюлозе) по стадиям пропитки и варки, в зависимости от концентрации, продолжительности процесса и температуры:

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

× — пропитка при концентрации КОН 140 г K_2O/dm^3 , варка при температуре 130 °С

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

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

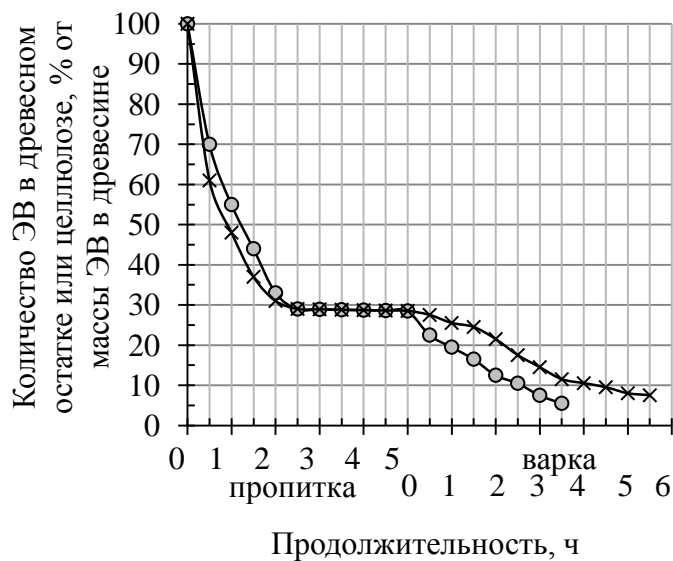


Рисунок 8. Количество ЭВ, содержащихся в древесном остатке (целлюлозе) по стадиям пропитки и варки, в зависимости от концентрации, продолжительности процесса и температуры. Экстрагент – ацетон:

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

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

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

Дана оценка количеству неизрасходованных реагентов в отработанных щелоках: концентрация КОН в диапазоне 70...74 (54...57) г/ dm^3 , N_2H_4 17...20 (19...23) г/ dm^3 , не израсходовано на химические реакции КОН около 14 % (11%), N_2H_4 около 3,5 % (4,2 %) в зависимости от условий варки соответственно для температуры 130 °C (140 °C).

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

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

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

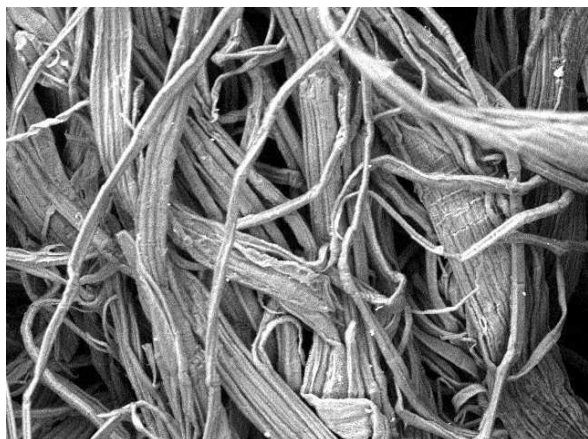


Рисунок 9.1 (×200)



Рисунок 9.2 (×200)

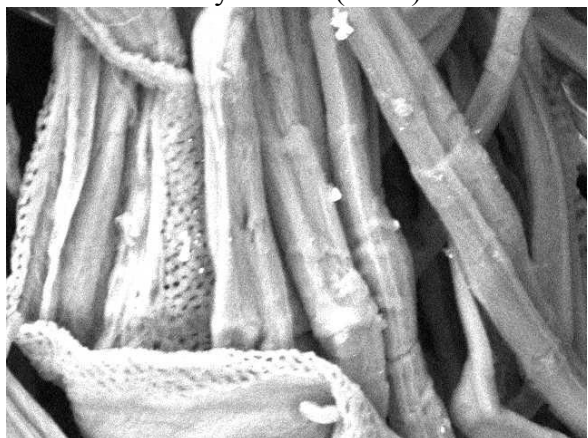


Рисунок 9.1 (×1000)

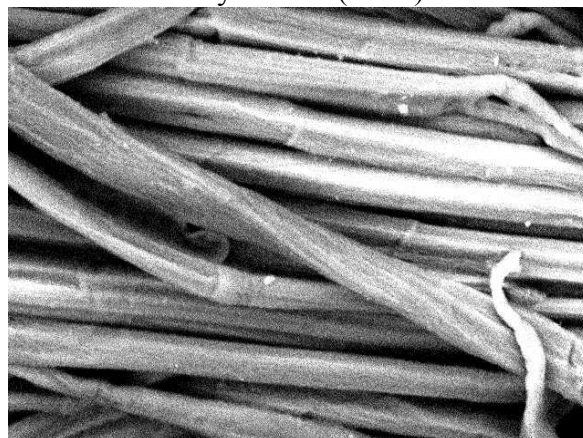


Рисунок 9.2 (×1000)

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

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

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

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

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

Для проведения первой серии варок приняты следующие условия пропитки: концентрация раствора гидроксида калия 140 г К₂О/дм³, жидкостный модуль 4:1, температура пропитки 20±2 °С, продолжительность пропитки 5 ч. Условия варки – жидкостный модуль 3,5:1,0, конечная температура 135±2 °С, продолжительность подъема температуры до конечной 0,5 ч и варка на конечной температуре 3,5 ч.

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

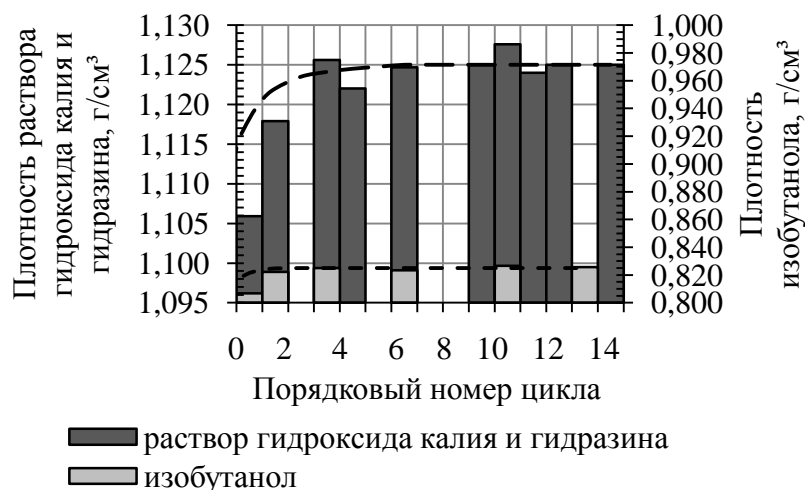


Рисунок 10. Гистограммы изменения плотности раствора гидроксида калия, гидразина (после пропитки) и плотности изобутанола (по завершении варки) в зависимости от номера варки в цикле

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

Таблица 2. Результаты варок в цикле из 13 варок

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

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

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

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

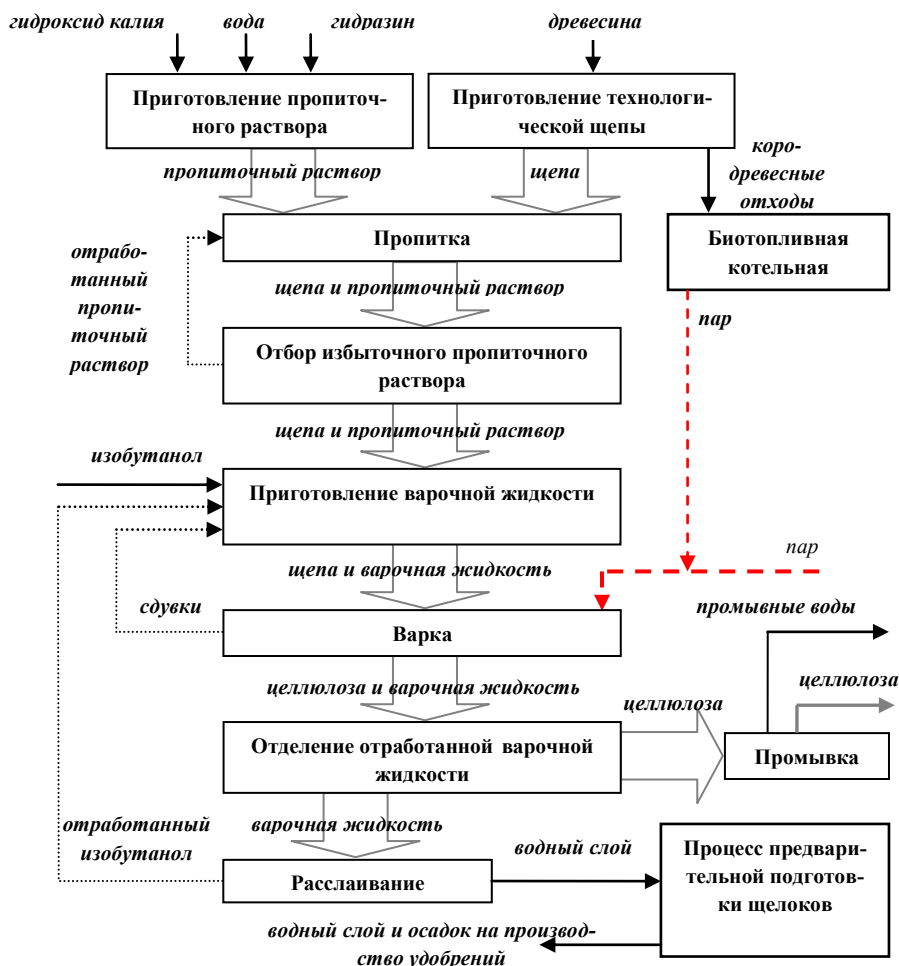


Рисунок 11. Принципиальная схема двухступенчатой варки целлюлозы в системе ГК-Г-ИС-В с замкнутым циклом

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

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

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

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

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Идания, рекомендованные ВАК Минобрнауки РФ:

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

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

Публикации, в прочих изданиях:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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