

На правах рукописи

Гусакова Мария Аркадьевна

**НАТРОННАЯ ВАРКА ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ В СИСТЕМЕ  
ИЗОБУТИЛОВЫЙ СПИРТ – ВОДА**

Специальность 05.21.03. – Технология и оборудование химической  
переработки биомассы дерева; химия древесины

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Архангельск

2001

Работа выполнена в Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии им. С.М. Кирова и в Институте экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск.

- Научные руководители - доктор технических наук, профессор  
ПАЗУХИНА Г.А.  
- доктор химических наук  
АФАНАСЬЕВ Н.И.
- Официальные оппоненты - доктор химических наук, профессор  
ДЕЙНЕКО И.П.  
- кандидат технических наук, доцент  
МИЛОВИДОВА Л.А.
- Ведущая организация - ОАО «Архангельский ЦБК»

Защита состоится «15» ноября 2001 г. в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного Совета Д 212.008.02 в Архангельском государственном техническом университете по адресу: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, ауд. 1360.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» октября 2001 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Скребец Т.Э.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Недостатки промышленных методов делигнификации древесины, связанные с сильной антропогенной нагрузкой на окружающую среду и низким выходом целлюлозы, привели к необходимости совершенствования традиционных и разработки новых способов варки целлюлозы. Наиболее перспективными являются органосольвентные способы делигнификации растительного сырья, в процессе которых исключаются выбросы вредных серосодержащих соединений в атмосферу, понижается токсичность стоков и увеличивается коэффициент полезного использования древесного сырья.

Применение для варки древесины гидроксида натрия в системе ограниченно смешивающихся между собой жидкостей позволяет увеличить скорость и избирательность процесса делигнификации, повысить выход и улучшить показатели качества целлюлозы по сравнению с натронным способом варки в водной среде, а также снизить расход и упростить систему регенерации варочных химикатов. Использование антрахинона для натронных варок древесины является наиболее перспективным путем совершенствования щелочных способов производства целлюлозы.

Принимая во внимание преимущества новой технологии натронной варки древесины, актуален не только выбор технологического решения по получению целлюлозы из лиственной древесины, в частности из древесины березы, с характеристикой ее бумагообразующих свойств, но и изучение трансформации макромолекулярной структуры лигнина в процессе делигнификации, что позволит развить представления о закономерностях протекания процесса делигнификации, а также дать оценку нового типа лигнина с целью прогнозирования его потребительских свойств.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является разработка технологического режима варки и изучение особенностей процесса делигнификации древесины березы натронным способом в системе изобутиловый спирт-вода с характеристикой свойств получаемой целлюлозы, отработанных варочных растворов и перешедшего в раствор лигнина.

В соответствии с этим в задачи исследования входило:

- разработка режима натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода;
- исследование особенностей натронной делигнификации древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода;

- характеристика бумагообразующих свойств получаемой целлюлозы;
- определение состава и свойств отработанных варочных растворов;
- изучение аналитического состава, молекулярно-массовых характеристик и гидродинамических параметров макромолекул лигнина, выделенного из варочной жидкости в процессе натронной делигнификации древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода;
- технико-экономическая оценка и экологическое обоснование разрабатываемого способа варки.

**Научная новизна.** Установлены основные закономерности процесса делигнификации древесины березы в системе гидроксид натрия - изобутиловый спирт - вода. Показано, что этот процесс проходит в три стадии, различающиеся по количеству и скорости перехода в раствор лигнина и пентозанов. Введение антрахинона в варочную систему ускоряет и углубляет делигнификацию, повышает ее избирательность, не изменяя характера процесса. Предложена гипотеза, объясняющая поведение пентозанов в условиях варки в присутствии антрахинона, основанная на способности глюкуроноксиласта стабилизироваться по отношению к реакции «peeling» за счет окисления концевых карбонильных групп до карбоксильных и одновременно повышать его растворимость в щелочной среде. На основе сложившихся представлений о явлениях набухания и контракции дана оценка воздействия изобутилового спирта на процессы, происходящие в клеточной стенке древесины, и их влиянии на бумагообразующие свойства получаемой целлюлозы. Обнаружено, что выделенный на ранней стадии варки препарат лигнина отличается низким содержанием лигнина (82,7%) и метоксильных групп (6,2%). Это позволило предположить присутствие в нем лигноуглеводных комплексов и возможность деметоксилирования лигнина в виду высокой концентрации гидроксида натрия в этот период варки. Показано, что изменение молекулярной массы, гидродинамических радиусов и степени разветвленности макромолекул лигнина имеет ступенчатый характер, с быстрым нарастанием вплоть до растворения 65% лигнина, с последующей стабилизацией этих параметров при растворении еще 20%. При извлечении последних 6% лигнина его макромолекулы приобретают наибольшую разветвленность, но уменьшаются в размерах, вследствие деструкции и совершенствования структуры в растворе. Доказано существование в препаратах лигнина на всех стадиях варки группы крупных частиц с размерами более 60 нм. Как предполагается, на ранних стадиях варки это лигноуглеводные комплексы, а на более поздних не исключается также образование ассоциатов из перешедших в раствор молекул лигнина. Установлено, что

органические вещества, содержащиеся в конечном щелоке, обладают поверхностно-активными свойствами.

**Практическая ценность.** Разработан технологический режим натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода, в том числе с введением антрахинона, обеспечивающий снижение конечной температуры (на 14<sup>0</sup>С), уменьшение расхода гидроксида натрия (на 15%), повышение выхода целлюлозы (до 3,5%) при сохранении высоких показателей механической прочности. Определены состав и свойства отработанной жидкости и выделенного из нее лигнина, предложены направления их дальнейшего использования. Показано, что производство целлюлозы из древесины березы натронным способом в системе изобутиловый спирт-вода экологически и экономически целесообразно.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на 2-м Всероссийском совещании "Лесохимия и органический синтез" (Сыктывкар, 1996 г.), на III Международной конференции "Поморье в Баренц-регионе" (Архангельск, 1997 г.), на Конференции молодых ученых и специалистов "Экология-98" (Архангельск, 1998 г.), на Международной конференции "Поморье в Баренц-регионе на рубеже веков: экология, экономика, культура" (Архангельск, 2000 г.), на Всероссийской конференции "Химия и технология растительных веществ", (Сыктывкар, 2000 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 работ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы и 35 рисунков, состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной частей, общих выводов. Список литературы содержит 144 наименования.

**Автор выносит на защиту:**

-технологический режим натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода;

-закономерности процесса натронной делигнификации древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода, в том числе в присутствии антрахинона;

-характеристику бумагообразующих свойств целлюлозы и физико-химических свойств отработанных варочных растворов после натронных варок древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода;

-закономерности изменения макромолекулярной структуры лигнина в варочной жидкости при натронной варке древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*В обзоре литературы* приведены сведения об особенностях анатомического строения, химического состава и физических свойств древесины березы. Рассмотрены органосольвентные способы получения целлюлозы и изменение макромолекулярной структуры и свойств лигнина в процессе делигнификации этими методами.

*В методической части* изложены методы анализа древесины, полуфабрикатов, варочных и отработанных растворов, методики проведения варок, метод выделения лигнина и методики его анализа.

*В первом разделе экспериментальной части* приведены результаты исследований по разработке режима натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода. Варки проводили в 2,5 л автоклаве с электрообогревом. После пропарки насыщенным водяным паром при температуре 100<sup>0</sup>С в течение 15 мин, щепу пропитывали раствором гидроксида натрия с концентрацией от 70 до 90 г/л (ед. Na<sub>2</sub>O) при гидромодуле 4:1, температуре 40<sup>0</sup>С и давлении 1 МПа (создавали азотом) в течение 15 мин. По окончании пропитки, отбирали весь стекающий раствор гидроксида натрия и в автоклав заливали изобутиловый спирт с учетом гидромодуля 3,6:1. Подъем температуры до 156<sup>0</sup>С осуществляли за 20 мин. Варку на этой температуре проводили до необходимой степени делигнификации. В результате проведенных исследований было установлено, что натронная варка древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода при расходе гидроксида натрия 15,4% Na<sub>2</sub>O к массе абс.сух.древесины и продолжительности 170 мин обеспечивает получение целлюлозы с выходом 50,5% при степени делигнификации 15,4 ед. Каппа. Введение антрахинона в варочную систему в количестве 0,1% к массе абс.сух.древесины ускоряет и углубляет процесс делигнификации березовой древесины.

Сравнительные исследования разработанного режима варки и натронной варки в водной среде (расход Na<sub>2</sub>O - 18,0% к массе абс.сух.древесины, гидромодуль - 4:1, подъем температуры до 170<sup>0</sup>С - 2 ч и варка на этой температуре до необходимой степени делигнификации) показали, что процесс натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода характеризуется более низкой температурой варки (на 14<sup>0</sup>С), меньшим расходом гидроксида натрия (на 15%), более высоким выходом целлюлозы (на 3,4%). Это объясняется положительным влиянием на процесс делигнификации предварительной пропитки древесины концентрированным раствором гидроксида

натрия и присутствием изобутилового спирта, который извлекает экстрактивные вещества и обеспечивает более развитую капиллярную структуру древесины, одновременно поддерживая высокую концентрацию гидроксида натрия в зоне реакции.

*Во втором разделе экспериментальной части* рассмотрены особенности процессов натронной делигнификации древесины березы в водной среде, в системе изобутиловый спирт- вода, в том числе в присутствии антрахинона. В результате проведенных исследований было установлено, что рассматриваемые процессы протекают в три стадии (см.рис.1). Начальная стадия – медленная делигнификация – соответствует растворению примерно 15% лигнина и 10-12% пентозанов; вторая стадия – быстрая делигнификация – характеризуется переходом в раствор основного количества лигнина (примерно 65%) и пентозанов (48%, 37%, и 32%, соответственно); и третья стадия сопровождается медленным растворением лигнина и пентозанов. Стадии различаются по продолжительности и скорости перехода в раствор лигнина и пентозанов.

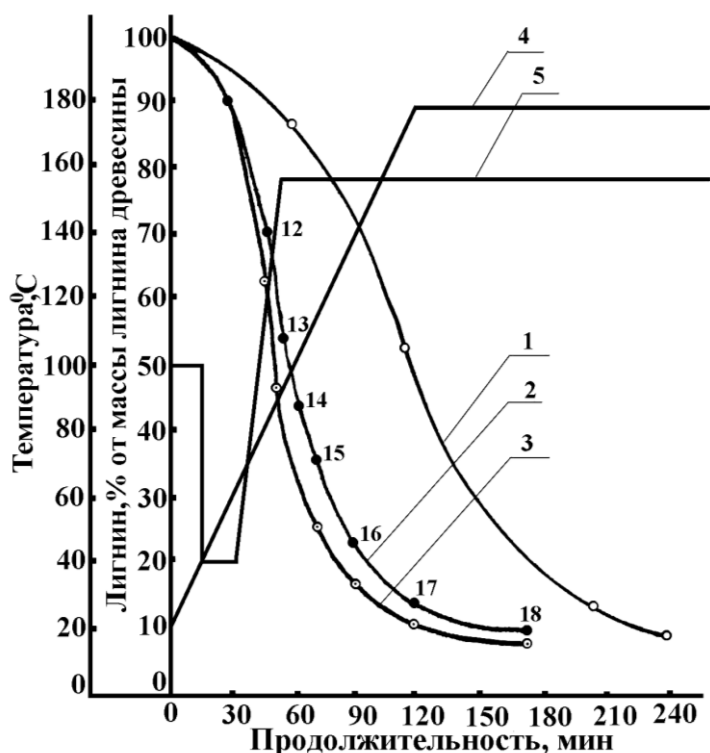


Рис.1. Изменение количества лигнина в древесном остатке в процессе натронной варки древесины березы в водной среде (1), в системе изобутиловый спирт-вода без введения антрахинона (2), с введением антрахинона (3); температурный режим варки в водной среде (4) и в системе изобутиловый спирт-вода (5); 12-18 – точки отбора проб варочных растворов и древесного остатка

Более высокая скорость растворения лигнина на первой и особенно на второй стадии делигнификации (в 3-3,5 раза выше), несмотря на пониженную температуру в условиях варки в системе изобутиловый спирт-вода по сравнению с натронной варкой в водной среде объясняется высокой концентрацией гидроксида натрия внутри щепы, вследствие ее предварительной пропитки и присутствия изобутилового спир-

та, который препятствует быстрой диффузии гидроксида натрия из щепы в окружающую ее жидкость.

Как показывает рис.2, самая низкая избирательность делигнификации имеет место в условиях натронной варки в водной среде. Большой выход технической целлюлозы в условиях варки в системе изобутиловый спирт-вода обеспечивается лучшей сохранностью пентозанов, так как скорость растворения лигнина оказывается примерно в 2 раза выше скорости растворения углеводов на второй и третьей стадии делигнификации. Введение антрахинона на варку в системе изобутиловый спирт-вода позволяет дополнительно увеличить выход целлюлозы на 1,2% (см.рис.2), ускорить и углубить процесс делигнификации (см.рис.1).

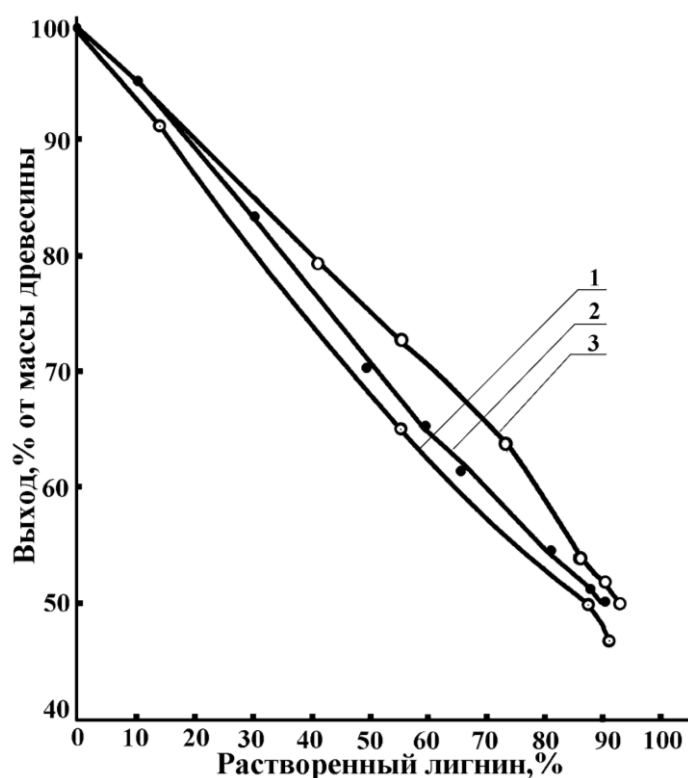


Рис.2. Выход древесного остатка в зависимости от количества растворенного лигнина при натронной варке древесины березы в водной среде (1), в системе изобутиловый спирт-вода без антрахинона (2), с антрахиноном (3)

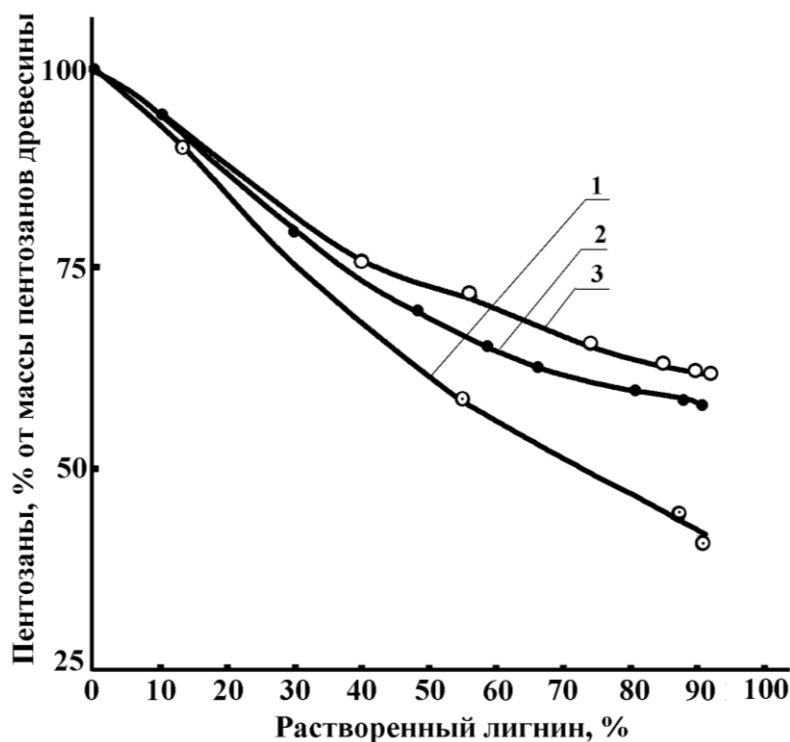
Как видно из рис.3, на начальных стадиях делигнификации процесс растворения пентозанов для натронных варок в водной среде и в системе изобутиловый спирт-вода протекает примерно с одинаковой скоростью. По мере углубления процесса делигнификации начинают проявляться различия. Для варки в водной среде характерно постоянное увеличение количества перешедших в раствор пентозанов, тогда как в системе изобутиловый спирт-вода, после растворения примерно 60% лигнина, переход пентозанов в раствор существенно замедляется.

Введение антрахинона в систему изобутиловый спирт-вода дополнительно снижает растворимость пентозанов за счет стабилизации их от реакции "peeling" вследствие окисления концевых карбонильных групп до карбоксильных.

Однако к концу варки в условиях распада древесины на волокна и развитой капиллярной системы оболочек волокон, присутствие карбоксильных



групп обеспечивает большую лиофильность и усиливает способность пентозанов растворяться целыми молекулами. Введение антрахинона в систему



изобутиловый спирт-вода способствует лучшей сохранности пентозанов в полуфабрикате.

Рис.3. Изменение содержания пентозанов в древесном остатке, в зависимости от количества растворенного лигнина в процессе натронной варки древесины березы в водной среде (1), в системе изобутиловый спирт-вода без антрахинона (2) и с антрахиноном (3)

*В третьем разделе экспериментальной части* изучены бумагообразующие свойства целлюлозы из древесины березы от различных модификаций натронной варки. Установлено, что полученные в процессе натронной варки в системе изобутиловый спирт-вода волокна целлюлозы по сравнению с волокнами обычной натронной целлюлозы, имеют большую среднюю длину (0,90 мм против 0,87мм), являются более тяжелыми (11183 против 12400 волокон в мг) и более грубыми (0,099 против 0,092 мг/м). Натронная целлюлоза из древесины березы, полученная варкой в системе изобутиловый спирт-вода, быстрее размалывается и имеет повышенные показатели разрывной длины и сопротивления продавливанию, но более низкое сопротивление излому по сравнению с натронной целлюлозой, полученной в водной среде (табл.1). Введение антрахинона в условиях варки в системе изобутиловый спирт-вода дополнительно облегчает размол полученной целлюлозы и повышает разрывную длину и сопротивление продавливанию.

*В четвертом разделе экспериментальной части* рассмотрены свойства отработанных варочных растворов от различных модификаций натронной варки древесины березы. В случае натронной делигнификации в системе изобутиловый спирт – вода отработанная варочная жидкость содержит спиртовой и водный слой. Установлено, что в процессе натронной варки древеси-

ны березы в этой системе 95% растворившихся органических соединений и практически все минеральные вещества находятся в водном слое. Более высокое соотношение между органическими и минеральными веществами в водном слое отработанной жидкости (80:20), чем для обычного натронного щелока (75:25), косвенно свидетельствует о его большей теплотворной способности.

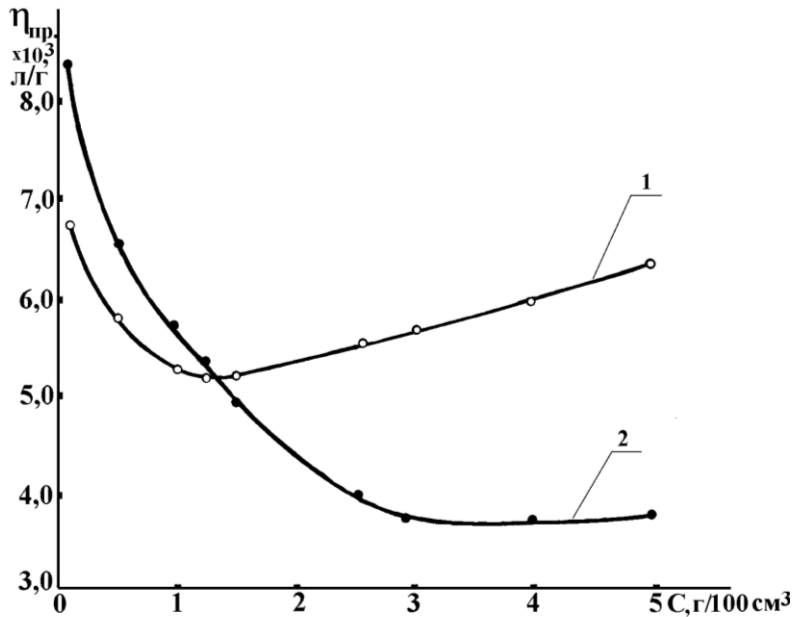
Таблица 1.

Показатели и свойства целлюлозы, полученной различными модификациями натронной варки

Вид варки	Натронная варка в водной среде	Натронная варка в системе изобутиловый спирт-вода	Натронная варка в системе изобутиловый спирт-вода-антрахинон
Показатель			
Выход целлюлозы, %	47,1	50,5	50,9
Содержание пентозанов, % от массы а.с. древесины	10,4	14,7	15,7
Продолжительность Размола, мин	40	34	28
Разрывная длина, м	8700	10000	11200
Сопротивление:			
-раздиранию, мН	550	540	530
-продавливанию, кПа	420	480	510
-излому, ч.дв.перегибов	970	760	770

Использование метода вискозиметрии для изучения растворов отработанных щелоков концентрацией  $1,0 - 5,0 \text{ г/100см}^3$  позволило охарактеризовать гидродинамические свойства лигнина. Исследования были проведены на отработанных растворах от варок с равным количеством растворенного лигнина. Как видно из рис.4, участок практически прямолинейного изменения приведенной вязкости для натронного щелока наблюдается при концентрациях выше  $3,0 \text{ г/100см}^3$ , для водного слоя отработанной жидкости после натронной варки в системе изобутиловый спирт-вода с  $1,5 \text{ г/100см}^3$ , и при этом имеет определенный угол наклона к оси абсцисс. Резкое повышение приведенной вязкости с увеличением разбавления раствора позволяет отнести перешедший в раствор в результате натронной варки в системе изобутиловый спирт-вода лигнин, к классу полиэлектролитов. Значение вязкости, экстраполированное на нулевую концентрацию, для натронного щелока составляет  $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ л/г}$ , для

растворов водного слоя отработанной жидкости от варки в системе изобутиловый спирт-вода составляет  $4,7 \cdot 10^{-3}$  л/г. Эти данные свидетельствуют о том, что макромолекулярная структура и молекулярно-массовое распределение



лигнина в щелоках различны. Результаты измерения гидродинамических радиусов макромолекул лигнина в отработанных щелоках подтверждают высказанное предположение.

Рис.4. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов щелоков от натронной варки древесины березы в системе

изобутиловый спирт-вода (1) и в водной среде (2)

Представленные на рис.5 изотермы поверхностного натяжения растворов водного слоя отработанной жидкости после натронной варки в системе изобутиловый спирт-вода и обычного натронного щелока показывают, что анализируемые образцы могут быть отнесены к поверхностно-активным веществам, так как наблюдается типичное для поверхностно-активных веществ снижение поверхностного натяжения воды с увеличением концентрации сухих веществ в водном растворе. Максимальная депрессия поверхностного натяжения натронного и натронно-изобутанольного щелоков составляет  $39,5 \cdot 10^{-3}$  и  $38,0 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, соответственно.

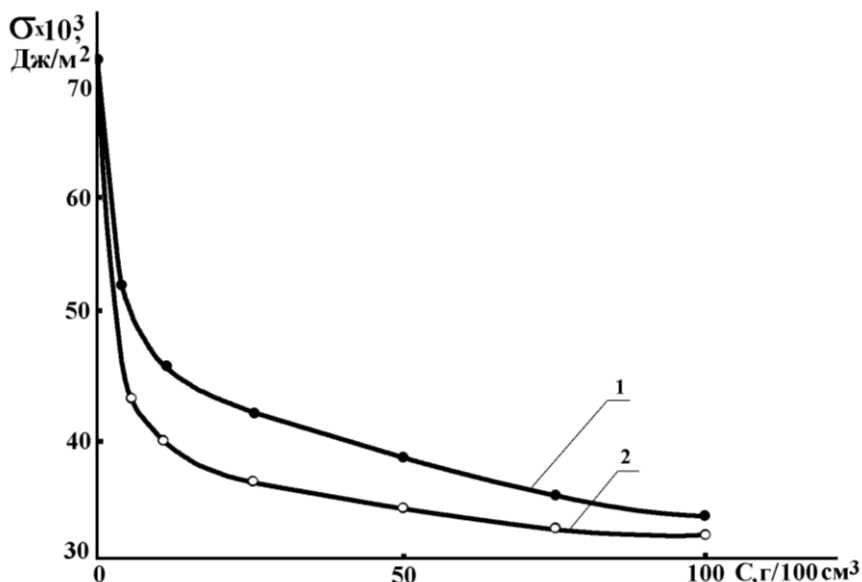


Рис.5. Концентрационные зависимости поверхностного натяжения растворов водного слоя отработанной жидкости после натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода (1) и ще-

лока от варки в водной среде (2)

Следовательно, можно использовать органическую часть щелоков в качестве поверхностно-активных добавок в различных процессах, регулирующих свойства гетерогенных систем.

*В пятом разделе экспериментальной части* изучено изменение аналитического состава, молекулярно-массового распределения и структуры переходящих в раствор макромолекул лигнина в процессе натронной делигнификации древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода. Исследования были проведены на образцах лигнина, выделенных из водного слоя отработанной жидкости с последовательных стадий натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода.

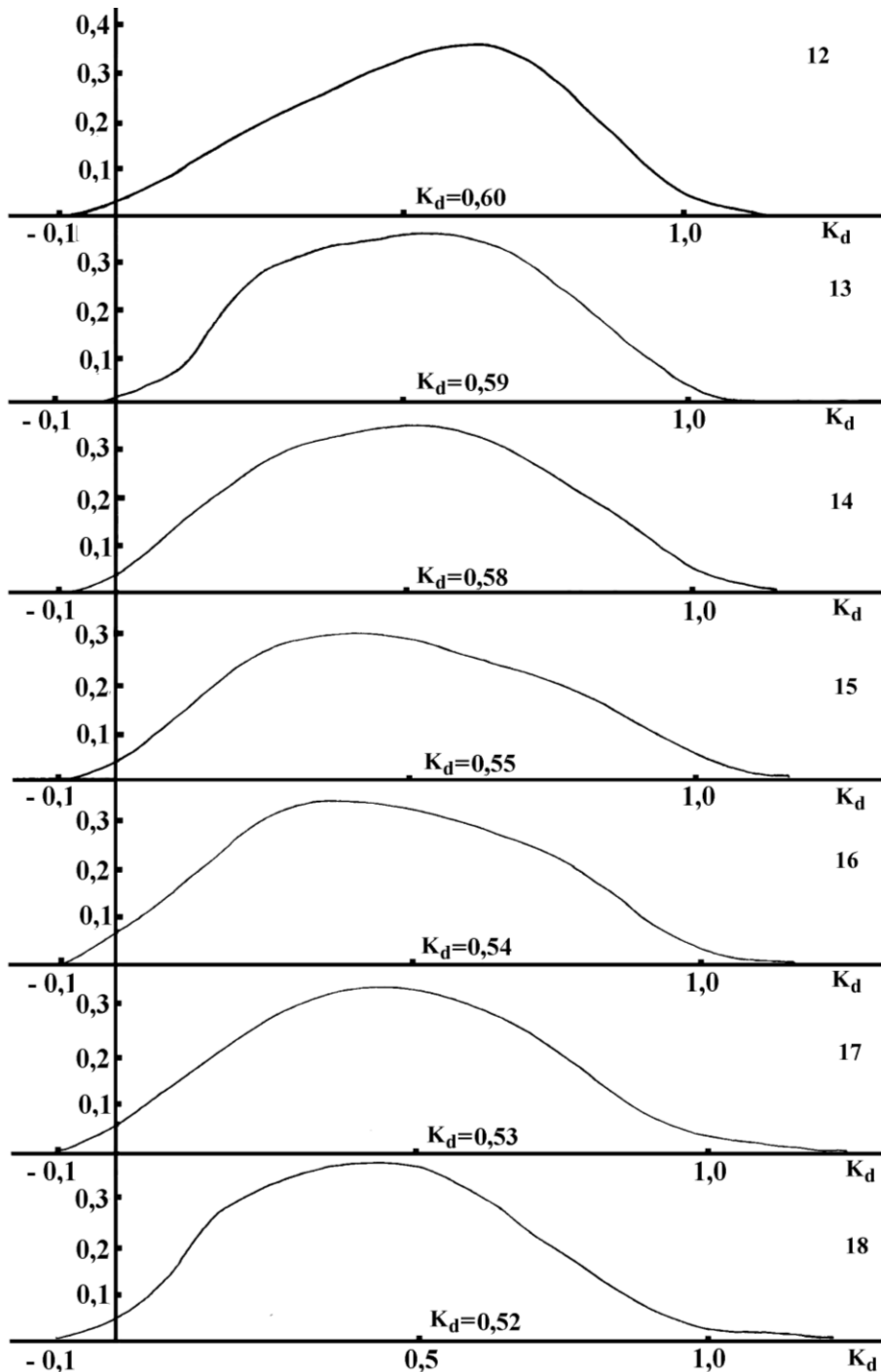
Как видно из табл. 2 (№ образца соответствует точке отбора на рис.1, кривая 2), содержание лигнина (суммарно лигнин Класона и кислоторастворимый лигнин) в препаратах изменяется от 82,7 до 95,7%. Низкое содержание лигнина, углерода и метоксильных групп в образце №12 (подъем температуры до 120<sup>0</sup>С) позволяет сделать предположение о переходе в раствор на ранних стадиях варки, наряду с лигнином, лигноуглеводных комплексов, а также о деметоксилировании лигнина в виду высокой концентрации гидроксида натрия в щеле в начале варки. Дальнейший переход лигнина в раствор сопровождается реакциями деметоксилирования и окисления.

Таблица 2.

## Характеристика препаратов лигнина

№ образца (соответствует № точки отбора проб на рис.1)	Общее содержание лигнина в выделенном образце, %	Элементный состав, %		Содержание ОСН <sub>3</sub> , %	Брутто-формула
		С	Н		
12	82,7	49,3	4,8	6,2	C <sub>9</sub> H <sub>9,6</sub> O <sub>6,1</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0,46</sub>
13	86,2	54,3	5,4	20,5	C <sub>9</sub> H <sub>7,8</sub> O <sub>4,3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1,54</sub>
14	85,9	57,9	5,5	19,5	C <sub>9</sub> H <sub>7,7</sub> O <sub>3,6</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1,35</sub>
15	91,5	57,6	5,5	18,1	C <sub>9</sub> H <sub>7,7</sub> O <sub>3,7</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1,24</sub>
16	93,4	58,6	5,5	16,0	C <sub>9</sub> H <sub>8,0</sub> O <sub>3,6</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1,16</sub>
17	95,7	53,9	5,7	15,4	C <sub>9</sub> H <sub>9,1</sub> O <sub>4,5</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1,11</sub>
18	88,8	53,1	5,2	14,9	C <sub>9</sub> H <sub>8,7</sub> O <sub>4,9</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1,10</sub>

Методом гель-проникающей хроматографии показано, что все препараты лигнина, выделенные с последовательных стадий натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода, являются полидисперсными (рис.6). По мере углубления варки в раствор переходят фракции лигнина со все возрастающей молекулярной массой и одновременно отмечается накопле-



ние низкомолекулярных фрагментов.

Рис.6. Гель-хроматограммы лигнинов, выделенных из водного слоя отработанной жидкости в процессе натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода

Определение гидродинамических радиусов макромолекул лигнина с последовательных стадий делигнификации методом лазерной корреляционной спектроскопии подтвер-

дило широкую полидисперсность образцов.

В отличие от хроматографических данных, на гистограммах распределения по гидродинамическим радиусам для всех препаратов лигнина хорошо фиксируется группа крупных частиц с радиусами выше 60 нм. Причиной по-

явления этой составляющей на ранних стадиях варки могут быть лигноуглеводные комплексы, а также и образование ассоциатов из перешедших в раствор молекул лигнина.

Вплоть до удаления 60% лигнина размеры радиусов его молекул изменяются от 0,8 нм до 3,5 нм. Дальнейшее углубление процесса делигнификации, до растворения 81% лигнина, приводит к появлению в растворе молекул лигнина с радиусом до 6,0 нм, что вероятнее всего связано с развитием капиллярно-пористой структуры древесины с момента начала распада древесного остатка на волокна. При удалении последующих 10% лигнина верхний предел значений гидродинамических радиусов его молекул возрастает до 8,0 нм. Характерной особенностью изучаемых образцов является отсутствие зависимости размеров частиц от концентрации лигнина в растворе.

Молекулярная масса лигнинов, выделенных из варочной жидкости с последовательных стадий натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода, измеренная методом неустановившегося равновесия на ультрацентрифуге, изменяется в пределах 4400-9000. Представленные на рис.7 зависимости изменения среднемассовой молекулярной массы и средних гидродинамических радиусов молекул лигнина от количества растворенного лигнина показывают, что в исследуемом процессе варки происходит трансформация макромолекулярной структуры лигнина. На кривых изменения можно выделить три участка. При удалении из древесины от 30 до 65% лигнина молекулярная масса лигнина возрастает с 4400 до 8600, а средние гидродинамические радиусы увеличиваются от 1,4 до 2,0 нм. Данный период характеризуется наибольшей скоростью растворения лигнина, а увеличение объема и величины пор и капилляров позволяет переходить в раствор все более крупным молекулам. Продолжение делигнификации с удалением лигнина от 65 до 85% незначительно изменяет измеряемые величины. Дальнейшее углубление варки вплоть до растворения 91% лигнина приводит к снижению значений молекулярной массы и средних гидродинамических радиусов макромолекул лигнина. Причиной этого явления, вероятнее всего, за счет частичной деструкции перешедших в раствор молекул лигнина.

Отношение средних гидродинамических радиусов к среднемассовой молекулярной массе характеризует изменение разветвленности перешедших в раствор макромолекул лигнина (рис.8). Размеры макромолекул с одной и той же молекулярной массой уменьшаются, по мере увеличения их разветвленности. Снижение приблизительно в 1,5 раза соотношения  $R_h/M_w$  по величине показывает, что в процессе натронной делигнификации древесины березы в си-

стеме изобутиловый спирт-вода происходит переход в раствор все более разветвленных молекул лигнина.

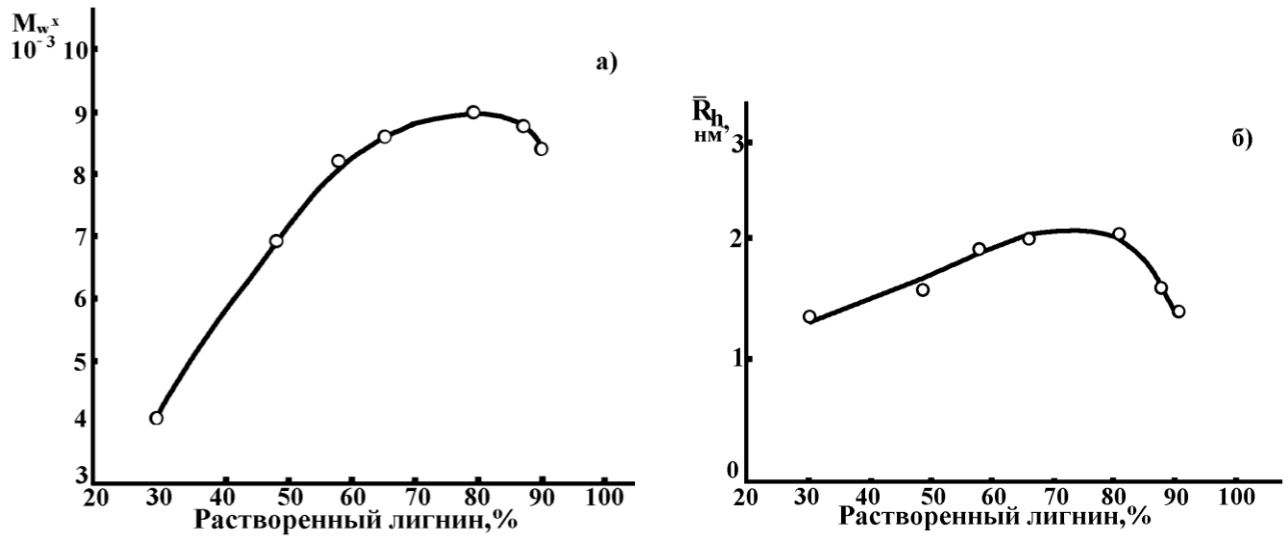


Рис.7. Изменение молекулярной массы  $M_w$  (а) и величины средних гидродинамических радиусов  $R_h$  (б) макромолекул лигнина, выделенного из водного слоя отработанной жидкости, в процессе натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода в зависимости от количества растворенного лигнина

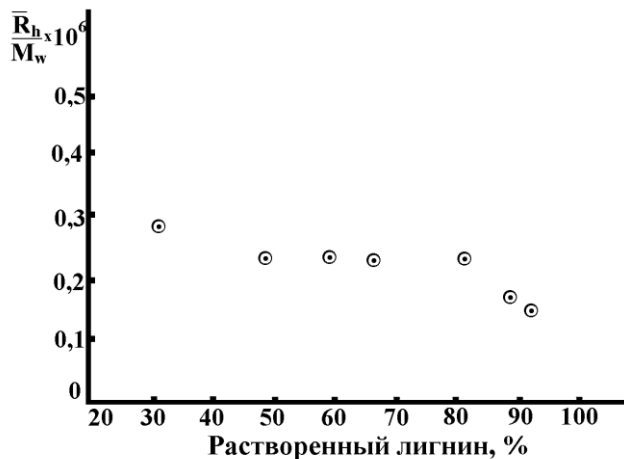


Рис.8. Изменение соотношения  $R_h/M_w$  макромолекул лигнина, выделенного из водного слоя отработанной жидкости, в процессе натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода в зависимости от количества растворенного лигнина

*В шестом разделе экспериментальной части* приведена технико-экономическая и экологическая оценка натронного способа получения целлюлозы из древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан экспериментально обоснованный режим натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода, обеспечивающий сни-

жение конечной температуры натронной варки (на 14<sup>0</sup>С), уменьшение расхода гидроксида натрия (на 15%), повышение выхода целлюлозы (до 3,5%) при сохранении высоких показателей механической прочности.

2. Натронная делигнификация древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода происходит в три стадии: медленная (начальная) – растворяется около 15% лигнина и 10% пентозанов; быстрая (основная) – удаляется примерно 65% лигнина и 25% пентозанов; замедленная (конечная), сопровождается переходом в раствор 10% лигнина и 3-5% пентозанов. Скорость растворения лигнина на основной стадии в 3 раза выше скорости растворения лигнина при натронной варке в водной среде и в 2 раза выше скорости растворения пентозанов. Введение антрахинона в варочную систему позволяет ускорить, углубить и повысить избирательность процесса делигнификации.

3. Предложена гипотеза, объясняющая поведение пентозанов в процессе натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода в присутствии антрахинона, основанная на способности глюкуроноксиласта стабилизироваться по отношению к реакции «reeling» за счет окисления концевых карбонильных групп до карбоксильных и одновременно повышать их лиофильность и, следовательно, растворимость в щелочной среде.

4. Натронная целлюлоза, полученная варкой древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода, по сравнению с обычной натронной целлюлозой имеет более грубые с большей длиной волокна, быстрее размалывается, и образует бумажный лист с повышенной разрывной длиной и сопротивлением продавливанию, но более низким сопротивлением излому. Введение антрахинона в варочную систему дополнительно облегчает размол полученной целлюлозы и повышает ее разрывную длину и сопротивление продавливанию. На основе сложившихся представлений о явлениях набухания и контракции дана оценка воздействия изобутилового спирта на процессы, происходящие в клеточной стенке древесины, и их влиянии на бумагообразующие свойства получаемой целлюлозы.

5. В процессе натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода 96% от растворившихся органических соединений (лигнин и углеводы) и практически все минеральных вещества присутствуют в водном слое. Более высокое соотношение между органическими и минеральными веществами в водном слое отработанной жидкости (80:20) по сравнению с обычным натронным щелоком (75:25), обеспечит ему большую теплотворную способность. Растворенные органические вещества относятся к классу по-



верхностно-активных веществ, т.к. снижают поверхностное натяжение воды на  $34,0 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

6. Определение аналитического состава препаратов лигнина, выделенных подкислением водного слоя, показало, что на ранней стадии варки (температура 120<sup>0</sup>С) препарат отличается низким содержанием лигнина (82,7%) и метоксильных групп (6,2%). Это косвенно указывает на наличие в нем лигноуглеводных комплексов и возможность деметоксилирования переходящего в раствор лигнина в виду высокой концентрации гидроксида натрия в щеле в начале варки. Дальнейший переход лигнина в раствор сопровождается реакциями деметоксилирования и окисления.

7. Содержание углерода в препаратах лигнина с последовательных стадий натронной варки древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода постепенно возрастает (с 49,3 до 58,6%), проходя через максимум при удалении около 80% лигнина. По содержанию углерода и метоксильных групп удаляемый на основной стадии делигнификации лигнин ближе всего оказывается к лигнину механического размола.

8. Методом гель-проникающей хроматографии, аналитического центрифугирования и лазерной корреляционной спектроскопии установлено, что изменение среднемолекулярной массы, средних гидродинамических радиусов и степени разветвленности макромолекул лигнина при натронной делигнификации древесины березы в системе изобутиловый спирт-вода имеет ступенчатый характер: при удалении от 30% до 65% лигнина наблюдается резкое увеличение этих показателей; при растворении от 66 до 85% лигнина значения молекулярных параметров поддерживаются на постоянном уровне; при удалении еще 6% лигнина макромолекулы приобретают наибольшую разветвленность, однако деструкция и возможное изменение структуры приводят к некоторому снижению их размеров.

9. На гистограммах распределения по гидродинамическим радиусам для всех выделенных препаратов лигнина и лигнина непосредственно находящегося в варочном растворе зафиксирована группа крупных частиц с размерами выше 60 нм. Причиной появления этой составляющей могут быть перешедшие в варочный раствор лигноуглеводные комплексы, а также образующиеся в нем ассоциаты макромолекул лигнина.

10. Техничко-экономическая и экологическая оценка натронной варки в системе изобутиловый спирт-вода показала, что производство целлюлозы из древесины березы этим методом экологически более безопасно и экономически более выгодно, чем производство сульфатным способом.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Гусакова М.А., Пазухина Г.А., Афанасьев Н.И. Исследование органосольвентного лигнина // Тез. докл. науч.-практ. конф "Лесохимия и органический синтез". – Сыктывкар, 1996. – С.112.

2. Гусакова М.А., Пазухина Г.А., Афанасьев Н.И. Делигнификация древесины березы в системе ограниченно смешивающихся между собой жидкостей // Тез. докл. III Международной конф. "Поморье в Баренц регионе", Архангельск, – 1997. – С.32.

3. Гусакова М.А., Афанасьев Н.И., Пазухина Г.А. Трансформация макромолекулярной структуры лигнина в процессе органосольвентной делигнификации // Тез. докл. конф. молодых ученых и специалистов "Экология -98", Архангельск, 1998. – С.25.

4. Гусакова М.А., Афанасьев Н.И., Пазухина Г.А. Физико-химические свойства отработанного варочного раствора органосольвентной делигнификации березовой древесины // Тез. докл. Всеросс. конф. "Химия и технология растительных веществ", Сыктывкар, 2000. - С.185.

5. Гусакова М.А., Пазухина Г.А., Афанасьев Н.И. Особенности процесса натронной делигнификации древесины березы в системе ограниченно смешивающихся между собой жидкостей // Материалы докл. Международной конф. "Поморье в Баренц-регионе на рубеже веков: экология, экономика, культура", Архангельск, 2000. - С.62-63.

6. Гусакова М.А., Афанасьев Н.И., Пазухина Г.А. Свойства отработанных варочных растворов от различных модификаций натронной варки // Север:экология. Сб. науч. труд. Изд. УрО РАН, Екатеринбург, 2000. - С.75-82.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с заверенными подписями присылать по адресу: 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Архангельский государственный технический университет. Ученый совет.