

---

УДК 541:[13+123]+542:[61+62]+630.86+676.16

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ  
В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА.  
3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОЛОКНИСТОГО  
ПОЛУФАБРИКАТА**

**А. Д. Ивахнов\*, К. Г. Боголицын, Т. Э. Скребец**

*Архангельский государственный технический университет,  
химико-технологический факультет, Архангельск, Россия*

ivahnov-tema@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.2009 г.

Оценено влияние давления на параметры процесса низкотемпературной окислительной делигнификации еловой древесины в среде сверхкритического диоксида углерода под действием пероксида водорода. Приведена характеристика химического состава получаемых целлюлозных полуфабрикатов.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** делигнификация, сверхкритические флюиды, целлюлоза, лигнин, пероксид водорода, окисление.

---

**ВВЕДЕНИЕ**

Перспективные направления в разработке экологически безопасных процессов получения целлюлозы в настоящее время связаны с использованием методов окислительной делигнификации [1]. Способ делигнификации древесины смесью пероксида водорода с уксусной (Milox процесс) или с муравьиной кислотой был успешно реализован в полупромышленных масштабах [2, 3]. Однако данные методы не выдержали конкуренции с реализующимися в промышленности сульфатным и сульфитным способами с экономической точки зрения.

Ранее нами была показана высокая эффективность окислительной делигнификации древесины ели под действием пероксида водорода в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>), не требующей применения каталитических систем [4 — 6]. Ввиду специфического воздействия делигнифицирующего агента на лигноуглеводный комплекс получаемая техническая целлюлоза отличается по своим химическим свойствам от волокнистых полуфабрикатов (ВПФ), вырабатываемых традиционными промышленными способами.

Технические целлюлозы в отличие от природной значительно изменены и содержат различные примеси, которые влияют на дальнейшие процессы химической переработки и качество получаемых продуктов, одним из которых является бумага. Основными примесями к собственно целлюлозе в ВПФ являются лигнин, гемицеллюлозы, уроновые кислоты и смолы. Содержание лигнина в ВПФ для химической переработки, как правило, составляет не более 1,5 %, а для производства бумаг и картона может варьироваться в пределах 0,5 ÷ 12,0 %. Смолистые вещества вызывают «смоляные затруднения» в бумажном производстве, но их содержание не нормировано. Процессы химической переработки не допускают

использования технических целлюлоз смолистостью выше 0,2 %. Содержание гемицеллюлоз в ВПФ, предназначенном для химической переработки, как правило, не должно превышать 2 ÷ 3 %; бумажное производство менее требовательно к этому показателю. Допустимое содержание урсонных кислот в ВПФ не должно превышать 0,6 ÷ 0,8 %. При производстве бумаги к полуфабрикатам наряду с требованиями по химическому составу предъявляются требования по показателям механической прочности.

Наиболее чистую и высококачественную целлюлозу, применяемую для химической переработки, получают из хлопкового линтера, кроме того, широко используется и древесная целлюлоза, главным образом сульфитная и предгидролизная сульфатная. Требования к качеству технических целлюлоз для химической переработки регламентируются государственными стандартами. Основные показатели целлюлоз для химической переработки в производстве вискозной нити приведены в таблице 1.

Наряду с установленными в ГОСТах показателями существуют и другие ограничения по использованию различных ВПФ для химической переработки. Основные компоненты ВПФ и их влияние на процессы переработки описаны ниже.

Гемицеллюлозы (полиозы) — это нецеллюлозные полисахариды, которые в отличие от целлюлозы растворимы в щелочах, но не растворимы ни в органических растворителях, ни в воде. Степень полимеризации (СП) гемицеллюлоз значительно меньше, чем у природной древесной целлюлозы (100 ÷ 200 и 5000 ÷ 10000 соответственно). Гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные полисахариды — это, как правило, в основном смешанные полисахариды (гетерополисахариды), которые условно в анализе древесины подразделяют на пентозаны и гексозаны. Пентозаны — полисахариды, макромолекулы которых состоят из ос-

Таблица 1

Показатели качества\* целлюлоз для химической переработки на вискозу

Показатель	Сульфитная ТУ 81-04-08-77 [7]		Сульфатная предгидролизная ГОСТ 24299-80 [8]	
	Марка 1	Марка 2	Горячего облагораживания	Холодного облагораживания
Содержание α-целлюлозы, %, не менее	93	92	92,0	
Растворимость в щелочах, %, не более S <sub>10</sub> S <sub>18</sub>	Не нормировано		6,1 3,6	3,6 2,2
Вязкость, мПа · с (СП)	24 ± 2,0	24 ± 2,5	20 ± 1,5 (850—1050)	19 ± 2 (670—1050)
Реакционная способность CS <sub>2</sub> /NaOH, %, не более	80/11		110/12	100/13
Набухание, %	450—600		530 ± 50	550—700
Белизна, %, не менее	91	90	87	

\* Пояснения в тексте Введения и Экспериментальной части.

татков звеньев пентоз. Пентозаны положительно влияют на процесс размола ВПФ в бумажном производстве. Высокое содержание пентозанов приводит к понижению механических показателей вискозной и ацетатной нити, а чересчур низкое затрудняет процессы мерсеризации (активирования) и фильтрования вискозы.

Молекулярная масса целлюлозы является одной из важнейших ее характеристик и определяет как области практического использования различных препаратов целлюлозы, так и физико-механические свойства получаемых из нее волокон и пленок. Влияние степени полимеризации на отдельные стадии технологического процесса получения искусственных волокон и пленок и их качество неоднозначно. Увеличение степени полимеризации целлюлозы благоприятно сказывается на механических свойствах искусственных вискозных волокон, в частности, на усталостной прочности. Однако при этом резко возрастает вязкость вискозы и затрудняется ее переработка (понижается фильтруемость). С увеличением степени полимеризации также понижается растворимость целлюлозы и ее производных. В зависимости от области применения целлюлозы ее СП варьируется в пределах от 600 до 1500. В литературе [9] также отмечается, что целлюлоза со степенью полимеризации свыше 1500 устойчива к укорочению волокон в процессе размола, а волокна целлюлозы со СП, составляющей около половины этого значения, легко укорачиваются в процессе подготовки целлюлозной массы в бумажном производстве.

При действии на целлюлозу растворов щелочей происходят как изменения химической структуры, так и физико-химические процессы. Последние приводят к интенсивному набуханию целлюлозы (увеличивается диаметр целлюлозного волокна и сокращается его длина) и к частичному растворению (неограниченное набухание).

Природная целлюлоза не растворяется в растворах щелочей. Большинство технических целлюлоз, по сравнению с природной, обладают повышенной способностью к набуханию и частичной растворимостью в растворах щелочи. Это обусловлено тем, что в процессах варки и отбелки у целлюлозы значительно понижается степень полимеризации и появляются новые карбонильные и карбоксильные группы. Кроме того, в древесных технических целлюлозах всегда содержатся остаточные нецеллюлозные примеси (гемицеллюлозы, лигнин, смолы и жиры), способные растворяться в щелочах. Способность целлюлозы к набуханию и растворению в растворах гидроксида натрия имеет важное техническое значение, особенно в вискозном производстве, включающем в технологической схеме стадию мерсеризации (обработка целлюлозы 18–19 % раствором гидроксида натрия при 18–20 °С), а также при получении простых эфиров целлюлозы. Альфа-целлюлоза — высокомолекулярная фракция технической целлюлозы (со степенью полимеризации выше 200), не растворимая в 17,5 % растворе NaOH. Следует отметить, что понятие  $\alpha$ -целлюлозы является чисто техническим. Оно характеризует степень деструкции технической целлюлозы и позволяет косвенно судить о пригодности целлюлозы для переработки. Ранее считалось, что чем выше содержание  $\alpha$ -целлюлозы, тем больше выход и лучше качество искусственных волокон и пленок. Однако в литературе имеются данные [10], показывающие, что целлюлоза с высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы не всегда обеспечивает улучшение динамических и статических свойств волокна. Кроме того, массовая доля  $\alpha$ -целлюлозы в исходной целлюлозе в пределах 95–97 % в значительной мере нивелируется после мерсеризации и предсозревания щелочной целлюлозы. В настоящее время в стандарты включен

также и показатель растворимости ВПФ в 10 и 18 % растворах NaOH ( $S_{10}$  и  $S_{18}$  соответственно). В 10 % растворе растворяются низкомолекулярные целлюлозы (СП менее 250), которые наиболее сильно влияют на ухудшение прочностных и эластичных свойств нитей. Данная фракция не растворяется в 18 % растворе, следовательно, она не удаляется при мерсеризации. Таким образом, чем меньше абсолютное значение этих показателей, а главное, чем меньше разность  $S_{10} - S_{18}$ , тем меньше низкомолекулярных фракций содержится в ВПФ и меньше их перейдет в волокно. Следует отметить, что остаточный лигнин, содержащийся в технической целлюлозе, также вносит вклад в данные показатели.

Для определения числа альдегидных групп в целлюлозе применяется метод медного числа. Медное число — это масса меди (в граммах), восстанавливаемой из состояния  $Cu^{2+}$  в  $Cu^{+1}$  100 г абсолютно сухой целлюлозы (а.с.ц.) в стандартных условиях. Метод используют не только для определения числа альдегидных групп, но и для качественной характеристики длины цепей и ее изменения в результате окислительной и гидролитической деструкции. Очищенная хлопковая целлюлоза имеет медное число не более 0,17, а древесные беленые целлюлозы — 2,0—3,0, а иногда и выше. Азотнокислая целлюлоза может иметь медное число до 8,0, что говорит не о высокой степени деструкции, а о значительной окисленности. В окисленных целлюлозах в реакцию вступают также альдегидные группы у второго, третьего и шестого атомов углерода деструктированного пиранозного кольца глюкозных остатков. Определение медного числа целлюлозы имеет ценность при серийных анализах, особенно при анализах образцов целлюлозы, подвергнутых сходным обработкам, с целью сравнения степени деструкции, а также для качественной характеристики целлюлозы.

Основные показатели химического состава и механической прочности основных целлюлоз, вырабатываемых из хвойных пород, для бумажного производства приведены в таблицах 2 [11, 12] и 3. В таблице 4 приведены направления использования ВПФ в бумажном производстве в зависимости от их технических показателей [12]. Соответствующие показатели и рекомендуемые области применения для сульфитной целлюлозы по ГОСТ 3914-89 [13] приведены в таблице 5.

Таблица 2

**Химический состав промышленных сульфатных ВПФ\***

№ п/п	Лигнин, %	Пентозаны, %	$\alpha$ -целлюлоза, %	Степень полимеризации
Жесткая сульфатная (крафт) целлюлоза				
1	6,07	11,7	90,6	950—1050
2	5,00	10,6	90,1	
3	5,20	11,1	90,0	
4	6,50	13,0	92,3	
Мягкая (белимая) сульфатная целлюлоза				
1	2,4	9,7	89,0	900—1000

\* Образцы жесткой целлюлозы выработаны для производства основы гофрокартона, а мягкая целлюлоза соответствует целлюлозе марки ХБ-1 для выработки бумаги.

**Окислительная делигнификация древесины в среде сверхкритического диоксида углерода.  
3. Химический состав волокнистого полуфабриката**

Таблица 3

**Основные технические показатели сульфатных ВПФ для производства бумаги по  
ГОСТ 9571-89**

Наименование показателя	Значение для марки						
	ХБ-0	ХБ-1	ХБ-2	ХБ-4	ХБ-5	ХБ-6	ХБ-7
1. Механическая прочность при размоле до 60 °ШР*: — разрывная длина, км, не менее — прочность на излом, число двойных перегибов, не менее	9,0 1300	7,8 1100	7,8 800	7,4 700	8,5 1000	8,7 1300	7,4 800
2. Белизна, %, не менее	90	88	86	87	82	80	81
3. Сорность, шт. соринок на 1 м <sup>2</sup> , для соринок площадью: — от 0,1 до 1,0 мм <sup>2</sup> — свыше 1,0 до 2,0 мм <sup>2</sup> — свыше 2,0 до 3,0 мм <sup>2</sup>	25 0 0	70 0 0	70 2 0	60 2 0	90 5 0	150 15 10	120 10 5
4. рН водной вытяжки	5,5 — 7,0						
5. Влажность, %, не более	20						

\* ° ШР — условные градусы Шоппер-Риглера используются для характеристики качества размола целлюлозного волокна.

Таблица 4

**Рекомендуемое назначение целлюлозы по ГОСТ 9571-89**

Марка целлюлозы	Назначение
ХБ-0	Для высших марок бумаги для печати, черчения, рисования и документных видов бумаги
ХБ-1	Для бумаги типа основ: диазобумаги, фотополупроводниковой, электрофотографической, синтетического шпона; для высших марок бумаги для обоев
ХБ-2	Для пергамента, массовых видов бумаг для печати, письма, черчения, рисования
ХБ-4	Для бумаги санитарно-бытового назначения
ХБ-5	Для тонких прочных видов бумаги различного назначения, кальки бумажной натуральной
ХБ-6	Для основы парафинированной бумаги
ХБ-7	Для различных видов упаковочной бумаги, бумаги для обоев, упаковочного картона

Целью данной работы явилось изучение влияния одного из основных факторов процесса делигнификации с использованием СК-СО<sub>2</sub> — давления — на химический состав и некоторые свойства пероксидной целлюлозы, характеризующие ее как сырье для химической переработки и бумажного производства.

Таблица 5

**Основные технические показатели и области применения сульфитных ВПФ для производства бумаги по ГОСТ 3914-89**

Наименование показателя	Норма для марки	
	Б-1*	Б-2**
1. Механическая прочность при размоле до 60 °ШР: — разрывная длина, км, не менее — прочность на излом, число двойных перегибов, не менее	6,5—7,5 300	7,5—9,0 700
2. Белизна, %, не менее	85	60
3. Массовая доля смол и жиров, %	0,6—1,0	1,0—1,5
4. Сорность, шт. соринок в условной массе 500 г в абсолютно сухом состоянии площадью от 0,1 до 1,0 мм <sup>2</sup>	50—120	700—1000
5. pH водной вытяжки	6,0—7,0	
6. Влажность, %, не более	10	

\* Назначение: для бумаги — основы для полиплена, обоев, санитарно-бытового и гигиенического назначения, для телетайпной и телеграфной ленты.

\*\* Назначение: для бумаги документной, писчей, цветной, обложечной, обложечной тетрадной, оберточной.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее предложенный нами режим низкотемпературной окислительной делигнификации древесины (НОДД) [4] представляет собой сочетание двух стадий: собственно окисления древесного вещества пероксидом водорода в СК-СО<sub>2</sub> и стадии щелочной обработки. В условиях оптимального режима обработки по расходу пероксида водорода и температуре [4] нами получены образцы волокнистого полуфабриката, выработанные при варьировании давления от 100 до 350 атм.

Определение таких параметров, как выход полуфабриката (выход ВПФ), содержание остаточного лигнина (ОЛГ), число Каппа (число Каппа — косвенная характеристика жесткости целлюлозы); расчетных величин: степени делигнификации (СД), степени удаления углеводов (СУУ), селективности процесса (Сл — расчетная величина, показывающая отношение выхода древесного остатка к его выходу в случае идеальной делигнификации, %) подробно описано в наших предыдущих работах [4, 5].

Определение нецеллюлозных углеводов — пентозанов проводили используя метод разложения хлороводородной кислотой с отгонкой фурфурола. Фурфурол определяли бромид-броматным полумикрометодом [14]. Содержание α-целлюлозы определяли по остатку, не растворимому в 17,5 % растворе гидроксида натрия. Растворимость в 10 и 18 % растворе гидроксида натрия определена по ГОСТ 9597-76. Набухание определяется по увеличению массы целлюлозы в 17,5 % растворе NaOH. Реакционная способность к вискозообразованию (PCB-NaOH) определена методом прямого растворения в водно-щелочном растворе [15]. (CS<sub>2</sub>/NaOH) — реакционная способность к вискозообразованию, определяемая потребностью в сероуглероде и гидроксиде натрия для приготовления фильтрующей вискозы (% мас.), рассчитана в данной работе исходя из величины (PCB-NaOH) [15]. Медное число (МЧ) определено по методу Фелинга (ГОСТ 6840-78) [15]. Содер-

жание глюкуроновых (уроновых, гексенуриновых) кислот определено с использованием полумикрометода Беркера [16]. Степень полимеризации определяли исходя из вязкости раствора ВПФ в кадоксене (кадмийэтилендиаминовом комплексе — традиционно применяемом растворителе целлюлозы).

Характеристика объекта исследования: породный состав — ель, фракционный состав — опилок с примесью спички, обессмоленный 96 % этанолом. Содержание лигнина —  $(29,2 \pm 0,1)$  %, сухость образца —  $(90,32 \pm 0,01)$  %, содержание целлюлозы, пентозанов и гексенуриновых кислот —  $(45,3 \pm 0,2)$  %,  $(10,5 \pm 0,5)$  % и  $(2,8 \pm 0,5)$  % соответственно. Содержание холоцеллюлозы (хц — углеводного комплекса древесины) 81,2 %, СП выделенной из холоцеллюлозы  $\alpha$ -целлюлозы составила 980 при выходе 55,42 % от абсолютно сухой холоцеллюлозы (а. с. хц). Содержание гемицеллюлоз составило 43,4 % от абсолютно сухой древесины (а. с. д.).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из анализа характеристик процесса низкотемпературной делигнификации еловой древесины под действием пероксида водорода в среде СК-СО<sub>2</sub> (таблица 6) можно видеть, что при получении волокнистого полуфабриката целлюлозы оптимальным является давление 200 атм. Использование более высокого давления приводит к ухудшению пропитки ввиду механической деформации древесины (закрытие пор клеточной стенки древесины — люменов — вследствие сжатия). Кроме того, при увеличении давления отмечается и некоторое снижение селективности процесса, что вероятно связано с уменьшением стабильности углеводного компонента лигноуглеводной матрицы. Получаемый в ходе обработки при 300 атм полуфабрикат по содержанию остаточного лигнина соответствует полуцеллюлозному полуфабрикату.

В процессе делигнификации наблюдается потеря трети углеводной биомассы, и в связи с этим проведено изучение форм нахождения сахаров и продуктов их окислительной деградации в отработанных щелоках. Результаты исследования представлены в таблице 7. Исходя из низкого содержания пентозанов в получаемых полуфабрикатах можно предположить, что в растворимое состояние переходят именно они.

На рис. 1 представлена корреляционная зависимость числа Каппа от содержания остаточного лигнина. С удовлетворительной точностью (коэффициент парной корреляции 0,998) наблюдается четкая корреляция данных параметров для образцов, полученных способом НОДД в СК-СО<sub>2</sub>. Как и указывалось ранее [4],

Таблица 6

Характеристика процесса НОДД

Параметр	Давление, атм					
	100	150	200	250	300	350
Выход ВПФ, %	50,5±0,5	52,3±0,5	54±1	55,8±0,6	54,5±0,8	59,8±0,8
ОЛГ, %	8,5±0,5	7,4±0,4	6,9±0,7	11,5±0,9	19,5±0,3	15,3±0,6
СД, %	85,2	86,8	87,3	78,1	63,7	69
СУУ, %	34,7	31,5	28,8	30,2	37,9	28,4
Сл, %	67,2	70,1	72,7	72,3	67	74,9

Таблица 7

Характеристика волокнистых полуфабрикатов\*

Показатель	Давление, атм					
	100	150	200	250	300	350
ОЛГ, %	8,5±0,5	7,4±0,4	6,9±0,7	11,5±0,9	19,5±0,3	15,3±0,6
Число Каппа	47,2±0,8	42,0±0,9	38,3±0,8	67,5±0,7	109±0,8	86±1
Пентозаны	0,6±0,1	1,4±0,2	2,9±0,1	4,5±0,1	7,2±0,1	9,8±0,3
α-целлюлоза	80±2	85±2	88±1	83±2	д.о.	д.о.
Уроновые кислоты, %	н.о.	0,22±0,09	0,46±0,1	0,48±0,09	1,17±0,08	1,24±0,1
СП	640	780	800	760	н.р. в кадоксене	н.р. в кадоксене
МЧ, г	4,6	4,2	3,5	3,9	д.о.	д.о.
рН водной вытяжки	6,8	6,9	6,4	6,5	6,8	7,0
РСВ-NaOH, %	40,0	42,4	45,3	30,2		
CS <sub>2</sub> /NaOH	85/11	85/11	80/11	110/12	д.о.	д.о.
Растворимость в NaOH, %						
S <sub>10</sub>	3,6	3,2	3,4	д.о.	д.о.	д.о.
S <sub>18</sub>	7,8	7,5	6,3	д.о.	д.о.	д.о.
Сорность, шт. соринок на 1 м <sup>2</sup> , для соринок площадью:						
— от 0,1 до 1,0 мм <sup>2</sup>	4	3	4	8	20	10
— свыше 1,0 мм <sup>2</sup>	0	0	0	3	15	8

\* д.о. — данные отсутствуют; н.р. — препарат не растворим; н.о. — не определяется.

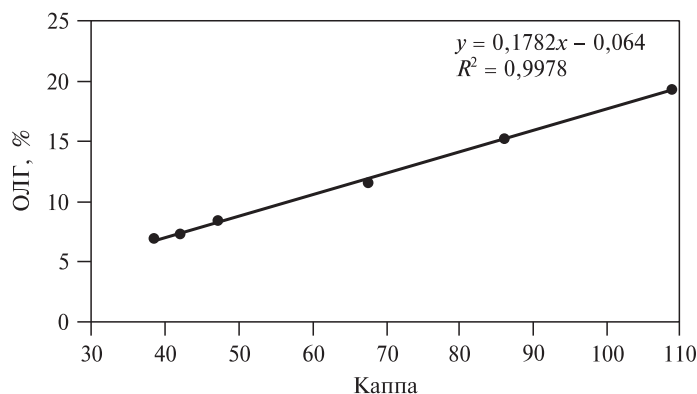


Рис. 1. Корреляционная зависимость числа Каппа от содержания остаточного лигнина в ВПФ, полученных способом НОДД в среде СК-СО<sub>2</sub>



эмпирическое отношение ОЛГ/Каппа для полученных полуфабрикатов составило 0,18 и оказалось близко по величине к подобному параметру для технической сульфатной небеленой целлюлозы, равному 0,17.

Полуфабрикат, получаемый в условиях оптимального режима обработки, характеризуется наибольшим содержанием  $\alpha$ -целлюлозы, что говорит о наименьшей деструкции целлюлозной составляющей лигноцеллюлозного комплекса; для образцов, получаемых при 300 и 350 атм, определение данного параметра не имело смысла ввиду высокого содержания остаточного лигнина. По содержанию  $\alpha$ -целлюлозы полуфабрикат, выработанный при 200 атм, соответствует мягкой сульфатной целлюлозе и приближается к жесткой. Однако для химической переработки данные полуфабрикаты использованы быть не могут как ввиду высокого содержания остаточного лигнина, так и из-за недостаточного содержания  $\alpha$ -целлюлозы. Растворимость целлюлоз в 10 и 18 % растворах гидроксида натрия имеет тенденцию, обратную установленной в ГОСТах. Повышенная растворимость ВПФ в 18 % щелочи, по сравнению с растворимостью в 10 % щелочи, вызвана повышенной растворимостью остаточного лигнина в крепких растворах щелочей. Однако по величине реакционной способности в отношении вискозообразования полуфабрикат с минимальным содержанием остаточного лигнина удовлетворяет требованиям, предъявляемым как к сульфитной, так и к сульфатной предгидролизной целлюлозе для вискозного производства. Изменение содержания гексенуроновых кислот в волокнистых полуфабрикатах имеет ту же тенденцию, что и для пентозанов. Данная закономерность может быть объяснена невысокой стабильностью данных полисахаридов в условиях окислительной делигнификации в противоположность классическому сульфатному способу варки. Увеличение содержания уроновых кислот при увеличении давления связано с повышением расхода активного делигнифицирующего агента на окисление лигнина и пентозанов. При низких давлениях (100 и 150 атм), когда лигнин еще не пластифицирован в достаточной степени, наиболее активно окисляются именно пентозаны и уроновые кислоты, сосредоточенные преимущественно на поверхности целлюлозных волокон.

Получаемые в ходе делигнификации полуфабрикаты характеризуются высокими значениями медного числа, что указывает на их высокую степень окисленности. Фактически целлюлоза обогащена альдегидными группами, что не характерно для природной целлюлозы. МЧ для неразрушенной хлопковой целлюлозы находятся на уровне 0,05—0,10, для сульфатной предгидролизной кордной данный параметр составляет уже около 2 г/100 г а.с.ц. Из представленных данных видно, что целлюлоза, полученная методом НОДД в среде СК-СО<sub>2</sub>, более окислена, чем высокопрочная сульфатная. Однако целлюлозы, получаемые азотнокислым методом, имеют, как правило, еще более высокие значения МЧ — на уровне 9. Для препаратов с высоким содержанием лигнина данный параметр достоверно определить не удастся.

Как и по величине медного числа, так и по значению степени полимеризации давление 200 атм соответствует условиям получения наименее деструктированной целлюлозы. Степень полимеризации ВПФ целлюлозы снизилась всего на 180 единиц по сравнению с  $\alpha$ -целлюлозой, выделенной из малоразрушенной холоцеллюлозы. СП получаемых целлюлозных полуфабрикатов соответствует СП целлюлоз, вырабатываемых из опилок сульфатным способом. Высокое содержание остаточного лигнина в полуфабрикатах, полученных при 300 и 350 атм, препятствует их растворению в кадоксене и, следовательно, определение СП для них данным методом невозможно. Выработанные полуфабрикаты характеризуются достаточно низкой сорностью.

С целью снижения содержания остаточного лигнина нами была проведена отбелка селективным делигнифицирующим агентом (озон) по схеме отбелки без хлорирования с последующей холодной щелочной экстракцией. Отбелке был подвергнут препарат целлюлозы, полученный при давлении 200 атм. Режим отбелки включал часовую обработку целлюлозной массы с концентрацией волокон на 40 % (рН 2,2—2,6) в водной среде в колонке для озонирования. Расход озона составлял 0,56 мг/с. Массу, промытую после отбелки, обрабатывали 2 % раствором гидроксида натрия при гидромодуле 10.

В результате отбелки получен полуфабрикат с выходом 92 % от небеленой целлюлозы и содержанием остаточного лигнина 0,09 % при значении числа Каппа 0,5. Полуфабрикат содержал 93 %  $\alpha$ -целлюлозы и 0,5 % пентозанов и по данным показателям соответствовал целлюлозе 1 марки для химической переработки на вискозу. Незначительное увеличение медного числа с 3,5 до 3,7 говорит о высокой селективности процесса отбелки. Уроновые кислоты, снижающие качество готовой вискозы и волокна, в препарате после отбелки не обнаружены. Степень полимеризации целлюлозы в ходе отбелки не снизилась и осталась на уровне 800. Растворимость в 10 % и 18 % растворах гидроксида натрия составила 5,2 % и 3,0 % соответственно при разности растворимостей 2,2 %. По данному параметру полученный полуфабрикат полностью удовлетворяет предъявляемым требованиям к сульфатной целлюлозе для химической переработки холодного облагораживания, а для сульфитных целлюлоз данный параметр не нормирован. Существенно возросла и реакционная способность целлюлозы к вискозообразованию ( $CS_2/NaOH$ ) — от 80/11 (таблица 7) до 70/10, что, безусловно, позволит сократить расход химикатов при приготовлении вискозного раствора. Высокая белизна продукта (94—96 %) также удовлетворяет требованиям ГОСТ 24299-80.

Исходя из рассмотрения показателей механической прочности (разрывная длина 6,0 км; число двойных перегибов при испытании прочности на излом — 950 циклов) полуфабрикат, выработанный при 200 атм, можно отнести к маркам ХБ-4, ХБ-7, Б-1 и в некоторой степени к ХБ-2 [17]. Получаемую целлюлозу возможно использовать для производства бумаг санитарно-бытового назначения, упаковочных бумаг и пергамента.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из оценки влияния давления на окислительную делигнификацию древесины, необходимо отметить, что наблюдается оптимум по химическому составу ВПФ при давлении 200 атм. Увеличение давления приводит к резкому ухудшению процесса делигнификации древесины ввиду чрезмерного механического уплотнения материала, давление ниже 200 атм недостаточно для его эффективной пропитки. Волокнистый полуфабрикат, получаемый в ходе низкотемпературной окислительной делигнификации еловой древесины под действием пероксида водорода в среде СК-СО<sub>2</sub>, соответствует по своему химическому составу (для оптимальных условий делигнификации) жесткой сульфатной целлюлозе марок ХБ-4, ХБ-7, ХБ-2 и Б-1. Дальнейшая отбелка ВПФ селективным делигнифицирующим агентом приводит к получению более мягкой целлюлозы для бумажного и химического производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-12310-ОФИ\_М).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зарубин М.Л., Дейнеко И.П., Кирюшина М.Ф., Шевченко С.М. Бумажная промышленность. 1988. № 10. С. 9.
2. Solar R., Gajdos E., Kacikova D., Sindler J. Cellulose chemistry and technology. 2000. № 34. P. 571.
3. Sundquist J. Pap. ja Puu. 1996. Vol. 7. № 3. P. 92.
4. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. СКФ-ТП. 2008. № 4. С. 45.
5. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. СКФ-ТП. 2010. № 1. С. 52.
6. Боголицын К.Г. и др. Физическая химия лигнина. Архангельск: АГТУ, 2009. С. 489.
7. Целлюлоза сульфитная облагороженная для химической переработки ТУ 81-04-08-77.
8. Целлюлоза сульфатная вискозная ГОСТ 24299-80.
9. Кларк Дж. Технология целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1983. С. 456.
10. Серков А.Т. Вискозные волокна. М.: Химия, 1980. С. 296.
11. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы. М.: Гослесбумиздат, 1963. С. 935.
12. Целлюлоза сульфатная беленая из хвойной древесины ГОСТ 9571-89.
13. Целлюлоза сульфитная беленая из хвойной древесины ГОСТ 3914-89.
14. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 320.
15. Правилова Т.А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1984. С. 256.
16. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1965. С. 411.
17. Иванов А.К. Технология бумаги. М.: Лесная промышленность, 1970. С. 696.

---

---

### OXIDATIVE DELIGNIFICATION OF WOOD IN THE SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM. 3. CHEMICAL COMPOSITION OF PULP

**A. D. Ivahnov, K. G. Bogolitsyn, T. E. Skrebets**

*Arkhangelsk State Technical University, Faculty of Chemical Technology, Arkhangelsk, Russia*

The effect of the pressure upon the parameters of low-temperature oxidative delignification of spruce wood in supercritical CO<sub>2</sub> medium in the course of treatment with hydrogen peroxide is studied. Characteristics of the chemical composition of pulp are presented.

**Key words:** delignification, supercritical fluids, cellulose, lignin, hydrogen peroxide, oxidation.

---

---