

Щелочная варка древесины в присутствии хинона и его влияние на качество целевого продукта, используемого для производства упаковки

Докт. техн. наук, проф. И. И. Карпунин¹⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2017
Belarusian National Technical University, 2017

Реферат. Применение в виде добавки уже отработанного щелока в количестве 25 %, содержащего использованный хинон, показало, что качественные характеристики полученного целевого продукта почти не отличаются от продукта с использованием свежего хинона для варки растительного целлюлозосодержащего сырья. Поэтому процесс получения целевого продукта (целлюлозы или полужелудчатой) становится (на основе расчетов с учетом экологии) экономически выгодным. Анализируя результаты исследований по производству волокнистых полуфабрикатов из растительного сырья (древесины ели), можно отметить, что при щелочной (сульфатной и натронной) варке с введением хинона улучшаются качественные показатели целевого продукта. В ряде научных исследований отмечается положительное влияние добавок на процесс щелочной делигнификации растительного сырья. В результате целевой продукт становится качественнее: снижается содержание в нем лигнина, увеличивается выход целлюлозы и гемицеллюлоз, α -целлюлозы в целлюлозе, улучшаются его физико-механические показатели. Все это способствует более высокому качеству изготавливаемой упаковки. При этом полностью исключается образование вредных, содержащих серу соединений.

Ключевые слова: щелочная варка, хинон, лигнин, древесина, растительное сырье, делигнификация

Для цитирования: Карпунин, И. И. Щелочная варка древесины в присутствии хинона и его влияние на качество целевого продукта, используемого для производства упаковки / И. И. Карпунин // *Наука и техника*. 2017. Т. 16, № 5. С. 432–436. DOI: 10.21122/2227-1031-2017-16-5-432-436

Alkaline Wood Pulping with Quinone Presence and its Influence on Quality of Desired Product Used for Packing Production

I. I. Karpunin¹⁾

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. Application of waste liquor at a rate of 25% that contains the used quinone and is applied as an additive has shown that qualitative characteristics of the obtained desired product do not differ from a product while using fresh quinone for pulping of cellulose-containing vegetable raw material. For this reason process of obtaining the desired product (cellulose or semi-cellulose) becomes economically cost-efficient on the basis of calculation and with due account of ecology. While analyzing investigation results pertaining to production of wood pulp from vegetable raw material (sprucewood) it is possible to point out the fact that qualitative characteristics of the desired product have been improved due to addition of quinone in the process of alkaline wood pulping (sulphate and sodic). A number of research publications have described a positive influence of additives on alkaline delignification of vegetable raw material. It subsequently improves the quality of the desired product: reduction of lignin content in the product; an output increase in cellulose and hemicellulose, α -cellulose in cellulose; upgrading of physical and mechanical indices. All the above-mentioned elements and components contribute to better quality of the manufactured packing products. In this case formation of hazardous sulfur-containing compounds is fully excluded.

Keywords: alkaline pulping, quinone, lignin, wood, vegetable raw material, delignification

For citation: Karpunin I. I. (2017) Alkaline Wood Pulping with Quinone Presence and its Influence on Quality of Desired Product Used for Packing Production. *Science and Technique*. 16 (5), 432–436. DOI: 10.21122/2227-1031-2017-16-5-432–436 (in Russian)

Адрес для переписки

Карпунин Иван Иванович
Белорусский национальный технический университет
ул. Я. Коласа, 14,
220013, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 293-96-48
oup@bntu.by

Address for correspondence

Karpunin Ivan I.
Belarusian National Technical University
14 Ya. Kolasa str.,
220013, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 293-96-48
oup@bntu.by

Введение

В [1] впервые было установлено положительное влияние хинона на процесс щелочной варки древесины. В результате улучшалось качество целевого продукта: снижалось в нем содержание лигнина, повышался выход и улучшались его физико-механические показатели. Тогда же на основании полупроизводственных испытаний предложенного способа (опыт 3) на Жидачевском целлюлозно-бумажном комбинате было установлено [2], что с введением 0,1 % хинона повышался выход целевого продукта на 5 % и его качественные показатели, снижалось содержание лигнина.

Затем в 1972 г. появились сообщения [3, 4] о применении добавки антрахинон-2-моносульфата натрия для ускорения процессов сульфатной и натронной варок при щелочной варке растительного сырья. В результате также ускорился процесс варки. Однако открытие на использование хинона в щелочной варке растительного сырья, подтвержденное а. с. СССР 524877 по заявке № 1721330/04 [2], было признано не за нами. Как выяснилось из результатов испытаний различных исследователей, предложенный в [3, 4] антрахинон не нашел должного практического применения вследствие нерентабельности используемого вида хинона в щелочной варке растительного сырья.

Об использовании хинона и его соединений для щелочной варки

Важным преимуществом использования хинона при щелочной варке растительного сырья является то, что его присутствие в варочном щелоке в количестве 0,01 % приближает сульфатную варку к натронной без ухудшения качественных показателей волокнистого полуфабриката. При этом отсутствует образование вредных серосодержащих соединений.

Исследования продолжались в течение длительного времени, и в результате появился целый ряд работ, в которых изучалось влияние хинонов и других соединений на процесс щелочной делигнификации растительного сырья. Наиболее интересные с теоретической и практической точек зрения работы появились в Канаде [5–10], а затем в Японии [11–13]. Ряд трудов был посвящен изучению механизма реакций, протекающих при щелочной варке растительного сырья [14–16].

Было изучено около 300 органических соединений [7], но эффективными оказались антрахинон и его алкилированные соединения. Оказалось, что для многих целлюлозно-бумаж-

ных предприятий этот реагент слишком дорог и его использование экономически не рентабельно. Имеются многочисленные исследования по влиянию антрахинона на щелочную варку растительного сырья. Наиболее перспективно применение антрахинона при натронной варке различных пород древесины [7, 9, 11]. При натронной варке различных пород древесины с использованием хинонов скорость натронной варки приближается к сульфатной, увеличивается выход целлюлозы, снижается расход щелочи на варку.

Исследованию механизма делигнификации с введением добавки антрахинона и других хинонов посвящено немало работ [14–17]. Под действием раствора щелочи в лигнине происходит частичный разрыв связей и образуется его менее сшитый полимер. При наличии восстановленной формы антрахинона активные центры восстанавливаются, предотвращается сшивка и в результате ускоряется делигнификация. При этом антрахинон не только увеличивает скорость делигнификации растительного сырья, но и стабилизирует углеводы, что способствует повышению выхода целлюлозы. Установлено, что в присутствии антрахинона подавляется образование 3-деоксигексоновой 2-метилглицериновой кислот, которые в наибольших количествах образуются при обычной сульфатной варке. Причем антрахинон также участвует в реакциях с растворимыми продуктами, образовавшимися из конечных глюкозных звеньев. В результате определения количества маннозы, образующейся при гидролизе при щелочной варке в присутствии антрахинона, установлено, что происходит стабилизация глюкоманнана.

Это можно объяснить окислением редуцирующих конечных групп углеводов до групп альдоновых кислот, которые устойчивы в щелочной среде при варке, что предотвращает протекание реакции «пилинг» углеводов.

Японскими исследователями [11–13] показано, что эффективными добавками, способствующими делигнификации, являются следующие производные антрахинона: тетрагидроантрахинон, дигидрогидроксиантрацен и дигидроксиантрахинон. Ученые установили закономерности связи структуры стандартного окислительно-восстановительного потенциала и каталитической активности. Оказалось, что эффективными катализаторами делигнификации являются соединения, у которых стандартный окислительно-восстановительный потенциал имеет значения от 0,10 до 0,25 В и в структуре молекул есть енольные или подобные им группировки.

Механизм действия добавленных солей металлов переменной валентности при щелочной варке древесины отличается от механизма действия о-фенантролина и гидрохинона. В [18] имеются данные о влиянии присутствия фенантролина при щелочной варке. Это относится к ускорению делигнификации при добавке о-фенантролина при кислородно-щелочной варке с подачей кислорода. При этом расход о-фенантролина составляет (0,05–0,50) % от массы растительного сырья, т. е. больше, чем расход соли меди (медный купорос), – (0,01–0,05) % от массы растительного сырья.

Следует отметить, что при отсутствии подачи кислорода о-фенантролин не действует. Поэтому механизм действия присутствующего металла переменной валентности отличается от механизма действия о-фенантролина при введении его в систему при щелочной варке. Это указывает на то, что фенантролин действует в составе комплексов металла переменной валентности, так как оба эти свойства характерны для действия указанных комплексов при окислении кислородом с разложением образовавшихся пероксидов. Это и отличает предложенный автором статьи механизм влияния солей некоторых металлов переменной валентности в отсутствие о-фенантролина. Отличие действия комплекса иона металла в водном растворе щелочи от комплекса металла с фенантролином состоит в том, что комплекс металла с водным раствором щелочи действует независимо от того, подается кислород или нет.

Более близок по механизму действия антрахинон, добавляемый в щелочь при натронной варке растительного сырья. Количество добавляемого антрахинона составляет (0,01–0,10) % от массы древесины, однако его использование для этих целей не оправдывается стоимостью (по данным литературных источников). В результате автором впервые установлено, что введение хинона в количестве 0,1 % (от растительного сырья) при натронной варке древесины способствует повышению выхода целевого продукта и снижению в нем содержания лигнина. Были выданы и другие патенты на использование соединений хинона в процессе щелочной варки растительного сырья [8–10].

Интересные с практической и теоретической точек зрения работы [6–9, 11–13] появились в Канаде и Японии. Изучались возможные добавки (при различных типах варок) многих других органических соединений. Исследования Номуры и Накамуры [11, 12] по изучению влияния антрахинона, тетрагидроантрахинона

и ряда других хинонов на процессы сульфатной, натронной и полисульфидной варок показали, что при щелочных способах делигнификации они повышают выход целевого продукта, ускоряют процесс, а также улучшают качественные показатели волокнистого полуфабриката.

С целью получения целлюлозы высокого выхода, пригодной для производства крафт-лайнера, следует только добавить 0,05 % антрахинона для того, чтобы снизить содержание лигнина в ней. При этом выход целевого продукта возрастает на (1,8–2,0) % при примерно одинаковом содержании лигнина.

Из [14–16] известно, что в присутствии антрахинона реализуется циклический механизм, а именно редокс-цикл: антрахинон \leftrightarrow антрагидрохинон, в ходе которого осуществляется перенос электронов. В результате антрахинон восстанавливается в соответствующий двухатомный спирт – антрагидрохинон. При этом в щелочном растворе между антрахиноном и антрагидрохиноном устанавливается окислительно-восстановительное редокс-равновесие с переносом электронов. Присутствие кислорода отрицательно сказывается на ходе варки. Восстановители не снижают каталитической активности. Различие в механизме действия заключается в том, что металлы, а точнее, их ионы, могут образовывать комплексы с водой, образуя водород в качестве радикала. В результате процесс полимеризации может прерываться взаимодействием радикала H \cdot с мономером лигнина, содержащим свободный радикал. Антрахинон таких комплексов не образует. В отличие от иона металла переменной валентности можно полагать, что фрагментация лигнина ускоряется за счет присоединения дианионов антрагидрохинона к лигнину по α -углеродному атому с последующим разрывом β -арил-эфирной связи и возникновением антрахинона и фенолят-иона лигнина. В этом смысле в отличие от иона металла переменной валентности антрахинон нельзя просто считать катализатором. Об этом свидетельствует снижение содержания в щелоке антрахинона к концу варки до 15 %.

Щелочные варки с использованием хинона

Для подтверждения литературных данных и изучения качественных (физико-механических) показателей волокнистого полуфабриката, применяемого для изготовления упаковки, автором проведены исследования по влиянию добавок различных количеств хинона на его качествен-

ные показатели при щелочной варке растительного сырья. Варку проводили в стальном автоклаве при жидкостном модуле 1:5. Режим варки: подъем температуры до 170 °С, выдержка при 170 °С 2 ч 15 мин; расход NaOH 25 %; добавка хинона – от 0,01 до 0,15 % к навеске растительного сырья (еловой древесины). Сульфидность сульфатных варок составляла 23 %. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из полученных результатов (табл. 1) следует, что введение хинона при щелочной варке (натронной и сульфатной) способствует повышению качественных свойств целевого продукта. Возрастают физико-механические показатели, количество целлюлозы, α -целлюлозы в целлюлозе, гемицеллюлоз, снижается содержание лигнина в целевом продукте. Повышение выхода целевого продукта объясняется увеличением содержания в нем целлюлозы и гемицеллюлоз. Улучшение качественных (физико-механических) показателей объясняется возрастанием

выхода целлюлозы и повышением содержания α -целлюлозы в целлюлозе. Полученные результаты также свидетельствуют, что количество введенного хинона (в исследованном составе – от 0,01 до 0,15 %) влияет на выход и качественные показатели целевого продукта: чем больше введено хинона, тем существеннее возрастает его действие на процесс щелочной делигнификации растительного сырья.

Использование в качестве добавки уже отработанного щелока в количестве 25 %, содержащего использованный хинон, показало, что качественные показатели полученного целевого продукта почти не отличаются от показателей при использовании свежего хинона для варки растительного целлюлозосодержащего сырья [1]. Это указывает на то, что процесс получения целевого продукта (целлюлозы или полуцеллюлозы) может стать (на основе экономических расчетов с учетом экологии) экономически выгодным при использовании хинона.

Таблица 1

Влияние количества добавленного хинона на качественные показатели полученного целевого продукта при щелочной варке

Influence of added quinone on qualitative indices of obtained desired product during alkaline pulping

Номер варки	Введено хинона, %	Выход, %	Разрывная длина, м	Коэффициент сопротивления раздиранию	Коэффициент сопротивления продавливанию	Пухлость, см ³ /г	Содержание, %			
							гемицеллюлоз	целлюлозы (без лигнина)	α -целлюлозы в целлюлозе	лигнина
1	–	42,7	8870	63	61	1,25	4,1	37,5	85,2	5,2
2	0,010	43,5	9030	70	67	1,25	4,4	39,0	86,7	4,5
3	0,020	44,1	9280	82	78	1,28	4,8	40,1	88,1	4,0
4	0,050	45,3	9540	88	89	1,30	5,3	41,7	90,4	3,6
5	0,070	46,4	9820	96	98	1,30	5,6	43,2	91,3	3,2
6	0,100	47,6	10140	98	106	1,35	6,1	44,8	92,0	2,8
7	0,150	48,9	10230	101	110	1,40	6,6	46,7	92,2	2,2
8	–	44,5	9260	81	83	1,25	5,2	42,0	89,2	2,6
9	0,100	49,7	10380	104	115	1,30	7,0	47,9	93,3	1,8
10	0,005	47,7	9720	90	78	1,25	6,5	46,4	90,3	3,1

Примечание. Хинон вводили со щелоком. Брели средние значения из пяти опытов. Варки ели: 1–7 – натронные, 8–9 – сульфатные. Натронную варку 10 проводили с введением 25 % отработанного щелока, содержащего отработанный хинон, с добавкой 0,005 % свежего хинона.

ВЫВОД

Полученные результаты по производству волокнистых полуфабрикатов из растительного сырья (древесины ели) показывают, что при щелочной (сульфатной и натронной) варке с введением хинона возрастает выход и улучшаются качественные показатели целевого продукта. Это объясняется увеличением выхода

целлюлозы и гемицеллюлоз, α -целлюлозы в целлюлозе, снижением содержания лигнина. Улучшение физико-механических характеристик полученного целевого продукта способствует повышению качества изготавливаемой упаковки. При этом полностью исключается образование вредных, содержащих серу соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпунин, И. И. Введение хинона при щелочной варке древесины и его влияние на качество целевого продукта / И. И. Карпунин // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. 2014. № 3. С. 250–252.
2. Способ получения целлюлозы и полуцеллюлозы: авт. свид. СССР 524877 / Н. С. Козлов, А. И. Скриган, А. М. Шишко, И. Н. Абранпальский, И. И. Карпунин [и др.]; дата публ. 15.08.1976.
3. Verfahren zur Erhöhung der Zellstoffausbeute: pat. 98549 (DDR) / B. Fiehn, D. Gunter. 1972.
4. Bach, B. Neue Möglichkeiten zur Kohlehydratstabilisierung im Alkalischen Holsaufschluss / B. Bach, G. Fiehn // Zellstoff und Papier. 1972. Jg. 21, H. 1. P. 3–8.
5. Holton, H. H. Kraft Pulping with anthraquinone, Laboratory and Full-Scale Mill Trials / H. H. Holton, F. L. Chapman. TAPPI. 1977. Vol. 60, No 11. P. 121–125.
6. Holton, H. H. Anthraquinone as Alkaline Pulping Additive / H. H. Holton. Preprints of Annual Meeting of Canadian Pulp and Association. 1977. P. 107–112.
7. Holton, H. H. Soda Additive Softwood Pulping / H. H. Holton // Pulp and Paper Mag. Canada. 1977. Vol. 78, No 10. P. 19–26.
8. Delignification of the Lignocellulosic Material with an Alkaline Pulping Liquor in the Presence of Cyclic Keto Compound: pat. USA No 4012280 / H. H. Holton; 15.03.1977.
9. Delignification of the Lignocellulosic Material with a Soda Pulping Liquor, Containing a Diels-Alder Adduct of Benzoquinone or Naphtoquinone in Admixture with a Nitroaromatic Compound: pat. USA No 4036680 / H. H. Holton, G. H. Segall; 19.07.1977.
10. Delignification of the Lignocellulosic Material with a Soda Pulping Liquor, Containing a Diels-Alder Adduct of Benzoquinone: pat. USA No 4036681 / H. H. Holton; 19.07.1977.
11. Nomura, J. Studies on Quinine Additive Cooking. Pt. 1 / J. Nomura, M. Nakamura // Japan TAPPI. 1978. Vol. 32, No 12. P. 45–52.
12. Nomura, J. Studies on Quinine Additive Cooking. Pt. 2 / J. Nomura, M. Nakamura // Japan TAPPI. 1979. Vol. 33, No 2. P. 37–40.
13. Nagano, T. Pulping with Anthraquinone and Oxygen Delignification / T. Nagano // Paper Trade J. 1979. Vol. 163, No 4. P. 3–40.
14. Гугнин, М. Ю. К вопросу о механизме действия антрахинона при щелочной варке / М. Ю. Гугнин, Ю. А. Малков, Ю. Н. Непенин // Химия древесины. 1983. № 3. С. 43–46.
15. Чудаков, М. И. Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины / М. И. Чудаков // Химия древесины. 1981. № 6. С. 3–15.
16. Шевченко, С. М. Влияние формы введения катализатора на эффективность антрахиноновой варки / С. М. Шевченко, А. Б. Никандров, И. П. Дейнеко // Химия древесины. 1986. № 4. С. 41–44.
17. Применение антрахинона и родственных соединений в качестве добавок при щелочной делигнификации древесины / Р. Н. Ковалевская [и др.] // Химия древесины. 1981. № 2. С. 7–19.
18. Анохин, С. А. Интенсификация двухступенчатых кислородно-щелочных варок с помощью о-фенантрена / С. А. Анохин, Э. И. Гермер, Ю. Г. Бутко // Химия древесины. 1983. № 1. С. 113–114.

Поступила 19.09.2016
Подписана в печать 25.11.2016
Опубликована онлайн 29.09.2017

REFERENCES

1. Karpunine I. I. (2014) Quinonation during Alkaline Wood Pulping and its Influence on Quality of Desired Product. *Zhurnal Nauchnykh Publikatsiy Aspirantov i Doktorantov* [Journal of Research Publications of Post-Graduate and Post-Doctoral Students]. 2014. (3). 250–252.
2. Kozlov N. S., Skrigan A. I., Shishko A. M., Abranpalsky I. N., Karpunine I. I. [et al.] (1976) *Method for Obtaining Cellulose and Semichemical Cellulose*: USSR Inventors Certificate 524877. (in Russian).
3. Fiehn B., Gunter D. (1972) *Verfahren zur Erhöhung der Zellstoffausbeute*: pat. 98549 (DDR) (in German).
4. Bach B., Fiehn G. (1972) Neue Möglichkeiten zur Kohlehydratstabilisierung im Alkalischen Holsaufschluss. *Zellstoff und Papier*, 21 (1), 3–8 (in German).
5. Holton H. H., Chapman F. L. (1977) Kraft Pulping with Anthraquinone, Laboratory and Full-Scale Mill Trials. *TAPPI*, 60 (11), 121–125.
6. Holton H. H. (1977) *Anthraquinone as Alkaline Pulping Additive*. Preprints of Annual Meeting of Canadian Pulp and Association, 107–112.
7. Holton H. H. (1977) Soda Additive Softwood Pulping. *Pulp and Paper Mag. Canada*, 78 (10), 19–26.
8. Holton H. H. (1977) *Delignification of the Lignocellulosic Material with an Alkaline Pulping Liquor in the Presence of Cyclic Keto Compound*: pat. USA No 4012280.
9. Holton H. H., Segall G. H. (1977) *Delignification of the Lignocellulosic Material with a Soda Pulping Liquor, Containing a Diels-Alder Adduct of Benzoquinone or Naphtoquinone in Admixture with a Nitroaromatic Compound*: pat. USA No 4036680.
10. Holton H. H. (1977) *Delignification of the Lignocellulosic Material with a Soda Pulping Liquor, Containing a Diels-Alder Adduct of Benzoquinone*: pat. USA No 4036681.
11. Nomura J., Nakamura M. (1978) Studies on Quinine Additive Cooking. Pt. 1. *Japan TAPPI*, 32 (12), 45–52.
12. Nomura J., Nakamura M. (1979) Studies on Quinine Additive Cooking. Pt. 2. *Japan TAPPI*, 33 (2), 37–40.
13. Nagano T. (1979) Pulping with Anthraquinone and Oxygen Delignification. *Paper Trade J.*, 163 (4), 3–40.
14. Gugnine M. Yu., Malkov Yu. A., Nepenine Yu. N. (1983) Solution to the Problem Pertaining to Anthraquinone Action Mechanism during Alkaline Pulping. *Khimiya Drevesiny* [Chemistry of Wood], (3), 43–46 (in Russian).
15. Tchudakov M. I. (1981) Vegetational Redox-Complexes as Catalysts of Wood Delignification. *Khimiya Drevesiny* [Chemistry of Wood], (6), 3–15 (in Russian).
16. Shevchenko S. M., Nikandrov A. B., Deyneko I. P. (1986) Influence of Catalyst Type on Efficiency of Anthraquinone Pulping. *Khimiya Drevesiny* [Chemistry of Wood], (4), 41–44 (in Russian).
17. Kovalevskaya R. N., Boiko Yu. A., Ivanov M. A., Kryukov V. M. (1981) Application of Anthraquinone and Related Compounds as Additives during Alkaline Wood Delignification. *Khimiya Drevesiny* [Chemistry of Wood], (2), 7–19 (in Russian).
18. Anokhina S. A., Germer E. I., Butko Yu. G. (1983) Intensification of Two-Stage Oxygen-Alkali Pulping with the Help of o-Phenanthrene. *Khimiya Drevesiny* [Chemistry of Wood], (1), 113–114 (in Russian).

Received: 19.09.2016
Accepted: 25.11.2016
Published online: 29.09.2017