

научный журнал

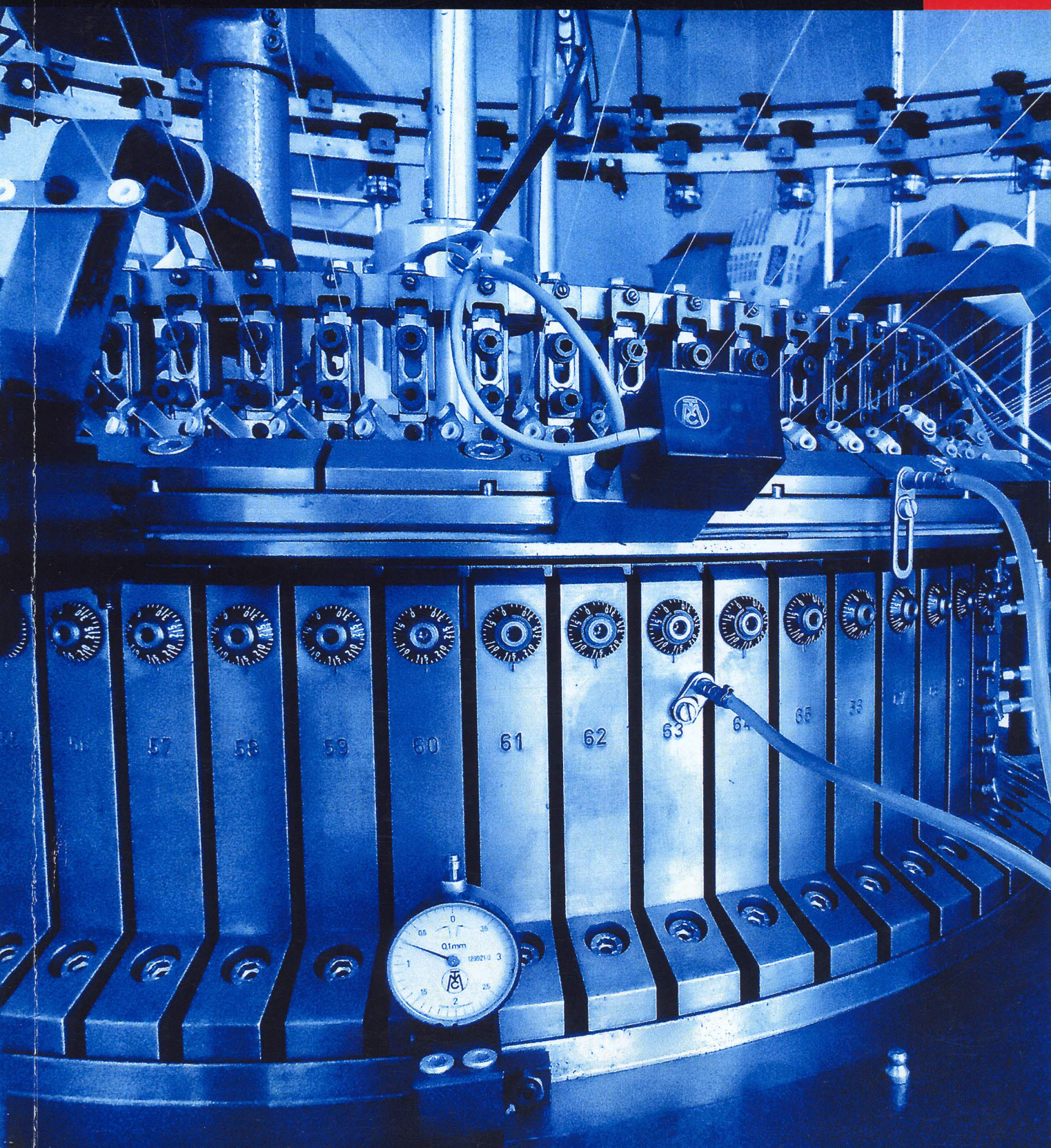
ISSN 0021-3489

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ТЕХНОЛОГИЯ

ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1/39
2018



УДК 661.728:66.02

В. А. Липин, Е. Д. Софронова, А. П. Михайловская, С. Ф. Гребенников, О. Ю. Лейман

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
 Высшая школа технологии и энергетики
 198095, Санкт-Петербург, Ивана Черных, 4

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА РАСТВОРИМОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ

© В. А. Липин, Е. Д. Софронова, А. П. Михайловская, С. Ф. Гребенников, О. Ю. Лейман, 2018

Доля растворимой целлюлозы, получаемой из лиственной древесины, имеет устойчивую тенденцию к росту в силу низкой себестоимости сырья в совокупности со скороспелостью некоторых видов лиственных пород и возможностью плантационного выращивания. Вместе с тем, различия в химическом составе и структуре волокон хвойных и лиственных пород определяют ряд технологических особенностей получения растворимой целлюлозы, включающих экстрагирование нецеллюлозных полисахаридов, зонирование варки и использование многоступенчатой отбелки. Кроме того, в качестве побочных продуктов могут быть получены моносахариды, а также фурфурол и биоэтанол.

Ключевые слова: растворимая целлюлоза, лиственные породы древесины, сульфатная варка, лигнин, моносахариды.

Мировое потребление растворимой целлюлозы неуклонно растет в последние десятилетия. В среднем, по оценкам экспертов, ежегодный прирост составляет примерно 6–7%. Наблюдается увеличение доли использования в качестве исходного сырья лиственных пород древесины [1]. Так, крупнотоннажные производства в Бразилии, Китае, Уругвае ориентированы в первую очередь на переработку древесины эвкалипта [2]. Ввиду скороспелости данной породы, сезонность рубки которой составляет в среднем 5–8 лет, окупаемость вновь создаваемых мощностей значительно ниже, чем с использованием хвойных пород древесины [3]. Средний возраст рубки для древесины хвойных пород составляет 70–80 лет, а для лиственных — 40–60 лет.

Качество исходного сырья играет ключевую роль при производстве растворимой целлюлозы. Это связано с последующей химической переработкой до получения производной целлюлозы. Основопологающими факторами физико-механических свойств производных целлюлозы является морфология волокна, в том числе длина волокна, распределение длины волокна, форма волокна, шероховатость [4]. В целом, основным различием между хвойными и лиственными породами является форма и длина волокна, соотношение которой в среднем составляет 3:1. Поэтому вид волокна, а также технологические методы производства растворимой целлюлозы являются определяющими для получения конечного вида продукции.

Химический состав хвойной и лиственной пород древесины различен, что значительно влияет на качественные характеристики конечной продукции. Содержание лигнина в древесине лиственных пород ниже, благодаря чему число Каппа, то есть остаточное содержание лигнина, ниже после варки, а белизна целлюлозной массы выше на 1–2% по сравнению

с древесиной хвойных пород. Несмотря на более высокое содержание гемицеллюлоз в лиственных породах, дополнительный водный гидролиз позволяет эффективно удалить их из волокна целлюлозы. Тем не менее, производство растворимой целлюлозы из лиственных пород древесины сопряжено с определенными технологическими трудностями.

В данной работе рассмотрены некоторые технологические закономерности выбора исходного сырья и технологические особенности получения растворимой целлюлозы из лиственных пород древесины.

Основной разновидностью лиственной породы древесины, экономически целесообразной для применения в целлюлозно-бумажной отрасли в России, является береза и осина. Существует практика совместного использования данных пород в производстве целлюлозы. Однако существуют лимитирующие факторы в использовании осины в качестве исходного сырья, а именно различная морфология волокна древесины березы и осины. Кроме того плотность данных древесных пород имеет широкое расхождение и составляет в среднем 1,3 раза. Ввиду этого, древесину осины, как правило, используют только частично, до 30% от общей массы древесного сырья, поступающего на производство, что является оптимальным соотношением для данных видов лиственных пород древесины [5]. Применение более плотной древесины березы или увеличение доли ее использования в производстве позволяет получить больший выход растворимой целлюлозы.

В связи с различным морфологическим строением и химическим разнообразием древесины лиственных пород существуют технологические особенности при производстве растворимой целлюлозы высокой чистоты (рис. 1). Для лиственных пород характерно высокое содержание гемицеллюлозы в виде пентоза-

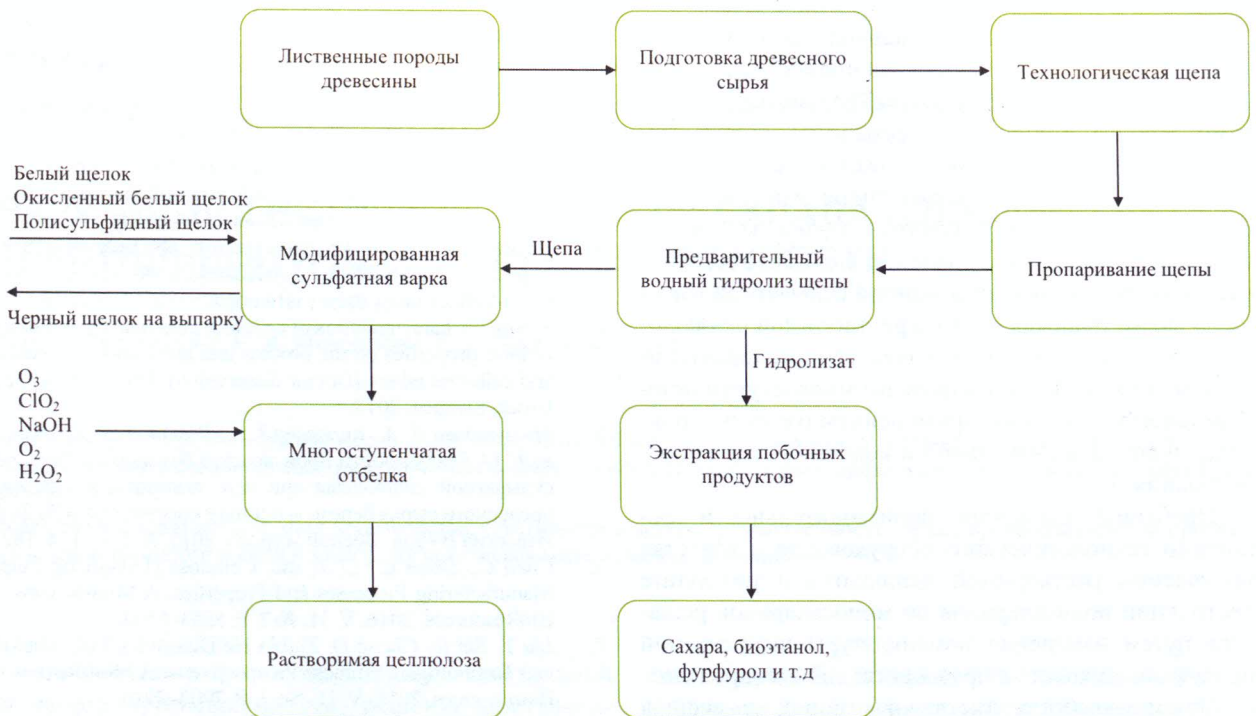


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки лиственных пород древесины с получением растворимой целлюлозы и сопутствующих продуктов

нов, в частности, ксилана (23–29%), извлечение которого вызывает значительные технологические трудности. Одним из возможных путей решения проблемы является выделение гемицеллюлозы и экстрактивных веществ путем предварительного водного гидролиза [6]. Экстрагирование нецеллюлозных полисахаридов путем обработки щепы водой в слабокислой среде при высокой температуре до 170 °С позволяет достигнуть эффективного выделения гемицеллюлоз без значительной деструкции волокна благодаря так называемому процессу автогидролиза. В результате обработки происходит образование уксусной кислоты, которая окисляет большинство групп гемицеллюлозы и частично лигнина.

Структура волокна растворимой целлюлозы, произведённой сульфитным и сульфатным методами, различна. Как для хвойных, так и для лиственных пород древесины, произведённых сульфитным методом, присуща повышенная дефектность волокон. Для целлюлозы, произведённой сульфатным методом, наблюдается более низкая степень деформируемости волокна.

Поэтому для переработки лиственных пород древесины целесообразно использование модифицированной сульфатной варки, включающей зонирование варочного котла для отбора черного щелока с целью удаления растворенных веществ и предотвращения процессов конденсации лигнина на волокне и деструкции целлюлозы. Проведение варки при температуре 150–160 °С, использование окисленного белого щелока или полисульфидного щелока способствуют увеличению выхода растворимой целлюлозы на 1–2% при низких значениях числа Каппа 10–12.

Двухступенчатая кислородно-щелочная отбелка в виде пролонгированной варки способствует

ущающим условиям выделения труднодоступного лигнина из целлюлозного волокна и снижает число Каппа в 2 раза.

Многоступенчатая отбелка целлюлозы с применением озона в начале технологической схемы и использование пероксида водорода в конце отбелки позволяет получить растворимую целлюлозу с белизной до 92%, высоким содержанием альфа-целлюлозы 92–97%, низким содержанием примесей (лигнин, зольность, пентозаны), а кроме того, повысить экологичность производства за счет снижения потребления диоксида хлора [7].

Технологической особенностью переработки лиственных пород древесины является частичная деструкция полисахаридов до моносахаров, вследствие чего сита колонны водного гидролиза забиваются. Проблема может быть решена двумя способами: 1–2 раза в год остановка технологического оборудования с целью проведения промывки или временный переход на другой вид продукции, в ходе которого сита промываются без значительного непроизводства.

Существуют технологии эффективной переработки продуктов гидролиза и черного щелока с получением коммерчески выгодных побочных продуктов. Так, выделение ксилана из образующегося гидрализата при водном гидролизе позволяет получать моносахариды в виде глюкозы, ксилозы или ксилита, а также фурфурол и биоэтанол [8].

Выводы

В условиях средних и северных географических широт береза или ее смесь с другими лиственными породами в качестве основного исходного сырья для производства высококачественной растворимой целлюлозы является альтернативой хвойному сырью.

Получение растворимой целлюлозы из лиственных пород древесины имеет технологические особенности, которые эффективно решаются за счет комплексного подхода к переработке сырья. Извлечение групп пентозанов может осуществляться за счет применения водного гидролиза как этапа предварительной обработки технологической щепы. При этом эффективное удаление лигнина обеспечивается за счет модифицированной сульфатной варки целлюлозы. Высокая чистота растворимой целлюлозы и достижение конечных качественных характеристик может быть достигнута на многоступенчатой отбельной установке с применением озона и пероксида водорода на начальной и конечной стадиях отбеливания.

Проблемы снижения производительности основного технологического оборудования и качества получаемой растворимой целлюлозы в результате деструкции полисахаридов до моносахаридов решается путем изменения номенклатуры выпускаемой продукции на колонне предварительного гидролиза.

При переработке лиственных пород древесины может быть организовано производство в качестве сопутствующих продуктов глюкозы, ксилозы, этанола, фурфурола и др.

Список литературы

1. *Alekseeva E. D., Lipin V. A.* Modern technologies in the pulp industry. Renewable plant resources: chemistry, technology, medicine: Abstract book // St. Petersburg: VVM Publishing, 2017. P. 38–39.
2. *Hein T.* State of the pulp industry. URL: <https://www.pulpandpapercanada.com/trends/state-of-the-pulp-industry-1100000685> (дата обращения 15.04.2018).
3. Лесное хозяйство России требует инноваций. URL: <https://new.wwf.ru/resources/news/lesa/lesnoe-khozyaystvo-rossii-trebuets-innovatsiy/> (дата обращения 14.04.2018).
4. *Strunk P.* Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers [Doctor dissertation], Umea University, Umea, Sweden, 2012.
5. *Миловидова Л. А., Королева Т. А., Романов М. Е., Окулова Е. О.* Особенности производства беленой лиственной сульфатной целлюлозы при использовании в качестве древесного сырья березы и осины в соотношении 70:30 // Известия ВУЗов. Лесной журнал. 2015. №5. С. 174–182.
6. *Chen C., Duan C., Li J., etc.* Cellulose (Dissolving Pulp) Manufacturing Processes and Properties: A Mini-Review // BioResources. 2016. V. 11. №2. P. 5553–5564.
7. *Liu Y., Shi L., Cheng D.* Zhibin He Dissolving Pulp Market and Technologies: Chinese Prospective — A Mini-Review // Bioresources. 2016. V. 11, No 3. P. 7902–7916.
8. *Catia V. T. Mendes, Jorge M. S. Rocha, Belinda I. G. Soares, Gabriel D. A. Sousa, M. Graca V. S. Carvalho.* Extraction of hemicelluloses prior to kraft cooking: a step for an integrated biorefinery in the pulp Mill. O papel. 2011. 72 (9). С. 79–83.

V. A. Lipin, E. D. Sofronova, A. P. Mikhailovskaya, S. F. Grebennikov, O. Yu. Leiman

St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design,
Higher School of Technology and Energy
198095, St. Petersburg, Ivana Chernykh, 4

Technological peculiarities of manufacture of soluble cellulose from hardwood

The share of soluble cellulose produced from deciduous wood has a stable tendency to grow due to the low prime cost of raw materials combined with the early maturity of some species of hardwood and the possibility of plantation cultivation. At the same time, differences in the chemical composition and structure of coniferous and hardwood fibers determine a number of technological features for obtaining soluble cellulose, including extraction of non-cellulose polysaccharides, zoning of cooking and use of multi-stage bleaching. In addition, monosaccharide, as well as furfural and bioethanol can be produced as by-products.

Keywords: soluble cellulose, hardwood, sulphate cooking, lignin, monosaccharides.

References

1. *Alekseeva E. D., Lipin V. A.* Modern technologies in the pulp industry. Renewable plant resources: chemistry, technology, medicine. Abstract book. St. Petersburg. VVM Publishing, 2017. 38–39 pp. (in Eng.)
2. *Hein T.* State of the pulp industry. URL: <https://www.pulpandpapercanada.com/trends/state-of-the-pulp-industry-1100000685> (circulation date 15.04.2018). (in Eng.)
3. *Lesnoe hozyajstvo Rossii trebuets innovacij.* [Forestry in Russia requires innovation]. URL: <https://new.wwf.ru/resources/news/lesa/lesnoe-khozyaystvo-rossii-trebuets-innovatsiy/>. (circulation date 14.04.2018). (in Rus.)
4. *Strunk P.* Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers. Doctor dissertation. Umea University. Umea. Sweden. 2012. (in Eng.)
5. *Milovidova L. A., Koroleva T. A., Romanov M. E., Okulova E. O.* Features of production of bleached hardwood sulphate pulp when using birch and aspen as wood raw material in the ratio 70:30. *Izvestiya VUZov. Lesnoj zhurnal.* [News of Higher Educational Institutions. Forest Journal] 2015. No 5. 174–182 pp. (in Rus.)
6. *Chen C., Duan C., Li J., etc.* Cellulose (Dissolving Pulp) Manufacturing Processes and Properties: A Mini-Review. *BioResources*. 2016. V. 11. No 2. 5553–5564 pp. (in Eng.)
7. *Liu Y., Shi L., Cheng D.* Zhibin He Dissolving Pulp Market and Technologies: Chinese Prospective — A Mini-Review. *Bioresources*. 2016. V. 11, No 3. 7902–7916 pp. (in Eng.)
8. *Catia V. T. Mendes, Jorge M. S. Rocha, Belinda I. G. Soares, Gabriel D. A. Sousa, M. Graca V. S. Carvalho* (2011) Extraction of hemicelluloses prior to kraft cooking: a step for an integrated biorefinery in the pulp Mill. *O papel*. 72 (9) 79–83 pp. (in Eng.)