

6
A-60 011
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Т. С. БРЮЗГИНА

На правах рукописи

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ
СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ С ПРЕДГИДРОЛИЗОМ
НА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ИЗ ТОПОЛЕВОЙ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ
ПОВЕДЕНИЕ ПРИ АЦЕТИЛИРОВАНИИ**

(Специальность — Химия и технология древесины,
целлюлозы и бумаги)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

5
Ленинград
1971

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ЦЕЛЛЮЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На правах рукописи

Т.С. БРОЗГИНА

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ С ПРЕДГИДРОЛИЗОМ
НА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ТОПОЛЕВОЙ
ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ АЦЕТИЛИРОВАНИИ

(Специальность - Химия и технология
древесины, целлюлозы и бумаги)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ленинград



1971

Работа выполнена на кафедре химии целлюлозы и древесины Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности.

Научный руководитель - к.т.н. доц. **АКИМ Л.Е.**

Официальные оппоненты: д.х.н. **ПОГОСОВ Ю.Л.**
к.т.н. **НИКИТИН Я.В.**

Ведущее предприятие - Охтинский химический комбинат (г. Ленинград).

Автореферат разослан "17" марта 1971 г.

Защита состоится " " апрель 1971 г.

на заседании Ученого совета Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности (ул. Ивана Черных, д. 4).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ленинградского технологического института ЦБП.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

Д.В.КУРЫЛЕВ

В последние годы в целлюлозно-бумажной промышленности СССР возрос интерес к лиственной древесине, как сырью для химической переработки. В Директивах XXIII КПСС предусматривается более полное использование древесины лиственных пород для выработки целлюлозно-бумажной продукции. Применение древесины лиственных пород следует рассматривать не только как расширение сырьевой базы, но и как средство улучшения качества и удешевления продукции, выпускаемой целлюлозно-бумажной промышленностью.

Особенно большой интерес представляет использование в ЦБП быстрорастущих пород древесины, в частности тополя.

Поскольку древесина быстрорастущих пород имеет короткую длину волокна, то наиболее перспективно ее использование при производстве целлюлозы для химической переработки, например, для производства ацетилцеллюлозы.

Сырьем для получения ацетилцеллюлозы до последнего времени служила хлопковая целлюлоза. За рубежом в настоящее время потребность в целлюлозе для ацетатов удовлетворяется в основном за счет древесной целлюлозы, которая по сравнению с хлопковой имеет ряд преимуществ, прежде всего в отношении стоимости.

В нашей стране в последние годы во многих исследовательских учреждениях (ВНИИБе, ЛТА им. Кирова, ЛТИ ЦБП и др.) ведутся работы, связанные с разработкой способов получения древесной целлюлозы, предназначенной для ацетилирования.

В связи с этим большой интерес представляют исследования, направленные на изучение и совершенствование режимов получения целлюлозы для ацетилирования, которая по своим качественным показателям не уступала бы лучшим зарубежным образцам целлюлозы для переработки на ацетаты.

Из литературных данных известно, что наиболее перспективным способом производства лиственной целлюлозы для химической переработки является сульфатная варка с водным предгидролизом, имеющая много преимуществ перед другими.

В данной диссертационной работе было исследовано влияние условий сульфатной варки с водным предгидролизом на химические свойства целлюлозы из тополевой древесины и ее поведение при ацетилировании.

Для выяснения поставленной задачи, были изучены следующие вопросы:

1. Влияние условий водного предгидролиза на удаление пентозанов и повышение содержания альфа-целлюлозы в небелёной целлюлозе.

2. Исследование влияния основных факторов сульфатной варки на получение высоковязкой предгидролизной целлюлозы.

3. Изучение возможности получения высококачественной тополевой целлюлозы для ацетилирования без ступеней холодного горячего облагораживания.

4. Исследование влияния степени делигнификации, химической чистоты, фракционного состава и величины внутренней доступной поверхности целлюлозы на ее поведение при ацетилировании.

5. Изучение кинетики ацетилирования.

6. Техничко-экономическая оценка способа получения тополевой целлюлозы для ацетилирования.

В литературной части данной работы рассмотрены требования, предъявляемые к качеству древесной целлюлозы для ацетилирования, особенности лиственной древесины, влияние условий получения на свойства целлюлозы для химической переработки и факторы, влияющие на реакционную способность к процессу ацетилирования.

1. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ГИДРОЛИЗА НА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ТОПОЛЕВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Гидролиз древесины, проводимый перед сульфатной варкой, дает возможность получать сульфатную целлюлозу с высоким содержанием альфа-целлюлозы, низким содержанием пентозанов, высокой реакционной способностью, благодаря чему целлюлоза становится пригодной для химической переработки. От условий проведения предгидролиза зависит качество получаемой небелёной целлюлозы.

Целью данного раздела являлось изучение влияния температуры и продолжительности водного предгидролиза на химические свойства небелёной сульфатной целлюлозы из тополевой древесины. При этом ставилась задача получения небелёной целлюлозы с высоким содержанием α -целлюлозы и глубокой степенью

проварки (жесткость около 50 п.е.). Изменение температуры проводилось в пределах от 160 до 175°C. Продолжительность гидролиза при температурах 160 и 165°C изменялась от 2-х до 3-х часов. При температурах 170 и 175°C, в связи с воздействием высоких температур на целлюлозу, гидролиз проводился в течение 1 и 2-х часов. Сульфатная варка проводилась по следующему режиму: модуль 1:5, расход активной щелочи - 25% (ед. NaOH), сульфидность - 25%, подъем температуры до 165°C - 5 часов, стоянка на конечной температуре - 2 часа.

Было показано, что повышение температуры водного предгидролиза от 160 до 175°C и увеличение продолжительности для каждой температуры приводят к повышению содержания альфа-целлюлозы, но резкому падению вязкости и выхода небелёной целлюлозы.

В результате проведенных опытов установлено, что небелёная сульфатная целлюлоза с содержанием альфа-целлюлозы 97,4%, пентозанов 1,4-1,6%, жесткостью 47-48 п.е., выходом 34-35% и вязкостью 613-675 мп может быть получена при следующих условиях водного предгидролиза:

а) температура 170°C и продолжительность 2 часа;

б) температура 165°C, продолжительность 3 часа,

гидромодуль 1:5, подъем температуры до конечной - 1,5 часа.

Однако, низкая вязкость полученной небелёной целлюлозы не позволяет применять ее для переработки на ацетаты. Поэтому в следующем разделе наших исследований была изучена возможность повышения вязкости тополевой целлюлозы для ацетилирования в процессе варки без ухудшения ее химических свойств.

2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ НА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕДГИДРОЛИЗНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ТОПОЛЕВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

С целью получения целлюлозы для ацетилирования с высокой химической чистотой и необходимой вязкостью было изучено влияние условий сульфатной варки (сульфидности, температуры, концентрации активной щелочи, продолжительности и степени проварки) на химические свойства небелёной предгидролизной целлюлозы. Водный предгидролиз проводился во всех опытах, по двум ранее установленным режимам. Сульфатная варка проводилась при модуле 1:5, расходе активной щелочи - 25% (ед. NaOH),

сульфидности - 25%. Подъем температуры до 165°C составлял 5 часов, стоянка на конечной температуре - 1 час.

Изучение влияния сульфидности варочного щелока в пределах от 15 до 25% показало, что повышение сульфидности выше 25% нецелесообразно, так как не дает значительного увеличения вязкости и выхода небелёной целлюлозы, но повышает содержание пентозанов с 1,7 до 2,0%. Установлено, что оптимальной сульфидностью для водного предгидролиза при температуре 170°C и продолжительности 2 часа является сульфидность 25%, а для предгидролиза при температуре 165°C и продолжительности 3 часа - сульфидность 18-20%. При этих условиях небелёная целлюлоза с вязкостью 800-900 мп, содержанием альфа-целлюлозы 96,5%, пентозанов - 1,8% и выходом 35,5-36,0%.

При изменении температуры сульфатной варки в пределах от 150 до 165°C было показано, что снижение температуры ниже 160°C приводит к уменьшению содержания альфа-целлюлозы и ухудшению степени провара небелёной целлюлозы. Оптимальной температурой является 165°C.

Изменение начальной концентрации активной щелочи варочного щелока изучалось в пределах от 40 до 55 г/л (ед. NaOH).

Выяснено, что увеличение начальной концентрации до 50 г/л приводит к снижению вязкости и СП небелёной целлюлозы, при этом сохраняется высокое содержание альфа-целлюлозы (около 97,0%). Целлюлоза с наилучшими показателями получается при начальной концентрации активной щелочи варочного раствора - 45 г/л NaOH.

При изучении влияния продолжительности сульфатной варки предгидролизной тополевой древесины было установлено, что сокращение времени заварки на 1 час (продолжительность подъема до конечной температуры составляла 4 часа вместо 5 часов) приводит к резкому ухудшению степени провара (жесткость небелёной целлюлозы возросла до 70-80 п.е.), повышению содержания пентозанов почти в 2 раза, снижению содержания альфа-целлюлозы до 95,5%. Вязкость, СП и выход небелёной целлюлозы в этих условиях значительно увеличиваются. Применение растянутой заварки (не менее 5 часов) обеспечивает получение целлюлозы с низкой жесткостью (50 п.е.) и необходимой вязкостью (800-1000 мп).

Таким образом, оптимальными условиями сульфатной варки, при которых получается небелёная целлюлоза из тополевой дре-

весины с содержанием альфа-целлюлозы до 97%, низким количеством пентозанов (менее 2%), жесткостью около 50 п.е., выходом 35,5-36,0% и вязкостью 800-900 мп, являются:

гидромодуль 1:5,

сульфидность - 20%,

начальная концентрация активной щелочи варочного раствора - 45 г/л (ед. NaOH),

подъем температуры до 165°C - 5 часов,

стоянка на конечной температуре - 1 час.

3. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ ТОПОЛЕВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ

При отбелке целлюлозы для химической переработки, в частности для ацетилирования, необходимо наряду с достижением высокой и устойчивой белизны получать продукт высокой химической чистоты и вязкости и необходимой реакционной способностью.

Многие исследователи рекомендуют при получении сульфатной целлюлозы для переработки на ацетаты включать холодно-горячее облагораживание в многоступенчатую схему отбелки, которое обеспечивает высокую химическую чистоту древесной целлюлозы, а при ацетилировании получаются более прозрачные и менее окрашенные сиропы.

Однако, применение такой схемы отбелки к предгидролизной сульфатной целлюлозе приводит к снижению вязкости и выхода беленой целлюлозы, в результате чего при ацетилировании получают низковязкие триацетатные сиропы. Кроме того, включение ступени холодно-горячего облагораживания в систему многоступенчатой отбелки экономически не выгодно, так как требует значительного расхода едкого натра на тонну целлюлозы, а промывка облагороженной целлюлозы затрудняется из-за необходимости большого количества горячей катионированной воды.

Целью этого раздела являлось исследование возможности получения тополевой целлюлозы, предназначенной для ацетилирования, без применения холодно-горячего облагораживания. При решении этой задачи пришлось учесть то обстоятельство, что при отбелке предгидролизной сульфатной целлюлозы без дополнительного холодно-горячего облагораживания получается

целлюлоза с повышенным содержанием смол и жиров и пентозанов и пониженной белизной.

В связи с этим, в наших исследованиях для снижения содержания смол и жиров и повышения белизны отделялось мелкое волокно из небелёной целлюлозы и применялось поверхностно-активное вещество ОП-10, добавляемое в количестве 1% от веса волокна в стадии щелочения.

Многоступенчатая отбелка проводилась по схеме: двухступенчатое хлорирование с промежуточным горячим щелочением, двухступенчатая добелка двуокисью хлора с промежуточным горячим щелочением и кислотка.

Качественные показатели белёных целлюлоз представлены в табл. I.

Таблица I

Качественные показатели образцов белёной целлюлозы

№ п/п	Схемы отбелки	Содержание смол и жиров, %	Вязкость, р-ра в м.п. %	СП	Белизна в %	Выход белёной целлюлозы, в %
1	Без холодно-горячего облагораживания	0,15	522	765	85,4	95,5
2	Без холодно-горячего облагораживания, но с применением ОП-10 в стадии щелочения	0,04	441	733	86,8	95,0
3	Без холодно-горячего облагораживания, но с отделением мелкого волокна в количестве 7%	0,09	630	843	87,9	93,4
4	Без холодно-горячего облагораживания, но с отделением мелкого волокна в количестве 7% и применением ОП-10 в стадии щелочения	0,03	576	878	88,8	93,5

Как видно из данных табл. I, отделение мелкого волокна из небелёной целлюлозы в количестве 7% и одновременное применение ОП-10 в стадии щелочения (1% от веса волокна) даёт возможность получать тополевою целлюлозу для ацетилирования с низким содержанием смол и жиров и повышенной белизной (образец № 4).

Сравнение качественных показателей предгидролизованной сульфатной целлюлозы из тополевой древесины, полученной по различным схемам отбелки (см. табл. 2) показывает, что образцы целлюлозы, отбеленные по схеме без холодно-горячего облагораживания, но с отделением мелкого волокна и применением ОП-10 в стадии щелочения (образцы № 3 и 5) по химической чистоте, почти не отличаются от облагороженной целлюлозы. Вязкость и выход этих образцов выше чем у облагороженной целлюлозы, а содержание смол и жиров ниже.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИГОДНОСТИ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ К ПРОЦЕССУ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ

Задачей данного раздела являлось исследование влияния степени делигнификации, химической чистоты, фракционного состава и величины внутренней доступной поверхности целлюлозы на ее поведение при ацетилировании.

Для оценки пригодности целлюлозы к процессу ацетилирования выбран метод адiabатического ацетилирования в сосуде Дьюара.

Реакционная способность целлюлозы по этому методу характеризуется приростом температуры ацетилирующей смеси при адiabатическом ацетилировании и определяется четырьмя показателями: продолжительностью ацетилирования, прозрачностью, вязкостью и фильтруемостью уксуснокислого эфира.

Пригодность целлюлозы к процессу ацетилирования определялась также с помощью показателя качества (ПК) триацетатного сиропа.

Изучение влияния степени делигнификации на реакционную способность образцов тополевой целлюлозы к процессу ацетилирования и на качество получаемых триацетатных сиропов проводилось на образцах целлюлозы, полученных с различной степенью провара (жесткость 50-80 п.е.).

Химический состав исследуемых образцов приведен в табл. 3.

Как видно из таблицы, образцы целлюлозы, полученные сульфатной варкой с водным предгидролизом с различной степенью делигнификации, после отбелки по химической чистоте отвечают техническим требованиям на древесную целлюлозу для ацетилирования.

Химический состав образцов белой гидролизованной сульфатной целлюлозы

№ п/п	Схема отбелки	Содержание, %		Вязкость 1%-го медного аммиачного раствора, мПа, мП	Белизна, %	Выход белой целлюлозы в % от лозы, веса древесины						
		альфа-целлюлозы	бета-целлюлозы									
1	С холодно-горячим облагораживанием	97,3	1,12	1,04	0,06	1,0	0,04	827	330	92,7	90,0	32,4
2	Без хол.-гор.об-лагораживания	96,8	1,35	1,72	0,17	1,9	0,08	800	390	89,7	96,0	34,5
3	Без хол.-гор.об-лагораживания, с ОП-10 и отдели-ем мелкого волок-на в количестве (10%)	97,2	1,85	1,15	0,03	1,46	0,06	858	440	90,9	94,0	33,8
4	Без хол.-гор.об-лагораживания, но с ОП-10 (1% от веса волокон)	97,1	1,72	1,03	0,05	1,87	0,08	812	450	90,6	95,0	34,7
5	Без хол.-гор.об-лагораживания, с ОП-10 и отдели-ем мелкого волок-на в количестве (7%)	97,2	1,90	1,13	0,03	1,35	0,06	843	600	91,7	93,0	33,9
6	Америк. целлюлоза марки "Ацетакрафт"	97,0	2,06	0,84	0,06	1,0	0,05	800	300	90,3	-	-
7	Техн. требования	не менее 95,6	2-2,5	2,0	0,04	2,1	0,08	700-1400	400-500	-	-	-

Таблица 3

Влияние степени провара на химические свойства образцов целлюлозы из тополевой древесины

№ п/п	Жесткость образцов цел-целлюлозы	Содержание, %		Качественные показатели белой целлюлозы		Выход белой целлюлозы в % от веса древесины				
		альфа-целлюлозы	бета-целлюлозы	Вязкость 1%-ного медного аммиачного р-ра, м.п.	Выход белой целлюлозы					
1	47	97,3	1,95	0,68	1,74	0,05	405	796	94,0	33,0
2	53	97,2	1,96	0,84	2,00	0,05	405	883	94,0	33,0
3	61	97,2	1,74	0,96	2,06	0,09	430	827	94,0	34,3
4	68	96,8	1,14	1,84	2,20	0,08	438	809	94,0	34,3
5	80	97,2	0,85	1,91	1,94	0,06	450	780	96,0	34,3
"Ацета-крафт"	-	97,0	2,06	0,84	1,00	0,05	300	800	-	-
Технич. требо-вания	-	не менее 95,6	2-2,5	2,0	2,1	0,08	400-500	700-1400	-	-

Качественные показатели триацетатных сиропов, полученных из исследуемых образцов, представлены в табл.4.

На основании данных таблицы, можно сделать вывод, что все образцы белой целлюлозы независимо от степени провара обладают высокой скоростью ацетилирования (время ацетилирования 12-13 минут).

Однако, лучшими показателями качества (ПК 10) обладают триацетатные сиропы, полученные из образцов целлюлозы с низкой жесткостью (образцы № 1 и 2).

Влияние химической чистоты целлюлозы на ее поведение при ацетилировании изучалось на образцах тополевой целлюлозы, полученной по схемам многоступенчатой отбелки:

- 1) с холодно-горячим облагораживанием,
- 2) без холодно-горячего облагораживания,
- 3) без холодно-горячего облагораживания, но с отделением мелкого волокна в количестве 10% и применением ОП-10 (1% от веса волокна) в стадии щелочения,
- 4) без холодно-горячего облагораживания, но с применением ОП-10 (1% от веса волокна) в стадии щелочения,
- 5) без холодно-горячего облагораживания, но с отделением мелкого волокна в количестве 7% и применением ОП-10 (1% от веса волокна).

Качественные показатели белых целлюлоз приведены в табл.2. Результаты ацетилирования представлены в табл.5.

Как видно из табл.2 и 5 чем ниже содержание пентозанов в белой целлюлозе, тем выше прозрачность уксуснокислых эфиров. Отделение мелкого волокна из небеленой целлюлозы в количестве 7-10% способствует увеличению прозрачности, фильтруемости и уксуснокислой проницаемости. Образцы целлюлозы, имевшие вязкость после отбелки ниже 400 мп, дают низковязкие триацетатные сиропы.

Известно, что характерной особенностью технических целлюлоз является их неоднородность по величине макромолекул. Критерием средней величины молекул целлюлозы является средняя СП. Но эта величина совершенно недостаточна для характеристики целлюлозы, так как средняя степень полимеризации может быть получена при самых различных соотношениях молекул неодинаковой длины. Это приводит к тому, что целлюлозы с одинаковыми средними СП по разному ведут себя при химической переработке. Наиболее полное представление о полидисперсно-

Таблица 4

№ п/п образцов целлюлозы	Условия ацетилирования		Свойства триацетатных сиропов			
	начальная температура, °С	конечная температура, °С	вязкость в паузах, см ³	фильтруемая масса, г	показатель качества (ПК)	прозрачность, %
1	35	62	185	530	9,8	60
2	34	62	220	470	10,3	55
3	37	64	130	600	7,8	55
4	36	65	170	510	8,6	50
5	38	65	120	570	6,8	58
6 "Ацетакрафт"	30	60	130	1100	14,3	71

Характеристика триацетатных сиропов

№ п/п образцов целлюлозы	Условия ацетилирования		Свойства триацетатных сиропов		показатель прозрачности, % (ПК)	уксусно-кислая проницаемость	
	начальная температура, °C	конечная температура, °C	вязкость, в пузах, мин.	фильтруемость, см ³			
1	33	61	13	135	13,5	82	780
2	32	61	14	215	12,5	53	410
3	31	60	16	190	14,8	65	470
4	31	62	15	230	11,5	58	470
5	32	60	15	220	12,5	68	500
6 "Ацетакрафт"	30	60	13	130	14,3	71	500

сти целлюлозы дает ее фракционирование. Последнее проводилось фосфорнокислым методом.

Установлено, что в образцах целлюлозы, из которых удалено мелкое волокно в количестве 7-10%, увеличивается однородность по фракционному составу. Содержание фракций с СП 700-800 составляет 70-75%. Ацетилирование этих образцов (№№ 3 и 5) протекает очень равномерно (прирост температуры в процессе ацетилирования 2°С в минуту), а полученные триацетатные сиропы имеют высокие показатели качества - 14,8 и 12,5.

Следовательно, однородность целлюлозы по фракционному составу оказывает большое влияние на ее поведение при ацетилировании и качество триацетатных сиропов.

Далее проводилось исследование поведения тополевой целлюлозы при ацетилировании в зависимости от состояния ее внутренней доступной поверхности. По данным различных исследователей реакционная способность целлюлозы для химической переработки в значительной степени зависит от состояния тонкой структуры целлюлозного волокна, и в частности от величины внутренней доступной поверхности.

Для характеристики внутренней доступной поверхности целлюлозного волокна существует много методов. Наиболее простыми являются методы сорбции, которые проводятся в условиях, близких к технологическому процессу этерификации.

В наших исследованиях величина внутренней доступной поверхности образцов определялась с помощью нескольких методов:

- 1) сорбции щелочи из водно-спиртового раствора, состоящего из 0,5% NaOH и 20% этанола;
- 2) сорбции щелочи из водно-солевого раствора, состоящего из 15% NaCl и 2% NaOH ;
- 3) сорбции иода из раствора, состоящего из 0,2% I_2 , 2% KI и 1% NaCl ;
- 4) сорбции меди из раствора Фелинга.

Качественные показатели образцов целлюлозы, взятых для изучения, приведены в табл.2.

Выявлено, что наиболее чувствительным методом для оценки внутренней доступной поверхности предгидролизных сульфатных целлюлоз из тополевой древесины является метод сорбции щелочи из водно-солевого раствора. При сравнении сорбционной

способности образцов целлюлозы по всем методам следует отметить, что наибольшей сорбцией, т.е. наибольшей величиной внутренней доступной поверхности, обладает целлюлоза, полученная с холодно-горячим облагораживанием (образец № 1) и американская целлюлоза марки "Ацетокрафт" (образец № 6). Образцы, отбеленные без дополнительного холодно-горячего облагораживания, по сорбционной способности лишь незначительно отличаются от образцов облагороженной целлюлозы. Следовательно, они имеют достаточную величину внутренней доступной поверхности и хорошую реакционную способность к процессу ацетилирования.

5. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ

В данном разделе приводятся результаты исследования кинетики ацетилирования образцов тополевой целлюлозы, полученной сульфатной варкой с водным предгидролизом с последующей отбелкой по различным схемам (см. табл. 2).

Кинетика ацетилирования изучалась методом электропроводности. Сущность метода заключается в том, что при ацетилировании меняется электропроводность ацетилирующей смеси, причем это изменение связано с реакционной способностью ацетилируемой целлюлозы. Перед ацетилированием целлюлоза активировалась, или парами ледяной уксусной кислоты (40% от веса целлюлозы) при температуре 80°C в течение 2-х часов и далее выдерживалась около суток при комнатной температуре или замочкой в ледяной уксусной кислоте (модуль 1:25) в течение 1 часа при комнатной температуре. Ацетилирование проводилось при температуре 40°C, модуль 25, смесями состава: уксусный ангидрид - 40%, ледяная уксусная кислота - 60%, серная кислота - 0,2 г (на 100 мл).

Показано, что все образцы целлюлозы из тополевой древесины ацетируются с большой скоростью и имеют высокие константы скорости ацетилирования.

Выявлено, что при ацетилировании древесных целлюлоз, необходимо определять оптимальный режим активации, так как она оказывает большое влияние на ход дальнейшего ацетилирования, а значит и на качество получаемых эфиров.

Для сульфатных предгидролизных целлюлоз предпочтительнее активация парами ледяной уксусной кислоты.

6. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТОПОЛЕВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ

В настоящее время предгидролизная сульфатная целлюлоза для производства ацетатов пока не вырабатывается. Братский и Байкальский комплексы производят предгидролизную сульфатную целлюлозу из хвойной древесины для вязкой или кордной промышленности.

В связи с тем, что режим, предлагаемый в данной диссертационной работе, не предусматривает расширения и увеличения технологического процесса производства, то получение лиственной целлюлозы для ацетилирования можно осуществлять на таком же оборудовании и используя те же химикаты.

С целью выяснения экономической эффективности сравниваемого способа составлена калькуляция себестоимости 1 т предгидролизной сульфатной целлюлозы. В качестве образца расчета себестоимости кордной целлюлозы Братского ЛПК.

Проведенные технико-экономические расчеты показали, что себестоимость предгидролизной сульфатной целлюлозы из тополевой древесины, предназначенной для ацетилирования ниже себестоимости кордной целлюлозы Братского ЛПК.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования показали, что сульфатная варка с водным предгидролизом тополевой древесины дает возможность получать целлюлозу для ацетатов с высокой химической чистотой, меньшей молекулярной неоднородностью и высокой реакционной способностью к процессу ацетилирования.

2. Установлено, что водный предгидролиз перед сульфатной варкой тополевой древесины целесообразно проводить при температурах 165-170°C и продолжительности 3-2 часа соответственно.

3. Оптимальными условиями сульфатной варки являются: модуль 1:5, сульфидность - 20%, нач. концентрация активной щелочи 45 г/л (NaOH), подъем температуры до 165°C - 5 часов, стоянка на 165°C 1 час.

4. Полученные образцы небеленой целлюлозы при оптимальных условиях водного предгидролиза и сульфатной варки характеризуются высоким содержанием альфа-целлюлозы (около 97,0%).

низким содержанием пентозанов (ниже 2,0%), выходом 35,5-36,0% и вязкостью целлюлозы 800-900 мп.

5. Отделение мелкого волокна в количестве 7-10% из небелёной целлюлозы и применение в стадии щелочения ОП-10 (1% от веса волокна) позволяет исключить из схемы многоступенчатой отбеливки холодно-горячее облагораживание.

6. Показано, что степень провара предгидролизной сульфатной целлюлозы (при жесткости в пределах от 50 до 80 п.е.) не влияет на скорость ацетилирования. Однако, чем выше степень деминификации, тем лучше показатель качества триацетатного сиропа.

7. Установлено, что триацетатные сиропы, полученные из образцов беленой целлюлозы, с низким содержанием пентозанов (1,35-1,46%), смол и жиров (0,03%) и меньшей неоднородностью по фракционному составу (содержание фракций с СП 700-800 - 70-75%), характеризуются высокой прозрачностью и лучшей фильтруемостью.

8. Выявлено, что образцы беленой целлюлозы, полученные без ступеней холодно-горячего облагораживания, по сорбционной способности приближаются к образцам облагороженной целлюлозы.

9. Изучение кинетики ацетилирования позволило установить, что все образцы тополевой целлюлозы ацетируются с большой скоростью, т.е. обладают высокой реакционной способностью к процессу ацетилирования. Выявлено, что для предгидролизных сульфатных целлюлоз предпочтительнее проводить активацию парами ледяной уксусной кислоты.

10. Проведенные технико-экономические расчеты показали, что себестоимость целлюлозы из тополевой древесины, предназначенной для ацетилирования, ниже себестоимости предгидролизной сульфатной целлюлозы из сосны Братского ЛПК.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. АКИМ Л.Е., БРЮЗГИНА Т.С. Влияние предварительного гидролиза на качественные показатели небелёной сульфатной целлюлозы из тополевой древесины. "Лесной журнал", Известия высших учебных заведений, № 6, 1969.

2. БРЮЗГИНА Т.С., АКИМ Л.Е. Влияние условий сульфатной варки на качество небелёной целлюлозы из тополевой древесины. Журнал прикладной химии, № 12, т.ХХУП, 1969.

3. БРЮЗГИНА Т.С., АКИМ Л.Е. Влияние условий отбеливки на качество предгидролизной сульфатной целлюлозы из тополевой древесины, предназначенной для ацетатов. Труды ЛТИ ЦБП, вып.24, стр.6-9, 1969.

4. БРЮЗГИНА Т.С., ГЛУХОВА Н.Р., АКИМ Э.Л. Изучение кинетики ацетилирования древесных целлюлоз. Сб.научных докладов на сессии, посвященный 100-летию со дня открытия Д.И.Менделеевым периодического закона химических элементов, в печати.

По теме диссертации были сделаны следующие доклады:

1. БРЮЗГИНА Т.С., ГЛУХОВА Н.Р., АКИМ Э.Л. Доклад на научной сессии, посвященной 100-летию со дня открытия Д.И.Менделеевым периодического закона химических элементов. Л., 16-19 декабря 1969 г.

2. Доклады на научно-технических конференциях Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности в 1967, 1968 и 1969 гг.