

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 947.992.3:630*861.15

Л. А. МИЛОВИДОВА, Г. В. КОМАРОВА

Миловидова Любовь Анатольевна родилась в 1946 г., окончила в 1970 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 60 научных трудов в области производства беленых волокнистых полуфабрикатов.



Комарова Галина Владимировна родилась в 1947 г., окончила в 1970 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 60 научных трудов в области производства белой целлюлозы.



ВОЗМОЖНОСТЬ СНИЖЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРЕД ОТБЕЛКОЙ

Определены оптимальные условия предварительных обработок лиственной сульфатной целлюлозы водными растворами диоксида серы. Показано, что проведение предварительной обработки водным раствором диоксида серы (расход диоксида серы 5 кг/т, температура 40...60 °С, продолжительность 40...60 мин) приводит к снижению жесткости целлюлозы на 12...14 % при сокращении расхода хлора на отбелку на 15...17 % с сохранением белизны и прочности целлюлозы.

Optimal conditions of hardwood sulphate pretreatment with sulphur dioxide in aqueous solutions have been determined. It has been shown that carry out the sulphur dioxide aqueous solution pretreatment (sulphur dioxide consumption 5 kg/t, temperature 40...60 °C, time 40...60 min) results in pulp rigidity decrease by 12...14 % at chlorine bleaching consumption by 15...17 % retaining the whiteness and strength of pulp.

Переход на бесхлорные схемы отбелки сегодня возможен только путем совершенствования технологии отбелки кислородом и его соединениями. Включение ступени отбелки озоном в значительной степени решает проблему получения бесхлорной целлюлозы с высокой степенью белизны. Вместе с тем применение озона еще в большей степени, чем использование традиционных отбеливающих реагентов (пероксид водо-

рода и диоксид хлора), требует повышения степени делигнификации на стадиях отбеливания кислородом. По некоторым данным [3], максимально возможное снижение числа Каппа перед ступенью озоновой отбеливания обеспечивает лучшее сохранение вязкости беленой целлюлозы. Такой результат может быть получен ужесточением условий кислородно-щелочной отбеливания (КЩО) (что вряд ли целесообразно), применением двухступенчатой КЩО, а также использованием так называемых активирующих добавок перед КЩО.

Известен высокий эффект, достигаемый при обработках целлюлозы хлором или окислами азота (способ Пренюкс) [1, 2, 4, 5, 7, 8, 10]. Применение хлора нецелесообразно по соображениям экологического характера, а также потому, что в этом случае нарушается система использования фильтрата после КЩО и передача его в общую схему регенерации химикатов. Использование оксидов азота затруднено, так как не известно соединения какого типа образуются при подобных обработках и их поведение в системе регенерации химикатов. Кроме того, проведение обработок требует установки специального оборудования. Несмотря на сравнительно широкую известность этого способа, до сих пор не идет речь о его промышленном внедрении.

В последнее время предложен эффективный способ предобработки сульфатной хвойной целлюлозы пероксимоносульфатом, позволяющий существенно (на 5...6 ед.) снизить число Каппа после КЩО при сохранении вязкости [6, 9]. Недостатки этого способа — дефицит реагента, необходимость жесткой хелатной обработки, чрезвычайно высокие расходы химикатов (30...32 кг/т).

Нами разрабатывается способ повышения делигнифицирующей способности ступени КЩО проведением обработок небеленой лиственной сульфатной целлюлозы растворами диоксида серы при различных рН.

Основными факторами, которые могут влиять на эффективность обработки целлюлозы растворами диоксида серы, являются рН, температура, расход SO_2 , продолжительность обработки и концентрация массы. Для установления влияния этих факторов образцы лиственной сульфатной целлюлозы с жесткостью 80 п. ед. (18,7 ед. Каппа) обрабатывали водным раствором диоксида серы с рН 1,5; 4,5; 8,0...9,0. Расход SO_2 изменяли от 5 до 20 кг/т; температуру — от 40 до 120 °С; продолжительность обработки — от 20 до 60 мин. Концентрация массы при обработках составляла 6 %. Результаты обработок представлены в табл. 1—4.

Влияние рН раствора и температуры иллюстрируется данными табл. 1. Следует отметить, что при обработке целлюлозы раствором

Таблица 1

Влияние температуры обработки и рН
на показатели небеленой лиственной
сульфатной целлюлозы

Раствор для обработки	Температура, °С	рН-фильтрата	Жесткость, п. ед.	Белизна, %
Диоксид серы	40	—	69,9	45,3
	60	—	69,2	46,4
Бисульфит натрия	60	4,0	68,7	47,4
	90	2,6	68,5	46,8
	120	2,2	60,0	45,5
Моносульфит натрия	60	7,9	67,6	46,4
	90	7,6	61,6	40,8
	120	7,3	62,0	41,3

Таблица 2
Влияние температуры и расхода SO₂
на показатели небеленой лиственной сульфатной целлюлозы

Температура, °С	Расход SO ₂ , кг/т	pH фильтрата	Поглощение SO ₂ , кг/т	Выход, %	Жесткость, п. ед.
40	—	7,0	—	98,0	80
	10	6,6	4,0	96,0	72
	15	6,3	3,5	95,1	72
	20	6,3	4,0	95,9	72
60	10	6,5	4,5	96,0	71
	15	6,3	4,0	96,0	71
	20	6,2	7,0	96,0	69

Примечание. Условия обработки: жесткость небеленой целлюлозы 80 п. ед.; раствор бисульфита с pH 4,5; концентрация массы 6 %; продолжительность 60 мин.

Таблица 3
Влияние продолжительности
обработки моносульфитом натрия
и концентрации массы на показатели
небеленой лиственной сульфатной целлюлозы

Продолжительность обработки, мин	Концентрация массы, %	pH фильтрата	Жесткость, п. ед.	Число Каппа
20	6	8,5	74,3	16,3
40	6	8,6	73,7	—
60	6	8,6	70,0	—
80	6	8,6	69,8	16,1
60	10	8,4	71,0	16,1
60	6	8,8	70,0	—
60	3	8,8	69,2	—

Примечание. Условия обработки: исходный раствор моносульфита с pH 8,2; расход 5 кг/т; температура 60 °С.

бисульфита с повышением температуры до 120 °С наблюдается заметное снижение жесткости при одновременном снижении pH.

Как следует из представленных данных, pH обработки не влияет на конечный результат. Расход диоксида серы, равный 5 кг/т, является достаточным для достижения максимального эффекта. В среднем он составлял 4 кг/т. Оптимальная температура обработки 60 °С. Изменения концентрации массы в интервале от 3 до 10 % и продолжительности обработки от 20 до 80 мин практически не сказываются на снижении жесткости целлюлозы (табл. 3). Увеличение продолжительности обработки, как и повышение температуры, обеспечивает стабильность результатов обработки.

Основным фактором, оказывающим влияние на эффективность обработки, является, по-видимому, жесткость целлюлозы, поступающей на обработку. Снижение жесткости до 60 п. ед. и более уменьшает эффективность обработки, что подтверждается значениями числа Каппа, приведенными в табл. 5.

Для оценки влияния предварительных обработок на углубление делигнификации при КЩО использовали образцы целлюлозы с жест-

Таблица 4

Влияние температуры и расхода моносульфита натрия на показатели небеленой лиственной сульфатной целлюлозы

Температура, °С	Расход SO ₂ , кг/т	рН фильтрата	Поглощение SO ₂ , кг/т	Выход, %	Жесткость, п. ед.
40	20	9,10	4,1	95,7	74,6
	25	9,15	3,5	95,3	72,1
	30	9,20	4,5	96,6	69,4
60	20	9,00	4,5	96,6	70,0
	25	9,20	7,2	96,2	69,5
	30	9,30	4,3	96,0	68,8
90	10	9,10	2,0	97,4	68,0
	15	8,80	1,7	97,0	68,3
	20	8,80	9,8	95,5	69,5
	25	7,80	6,3	96,4	69,5
	30	7,40	6,1	95,8	67,7

Примечание. Условия обработки: жесткость небеленой целлюлозы 80 п. ед.; раствор моносульфита с рН 9,0; концентрация массы 6 %; продолжительность 60 мин.

Таблица 5

Влияние жесткости небеленой лиственной сульфатной целлюлозы на ее показатели после обработки

Жесткость небеленой целлюлозы, п. ед.	Показатели целлюлозы после обработки раствором					
	диоксида серы		бисульфита натрия		моносульфита натрия	
	Жесткость, п. ед.	Вязкость, МПа·с	Жесткость, п. ед.	Вязкость, МПа·с	Жесткость, п. ед.	Вязкость, МПа·с
93,0	—	—	81,0	—	81,0	—
80,0	—	—	71,0	—	70,0	—
72,0	59,3	80,6	55,3	131,4	54,0	139,1
67,0	—	—	57,0	—	—	—
60,0	42,4	78,6	54,0	100,5	—	—
56,0	—	—	49,0	90,5	50,5	71,1

Примечания. 1. Условия обработки: концентрация массы 4 %; температура 50 °С; продолжительность 60 мин; расход диоксида серы 5 кг/т. 2. Данные трех последних строк относятся к целлюлозе, полученной модифицированной варкой в производственных условиях.

жесткостью 67,2 и 53,0 п. ед. Образцы обрабатывали раствором бисульфита с расходом SO₂ 5 кг/т при температуре 60 °С и концентрации массы 4 % в течение 60 мин. КЩО проводили при температуре 95...100 °С, концентрации массы 10 %, расходе каустика 25 кг/т, давлении кислорода 0,4 МПа в течение 1 ч. Результаты представлены в табл. 6. При использовании образца большей жесткости получен дополнительный эффект ее снижения после КЩО, который соответствует уменьшению жесткости, достигнутому предварительной обработкой. Для образца с меньшей жесткостью не зафиксировано ее снижение после обработки бисульфитом. Суммарное снижение жесткости составило 24 п. ед., что соответствует ее уменьшению на одной ступени КЩО. Эти результаты подтверждают ранее сделанное заключение о неэффективности предварительной обработки целлюлозы с жесткостью менее 60 п. ед.

Таблица 6

Влияние предварительной обработки и степени КЩО на жесткость лиственной сульфатной целлюлозы

Схема обработки	Жесткость целлюлозы, п. ед.		
	исходной	после обработки NaHSO_3	после КЩО
КЩО NaHSO_3 —	67,2	—	43,0
КЩО	67,2	60,0	38,3
»	53,0	52,0	28,2

Таблица 7

Влияние предварительной обработки на расход хлора и показатели белевой целлюлозы

Схема отбелки	Расход хлора, кг/т	Белизна, %	*Разрывная длина, км	Сопротивление излому, ч. д. п.
X—Щ—Д—Щ—Д—К	45	88,1	8,55	545
NaHSO_3 —X—Щ— —Д—Щ—Д—К	40	88,5	8,00	572

Образец целлюлозы с жесткостью 67,2 п. ед. после делигнифицирующих ступеней КЩО и бисульфит — КЩО отбеливали по схеме X—Щ—Д—Щ—Д—К. Результаты отбелки приведены в табл. 7. Включение в схему отбелки ступени обработки бисульфитом при сохранении белизны и прочностных показателей целлюлозы позволило снизить суммарный расход хлора на 5 кг/т, что составило около 17 % от общего расхода активного хлора на отбелку.

Выводы

1. Проведение предварительной обработки раствором диоксида серы обеспечивает снижение жесткости лиственной сульфатной целлюлозы на 12...14 %. Оптимальные условия обработки: продолжительность 60 мин; расход диоксида серы 5 кг/т; температура при использовании водных растворов SO_2 40 °С, растворов моно- и бисульфита — 60 °С.

2. Основным фактором, определяющим эффективность обработки раствором диоксида серы, является жесткость небеленой целлюлозы. Для лиственной целлюлозы оптимальная жесткость составляет 65...75 п. ед.

3. Сочетание обработок водными растворами диоксида серы и КЩО позволяет получить дополнительное снижение жесткости перед отбелкой и сократить расход хлора на 15...17 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Samuelson O. Available and future applications of nitrogen compounds during bleaching // International Symposium on Wood and Pulp Chemistry.—France, 1987.—P. 301—307. [2]. Fossum G., Lindov's B., Persson L. G. // TAPPI J.—1983.—Vol. 66, N 12.—P. 60—62. [3]. Liebergott N., van Lierop B., Skothos A. A survey of the use in bleaching pulps. Part 1 // TAPPI J.—1992.—Vol. 75, N 1.—P. 145—152. [4]. Mill scale implementation of the recycled oxygen process / M. Muguet, P. Joly, D. Lachenal, B. Bohman // TAPPI J.—1990.—Vol. 73, N 12.—P. 127—137. [5]. Nitrogen dioxide preoxidation before oxygen delignification.