

УДК 676.1.022

*Т.А. Королева, Ю.В. Севастьянова, М.А. Холмова,
Л.А. Миловидова, Г.В. Комарова, В.И. Комаров*

Королева Татьяна Алексеевна родилась в 1974 г., окончила в 1996 г. Архангельский государственный технический университет, ассистент кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства АГТУ. Имеет 16 печатных работ в области исследования отбеливания целлюлозы.



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.



ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ДИОКСИДА ХЛОРА ПРИ ОТБЕЛКЕ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Разработана технология отбеливания «мягкой» ЕСФ для лиственной сульфатной целлюлозы без кислородно-щелочной делигнификации с включением предварительной обработки целлюлозы водным раствором диоксида серы, которая позволяет получить белую товарную целлюлозу (белизна 88...90 %) с высокими показателями вязкости и механической прочности.

Ключевые слова: лиственная сульфатная целлюлоза, гексенурановая кислота, технология отбеливания, пероксид водорода, диоксид хлора, факторы отбеливания, предварительный кислый гидролиз.

Наиболее перспективным направлением развития технологии отбелики целлюлозы является технология бесхлорной отбелики с пониженным расходом диоксида хлора (технология «мягкой» ECF).

Современные варианты технологии отбелики ECF разработаны в первую очередь для хвойной сульфатной целлюлозы. Такая технология предполагает использование модифицированной варки, двухступенчатой кислородно-щелочной обработки (КЩО) с последующей отбеликой в 4-5 ступеней с применением кислорода, диоксида хлора и пероксида водорода. Однако при производстве сульфатной лиственной целлюлозы из-за особенностей химического состава и морфологического строения древесного сырья, особенно произрастающего в северной климатической зоне, возможна более глубокая делигнификация уже при варке.

Ранее было показано [5, 9, 12], что включение КЩО в схему отбелики лиственной сульфатной целлюлозы не всегда эффективно, более экономичным и технологически целесообразным вариантом является стандартная пятиступенчатая схема. При этом варка может быть проведена до числа Каппа 13 ... 14 ед.

Дальнейшее снижение числа Каппа лиственной целлюлозы перед отбеликой может быть достигнуто удалением групп гексенурановой кислоты, а сокращение расхода диоксида хлора – оптимизацией условий на каждой ступени отбелики.

Целью настоящего исследования является разработка технологии отбелики «мягкой» ECF лиственной сульфатной целлюлозы с максимальным использованием потенциала таких белящих реагентов, как диоксид хлора и пероксид водорода, и включением ступени предварительной кислотной обработки для обеспечения снижения числа Каппа целлюлозы перед отбеликой.

Для достижения этой цели требовалось исследовать влияние предварительных обработок серной кислотой и водным раствором диоксида серы на свойства и белимость целлюлозы; определить оптимальные условия для обработки целлюлозы водным раствором диоксида серы; определить оптимальные условия для отдельных ступеней отбелики ECF целлюлозы; определить соотношение расходов диоксида хлора и пероксида водорода на делигнифицирующих ступенях отбелики целлюлозы для достижения максимального делигнифицирующего воздействия при минимальном расходе диоксида хлора; оценить прочностные свойства целлюлозы после отбелики.

Для удаления групп гексенурановой кислоты была предложена технология жесткого гидролиза лиственной целлюлозы серной кислотой (продолжительность 4 ч, температура 90 °С, рН целлюлозной массы 2,0 ... 2,5, концентрация массы 4,0 ... 4,5 %). Однако предложенные условия нетехнологичны, так как требуют сложного оборудования, дополнительного расхода тепла и соответственно высоких капитальных затрат.

Нами был опробован вариант кислотной обработки с использованием водного раствора SO₂ в более мягких условиях. Подробное изучение влияния таких обработок на содержание лигнина, групп гексенурановой кислоты, число Каппа, вязкость целлюлозы и содержание легкогидролизуемых

углеводов проводили на промышленных образцах лиственной сульфатной целлюлозы с числом Каппа 11 ... 14 ед. [2, 3].

Установлено, что основными факторами, влияющими на эффективность кислых предварительных обработок, являются температура и рН целлюлозной массы. Показано, что максимальная эффективность обработки водным раствором диоксида серы достигается при следующих условиях: температура 50 ... 60 °С; рН 2,5 ... 5,0; продолжительность 1 ч; концентрация массы 8 %. При рН 2,5 создаются условия, благоприятные для удаления групп гексенурановой кислоты, а при рН 5,0 – для снижения содержания экстрактивных веществ. В обоих случаях проведение обработки водным раствором диоксида серы позволяет повысить белизну лиственной сульфатной целлюлозы без увеличения расхода химикатов или сократить расход химикатов для достижения одинаковой белизны (табл. 1). Максимальное снижение числа Каппа (до 3 ед.) достигается в интервале температуры 50 ... 60 °С. Повышение температуры более 70 °С приводит к ухудшению растворения остаточного лигнина и экстрактивных веществ и в меньшей степени влияет на изменение числа Каппа.

Таблица 1

Влияние включения предварительных кислых обработок в схемы отбелки на характеристики беленой лиственной сульфатной целлюлозы

Схема отбелки	Расход ClO ₂ , кг/ед. Каппа	Начальное значение рН целлюлозной массы на ступени SO ₂	Белизна, %	Содержание экстрактивных веществ, %	Вязкость, мл/г
Д ₀ -Щ ₁ -Д ₁ -Щ ₂ -Д ₂	3,2	–	86,4	0,16	800
SO ₂ -Д ₀ -Щ ₁ -Д ₁ -Щ ₂ -Д ₂	3,2	2,5	87,6	0,15	805
КЩО-Д ₀ -Щ ₁ -Д ₁ -Щ ₂ -Д ₂	3,6	–	88,5	0,17	785
КЩО- SO ₂ -Д ₀ -Щ ₁ -Д ₁ -Щ ₂ -Д ₂	3,0	2,5	88,9	0,18	788
КЩО- SO ₂ -Д ₀ -Щ ₁ -Д ₁ -Щ ₂ -Д ₂	3,0	5,0	88,8	0,11	790

Таким образом, для снижения числа Каппа целлюлозы при одновременном снижении содержания остаточного лигнина и групп гексенурановой кислоты можно использовать более мягкие условия обработки водным раствором SO₂, которые легко вписываются в технологические параметры существующих схем бесхлорной отбелки целлюлозы.

На следующем этапе работы была проведена оптимизация ступеней отбелки диоксидом хлора и пероксидом водорода по технологии, исключая применение КЩО, с включением обработки водным раствором диоксида серы.

В результате исследований было установлено следующее [1 – 12].

1. Для полного использования окислительного потенциала диоксида хлора с целью достижения требуемого делигнифицирующего эффекта на ступени Д₀ и при последующем щелочном экстрагировании необходимо

проводить регулирование начального значения рН до уровня 2,0 ... 2,5 и поддерживать температуру на уровне 50 ... 60 °С. Оптимальным вариантом регулирования рН является проведение предварительной обработки водным раствором SO₂, так как начальное значение рН 2,5 на ступени D₀ устанавливается без дополнительного введения кислоты.

2. Для достижения максимального делигнифицирующего эффекта на ступени Щ₁ при введении пероксида водорода в схеме отбелки D₀-ЩП₁ должно быть определено оптимальное соотношение реагентов. Расход диоксида хлора на ступени D₀ характеризуется значением фактора Каппа (KF). Максимальный делигнифицирующий эффект при добавке H₂O₂ на ступени Щ₁ достигается в интервале KF = 0,10 ... 0,14. При дальнейшем повышении расхода диоксида хлора (KF = 0,17) введение на ступень щелочения пероксида водорода не приводит к дополнительному снижению числа Каппа по сравнению с обычным щелочением.

3. Для достижения более высокой белизны целлюлозы при наличии двух щелочных ступеней в схеме отбелки при минимальном расходе диоксида хлора на ступени D₀ целесообразно подавать основное количество пероксида водорода на ступень второго щелочения.

4. Для достижения максимальной белизны целлюлозы на ступени ЩП₂ достаточной является продолжительность обработки 2 ч. Увеличение продолжительности не приводит к существенному приросту белизны независимо от температуры и расхода пероксида водорода. Использование разработанного режима ступени ЩП₂ (продолжительность 2,0 ... 2,5 ч, температура 80 °С, расход пероксида водорода 10 ... 15 кг/т) не приводит к снижению показателей механической прочности целлюлозы.

5. Для достижения высокой белизны целлюлозы и сохранения ее вязкости необходимо на ступенях D₁ и D₂ поддерживать температуру 70 ... 75 °С и начальное значение рН 5 ... 6 при продолжительности обработки 3,5 ч.

Таблица 2

Условия проведения отбелки лиственной сульфатной целлюлозы по схеме SO₂-D₀-ЩП₁-D₁-ЩП₂-D₂

Параметры отбелки	Значения параметров для ступени отбелки					
	SO ₂	D ₀	ЩП ₁	D ₁	ЩП ₂	D ₂
Расход реагентов, кг/т:						
SO ₂	10	–	–	–	–	–
ClO ₂ в ед. активного хлора	–	15	–	15	–	10
NaOH	–	–	10	–	10	–
H ₂ O ₂	–	–	5	–	5	–
Температура, °С	60	50	70	70	70	70
Продолжительность, мин	60	60	120	210	120	210

pH _н	2,5	2,6	11,8	5,0	11,8	5,0
pH _к	3,5	2,8	10,7	4,5	10,7	4,5
Концентрация массы, %	8	8	8	8	8	8
Остаточное содержание химикатов, кг/т:						
ClO ₂ в ед. активного хлора	–	Следы	–	1,0	–	1,5
H ₂ O ₂	–	–	0,02	–	0,20	–

Таблица 3

Характеристика беленой лиственной сульфатной целлюлозы*

Схема отбелки	Белизна, %	Вязкость, мл/г	Разрывная длина, м	Сопротивление раздиранию, мН
SO ₂ -ЩП ₁ -Д ₁ -ЩП ₂ -Д ₂	90,0	915	9100	500
Д ₀ -ЩП ₁ -Д ₁ -ЩП ₂ -Д ₂	88,6	900	9000	495

* К целлюлозе марки ЛС-0 высшего качества предъявляются следующие требования: белизна не менее 89 %, сопротивление раздиранию не менее 480 мН, разрывная длина не менее 7500 м.

В табл. 2 приведен разработанный нами режим отбелки лиственной сульфатной целлюлозы по схеме SO₂-Д₀-ЩП₁-Д₁-ЩП₂-Д₂ с числом Каппа после варки 14 ... 16 ед.

Использование этого режима позволяет получить целлюлозу с конечной белизной 90 % при расходе диоксида хлора 40 кг/т (в ед. активного хлора) или 2,5 кг на единицу Каппа при суммарном расходе пероксида водорода 10 кг/т целлюлозы.

Таким образом, разработанная технология отбелки «мягкой» ЕСФ для лиственной сульфатной целлюлозы без КЩО с включением предварительной обработки водным раствором диоксида серы позволяет получить беленую товарную целлюлозу с белизной 88 ... 90 % (табл. 3), высокими показателями вязкости и механической прочности, снизить образование и сброс адсорбированных хлорорганических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

5

1. Влияние отбелки пероксидом водорода на физико-механические свойства целлюлозы / В.И. Комаров, Л.А. Миловидова, Г.В. Комарова и др. // Лесн. журн. – 2000. – № 4. – С. 45–52. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Влияние предварительных кислых обработок перед отбелкой на показатели лиственной сульфатной целлюлозы / Т.А. Королева, Г.В. Комарова, В.И. Комаров и др. // Лесн. журн. – 2002. – № 1. – С. 122–127. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Влияние предварительных перед отбелкой кислых обработок на изменение числа Каппа и удаление гексенуриновых кислот лиственной сульфатной целлюлозы / Г.В. Комарова, В.И. Комаров, Л.А. Миловидова и др. // Междунар. молодежн. эколог. форум стран Баренц региона – 2001. – Архангельск: АГТУ, 2001. – С. 184 – 185.

4. Казаков Я.В., Комаров В.И., Королева Т.А. Оптимизация параметров ступени отбели пероксидом водорода лиственной сульфатной целлюлозы // Аэрокосмическая техника и высокие технологии – 2000: Тр. науч.-техн. конф., Пермь, 12-14 апреля 2000 г. – Пермь, 2000. – С.106.

5. Комарова Г.В., Миловидова Л.А., Королева Т.А. Особенности отбели лиственной сульфатной целлюлозы // Современная наука и образование в решении проблем экономики Европейского Севера: Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Архангельск, 1999 г. – Архангельск: Институт эколог. проблем Севера Уро РАН, 1999. – С. 87–90.

6. Королева Т.А., Миловидова Л.А., Комаров В.И. Влияние отбели пероксидом водорода на механическую прочность лиственной сульфатной целлюлозы // Химия и технология растительных веществ: Тр. науч.-техн. конф., Сыктывкар, 2000 г. – Сыктывкар, 2000. – С. 106.

7. Миловидова Л.А., Королева Т.А. Влияние условий хлорирования и щелочения на показатели лиственной сульфатной целлюлозы // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр. – Архангельск: АГТУ, 1999. – Вып. 6. – С. 68–71.

8. Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Королева Т.А. Возможности повышения эффективности схемы отбели лиственной сульфатной целлюлозы без использования молекулярного хлора // Целлюлоза, бумага, картон. – 1999. – № 1-2. – С. 18–19.

9. Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Королева Т.А. К вопросу о целесообразности включения ступени кислородной делигнификации в схему отбели лиственной сульфатной целлюлозы // Вклад ученых АГТУ в развитие науки и техники: Сб. науч. тр. – Архангельск: АГТУ, 1999. – С. 87

10. Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Королева Т.А. Особенности бесхлорной отбели сульфатной лиственной целлюлозы // PAP-FOR – 2000: Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., С.-Петербург, 11-12 сентября 2000 г. – СПб., 2000. – С. 28–32.

11. Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Королева Т.А. Повышение эффективности схемы отбели лиственной сульфатной целлюлозы без использования молекулярного хлора // Научно-практ. конф., Архангельск., 1998 г.: Тез. докл. – Архангельск: Институт эколог. проблем Севера Уро РАН, 1999. – С. 57.

12. Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Королева Т.А. Предварительная обработка целлюлозы перед отбелкой // Экология–98: Конф. молодых ученых и специалистов, Архангельск, 23-25 июня 1998 г. – Архангельск: Институт эколог. проблем Севера Уро РАН, 1998. – С. 35.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 20.11.02

*T.A. Koroleva, Yu.V. Sevastjanova, M.A. Kholmova,
L.A. Milovidova, G.V. Komarova, V.I. Komarov*

Increasing Efficiency of Using Hydrogen Peroxide and Chlorine Dioxide under Bleaching Sulphate Softwood Pulp

The technology of bleaching “soft” ECF has been developed for sulphate softwood pulp without oxygen-alkaline delignification including preliminary treatment of pulp by water solution of sulfur dioxide. Such technology allows to produce bleached commercial pulp with brightness of 88...90% and high characteristics of viscosity and mechanical strength.
