

производства ПСВВ необходимо интегрировать его с производством сульфатной целлюлозы, имеющим максимально замкнутый водооборот.

Уменьшение или полное исключение сбрасываемых загрязнений от производства ПСВВ для предприятий, не имеющих замкнутого водооборота, связано с разработкой систем, обеспечивающих концентрирование отработанных растворов, выведение загрязнений из технологического цикла и их утилизацию. Для стоков с низким исходным содержанием сухих веществ наиболее приемлемым является метод низкотемпературной кристаллизации. Применительно к концентрированию разбавленных стоков этот метод требует реализации многоступенчатой схемы, которая в настоящее время прорабатывается.

Таким образом, проведенные исследования и расчеты показали принципиальную возможность промышленной реализации на интегрированных целлюлозно-бумажных предприятиях экологически безопасной технологии производства ПСВВ из лиственной древесины без значительных капитальных затрат на строительство систем концентрирования отработанных растворов. Прочностные характеристики полуфабриката позволяют использовать его в небеленом виде при производстве тарного картона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Курдин Дж. А. Производство высококачественной механической массы в Канаде // Целлюлоза, бумага, картон.—1992.—№ 1.—С. 21—22. [2]. Forrest R. Freeze-dried Crystallization system key to zero-effluent pulp mill // Pulp and Paper J.—1991.—N 7.—P. 29—31. [3]. Stevenson S. With a zero-effluent mill Millar Western will meet the stringent Saskatchewan standards // Pulp and Paper Canada.—1990.—V. 91, N 4.—P. 16—17.

Поступила 16 марта 1993 г.

УДК 676.1.023.1

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ ГИПОХЛОРИТНОЙ ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н. Н. КАЛИНИН

С.-Петербургская лесотехническая академия

В настоящее время на всех ступенях отбелики подача реагентов и нагрев целлюлозной массы осуществляются одновременно в различных смесителях, нагревателях или в вакуум-фильтрах. Исследование макрокINETИКИ подтверждает преобладающее влияние диффузионных факторов на скорость процесса отбелики целлюлозы [1].

Массоперенос реагента внутри волокна можно представить как диффузию в поре, совмещенную с химической реакцией. Описание этого процесса на основании модели нереагирующего ядра с переменным фронтом реакции известно как задача Стефана. Она имеет строгое решение при постоянстве искомой функции на границе, согласно которому степень превращения реагента пропорциональна корню квадратному из времени и коэффициента диффузии внутри поры. Аналогичный результат получен при описании процесса переноса вещества в пограничной к поверхности волокна пленке жидкости. Коэффициент диффузии в этом случае на порядок меньше, чем внутри поры, а значит, зависимости степени превращения от корня квадратного из времени для внешне- (I) и внутридиффузионной (II) стадий должны иметь разные углы наклона. Точка перегиба линейных зависимостей $x_A = f(\sqrt{\tau})$ для I и II стадий указывает на их временные границы. Результаты исследований влияния

интенсивности перемешивания, начальной концентрации реагента, температуры процесса и степени помола волокна подтверждают, что I стадия протекает во внешнедиффузионной области, а II — во внутридиффузионной.

Предложены и осуществлены несколько вариантов интенсификации процесса отбели в I стадии [3]. Проблема интенсификации во II стадии практически не решена, свидетельством чему служат по-прежнему работающие отбельные башни и неудачи диффузоров «Камюр». Основными факторами, влияющими на процесс внутренней диффузии, могут быть разность концентраций реагента на поверхности и внутри волокна, температура процесса и механическое воздействие на волокно, способствующие проникновению реагента внутрь волокна. Таким образом, ускорения процесса отбели можно ожидать при порционной подаче реагента и увеличении температуры.

На конференции ТАППИ (С.-Петербург, сентябрь 1992 г.) Н. Либерготт и Б. Ван-Лироп сделали сообщение о порционной подаче хлора на ступени хлорирования хвойной сульфатной целлюлозы [2]. Приведенные ими результаты показывают, что порционная подача хлора эффективна уже через 0,5 мин после начала отбели, а через 5 мин начинается активное хлорирование фенолов. Это подтверждает наши представления о кинетике, в соответствии с которыми процесс хлорирования сульфатной целлюлозы переходит во внутридиффузионную область через 1 мин после начала процесса, а в кинетическую — через 10 мин.

Нами изучено влияние порционной подачи гипохлорита на скорость отбели сульфитной целлюлозы Сясьского ЦБК после первой ступени хлорирования. Для обеспечения воспроизводимости эксперимента отбелку целлюлозы проводили в горизонтальном титановом автоклаве с мешалкой, обеспечивающей равномерную интенсивность перемешивания массы низкой и средней концентрации во всем объеме реактора, что исключало влияние этого фактора на скорость процесса. По стандартным методикам определяли белизну, вязкость, степень делигнификации (жесткость), разрывную длину целлюлозы, а также ХПК фильтрата.

В табл. 1 приведены результаты эксперимента. Для опыта № 1 весь гипохлорит подан в начале процесса одновременно. В последующих опытах (№ 2, 3, 4) вторую половину гипохлорита вводили через 5, 10 и 30 мин после начала процесса. Остальные условия процесса были одинаковыми для всех опытов: концентрация массы 10 %, температура 45 °С, общий расход гипохлорита 2 % от абсолютно сухого волокна.

Как видно из табл. 1, наибольший эффект достигается подачей части гипохлорита через 5 мин после начала процесса, т. е. при переходе процесса во внутридиффузионную стадию.

Таблица 1

**Влияние постепенной подачи реагента
на процесс гипохлоритной отбели
сульфитной целлюлозы**

Номер опыта	Жесткость, перм. ед.	Белизна, %	Вязкость, Па·с	Разрывная длина, м	ХПК шелока, мг O ₂ /л
Исходная	42,6	66,6	19,2	4640	—
1	9,8	77,7	12,1	5870	1400
2	11,0	81,2	17,3	6570	944
3	10,5	80,8	18,0	7350	864
4	11,0	80,8	17,3	6380	960

Результаты исследований, отражающие влияние изменения температуры на свойства целлюлозы, представлены в табл. 2.

Регулирование температуры процесса гипохлоритной отбелки осуществляли при помощи термостата, обогревающего рубашку реактора. Подъем температуры обрабатываемой массы от 45 до 60 °С происходил в течение 25...30 мин. Для сравнения поставлен опыт (№ 1) в изотермических условиях при температуре 45 °С. В опыте № 2 подъем температуры производили через 5 мин после начала опыта, поскольку за это время завершается первая внешнедиффузионная стадия процесса, в опыте № 3 — через 25 мин, что соответствовало середине второй внутридиффузионной стадии, которая продолжается с пятой до шестидесятой минуты. В опыте № 4 температуру поднимали через 1 ч после начала процесса, когда преобладающей становится кинетическая стадия и воздействие температуры должно быть наиболее заметно. Все опыты продолжали до массовой концентрации остаточного хлора 0,01 %, концентрация массы составляла 10 %, расход гипохлорита 2 % от абс. сухого волокна.

Таблица 2

Влияние увеличения температуры процесса на свойства целлюлозы и фильтрата

Номер опыта	Жесткость, перм. ед.	Белизна, %	Степень полимеризации	Разрывная длина, м	ХПК фильтрата, мг О ₂ /л
Исходная	42,6	66,6	612	4640	—
1	11,5	82,1	557	4630	1917
2	12,2	74,1	586	6190	1631
3	11,1	78,3	565	5450	1500
4	11,8	84,5	554	5390	1362

Результаты, представленные в табл. 2, подтверждают эффективность повышения температуры через 1 ч после начала процесса, при этом механические показатели целлюлозы не ухудшаются, а белизна заметно возрастает.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о многостадийном механизме отбелки целлюлозы, что позволяет обоснованно управлять процессом, скорость которого можно увеличивать путем порционной подачи реагента на второй внутридиффузионной стадии и повышения температуры при переходе в кинетическую область.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Калинин Н. Н. Исследование кинетики процессов взаимодействия волокнистых материалов с жидкими реагентами // Журн. прикладной химии.— 1984.— Т. 58, № 11.— С. 2538—2542. [2]. Либерготт Н., Ван Лироп Б. Новые достижения в области варки и отбелки // Материалы конференции PAPER-92.— С.-Петербург, 1992.— С. 129—175. [3]. Пономарев И. О., Калинин Н. Н. Интенсификация процессов отбелки целлюлозы // Бум. пром-сть.— 1983.— № 7.— С. 25—27.

Поступила 25 февраля 1993 г.