

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

ЛУДК 676.1.023.1

ВЛИЯНИЕ ХЕЛАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ
НА ПРОЦЕСС ОТБЕЛКИ ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ
РАСТВОРАМИ ДИТИОНИТА НАТРИЯТ. А. ТУМАНОВА, А. Р. ГАБРИЕЛЯН, В. А. ЧАСОВЕННАЯ,
Ю. И. ДЬЯЧЕНКО, С. С. ПУЗЫРЕВ

Ленинградская лесотехническая академия

Проблема отбелки древесной массы является весьма важной в современных условиях в связи с возрастающим дефицитом белых волокнистых полуфабрикатов. Поиск новых эффективных отбеливающих реагентов и их изучение представляют большой интерес. Отбелке дитионитом натрия (ДН) посвящено немного работ, а изложенные в них данные о режимах и влиянии хелатных соединений на протекание процессов в растворах ДН весьма противоречивы [2, 3, 6—10, 12, 13, 15].

В настоящей работе приведены результаты изучения влияния предварительной обработки небеленого полуфабриката раствором ЭДТА (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) на процесс разложения ДН и свойства белимой волокнистой массы.

В качестве полуфабриката использовали рафинерную древесную массу (РДМ) Сыктывкарского ЛПК из древесины ели со степенью помола 65 °ШР, массовой долей лигнина 30, смол и жиров — 4,2, зольных веществ — 0,8 %. Препарат ДН содержал 82,4 % дитионита, 10,0 % сульфита, 6,0 % сульфата и 1,5 % тиосульфата.

Отбелку образцов РДМ раствором ДН производили при температуре 20, 35, 55 и 70 °С. Во время опытов величина рН растворов не менялась и была равной 5, 6, 7. Продолжительность отбелки τ составляла от 15 до 120 мин, концентрация отбелочного раствора по ДН — 20,6 ммоль/л, концентрация массы — 3 %.

Образцы небеленой РДМ предварительно обрабатывали раствором ЭДТА (из расчета 0,25 % к массе абс. сухого вещества). В нагретую реакционную массу после установления рН вносили при перемешивании навеску ДН. Параллельно проводили опыты по отбелке в тех же условиях, но без обработки ЭДТА. После отбелки массу промывали водой до нейтральной реакции.

В отработанном отбелочном растворе определяли содержание С дитионита натрия, гидросульфита, тиосульфата, сульфата [1], рН (рис. 1), а также наличие катионов железа и марганца. В образцах массы после промывки фиксировали содержание золь, а затем — железо и марганец в ней с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС-1N (ГДР). Белизну отливок (Б) определяли на лейкометре.

Для изучения реверсии белизны РС рафинерной древесной массы использовали УФ-излучение с длиной волны 340 нм. Продолжительность освещения 15 ч.

Полученные кинетические кривые разложения ДН и образования гидросульфита аппроксимировали уравнениями кубической параболы. Сравнение результатов расчета показало, что коэффициенты кинетических уравнений b_1 , отвечающие начальной скорости разложения, возрастают по модулю при снижении рН и в целом — с увеличением температуры. В присутствии РДМ процесс разложения ДН сначала ускоряется, затем резко замедляется [1].

По температурной зависимости находили эффективную энергию активации E_a^\ddagger разложения ДН. Выявлена связь между E_a^\ddagger и рН: при величине рН, равной 7 и 6, эффективная энергия активации соответственно составляет 18 ± 4 и 8 ± 1 кДж/моль, а при рН 5 — около 0 кДж/моль. Это говорит о том, что на механизм реакций (или соотношение долей их участия в общей сумме реакций) активно влияет рН.

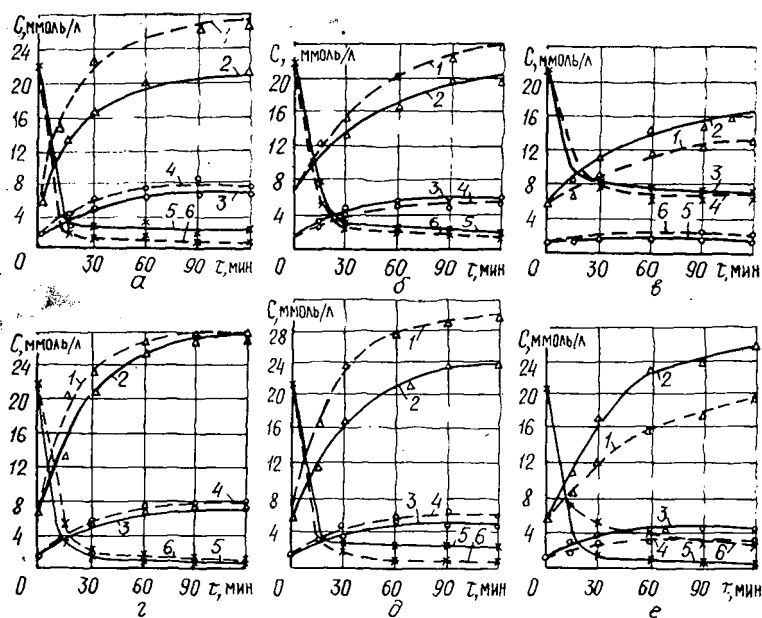


Рис. 1. Изменение состава водных растворов ДН в процессе отбеливания РДМ при температуре и рН: а—35 и 5; б—35 и 6; в—35 и 7; г—70 и 5; д—70 и 6; е—70 °С и рН 7; 1, 2—концентрация ионов HSO_3^- ; 3, 4— $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 5, 6— $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$; 1, 4, 6—РДМ, не обработанная раствором ЭДТА

На основании результатов анализа был рассчитан баланс по соединениям серы при разложении ДН для продолжительности отбеливания 60 мин (табл. 1).

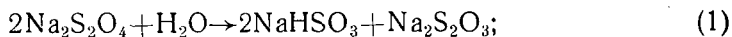
Таблица 1

Температура отбеливания, °С	рН отбельного раствора	Расход $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, %				
		общий	на образование соединений серы			
			HSO_3^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_4^{2-}	неидентифицированных и S^0
35	5	96,1	54,0	29,4	10,6	2,1
		89,6	38,3	27,0	8,3	16,0
	6	90,2	43,4	18,1	15,2	13,5
		89,6	33,3	93,5	7,8	25,0
	7	65,9	31,4	6,9	27,1	0,5
		60,7	29,2	5,1	13,2	13,2
70	5	97,5	55,8	25,5	16,0	0,2
		94,7	55,6	29,7	7,8	1,6
	6	97,5	57,0	22,5	22,0	—
		93,5	46,3	24,1	12,0	10,9
	7	80,1	33,8	12,9	30,5	2,9
		94,4	49,3	20,3	10,1	14,7

Примечание. Здесь и далее в числителе — данные для РДМ без обработки раствором ЭДТА, в знаменателе — с обработкой.

Установлено, что введение волокнистой массы в растворы ДН вызывает перераспределение в расходе его по соединениям серы. Характер перераспределения в балансе зависит главным образом от рН растворов. Обработка РДМ хелатным соединением мало влияет на протекание химических реакций при отбелке.

Данные табл. 1 были использованы в общем процессе разложения ДН для оценки относительной доли следующих реакций:



Доля реакции (1) определяется из отношения $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\Delta\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, а реакции (2) — $\text{HSO}_3^-/\Delta\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. При рН, равном 5 и 6, доля этих реакций составляет около 60 %, т. е. они являются основными в образовании HSO_3^- . Соотношение этих реакций, их доля в общем отбельном процессе в большей степени зависят от рН и температуры, чем от присутствия хелатного соединения (табл. 2).

Таблица 2

рН отбельного раствора	Температура отбели, °С	Доля реакций		рН отбельного раствора	Температура отбели, °С	Доля реакций	
		1	2			1	2
5	20	0,57	0,05	6	55	0,51	0,02
		0,50	0,06			0,44	0,12
	35	0,60	0,05		70	0,52	0,06
		0,61	0,06			0,46	0,11
	55	0,65	0,02		20	0,16	0,11
		0,53	0,08			0,18	0,19
70	0,63	0,04	35	0,17	0,04		
	0,52	0,08		0,21	0,21		
6	20	0,65	0,07	55	0,31	0,07	
		0,46	0,16		0,16	0,13	
	35	0,52	0,04		70	0,43	0,05
		0,53	0,08			0,32	0,19

Без добавок древесной массы при величине рН, равной 6 и 7, доля реакции (1) составляет 0,04, реакции (2) — 0,4 ... 0,5, а при рН 5 — 0,34 и 0,04 соответственно.

Зависимость прироста белизны ΔB от условий отбели представлена на рис. 2. Наибольший прирост приходится на первые 30 ... 60 мин, в дальнейшем он может даже снижаться, особенно в опытах без обработки волокна хелатным реагентом. Обработка хелатным реагентом способствует значительному приращению белизны, а также снижению реверсии белизны РДМ, прежде всего при максимальной продолжительности отбели (табл. 3).

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что максимальной скорости изменения белизны соответствует максимальная скорость образования ионов HSO_3^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, т. е. максимальная скорость реакции (1).

Сделана попытка оценить эффективную энергию активации отбельного процесса. Для этого от графически сглаженных значений белизны перешли к отношениям коэффициентов светопоглощения и светорассеяния K/S [14]. Оказалось, что энергия активации отбельного процесса (в пределах ошибки) не зависит от обработки РДМ раствором ЭДТА и

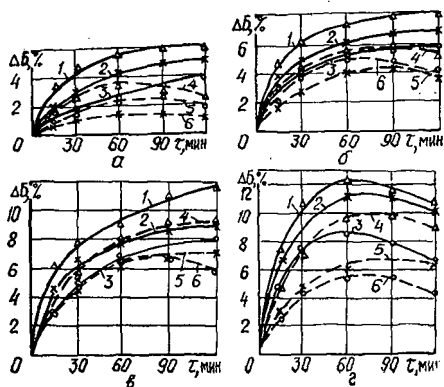


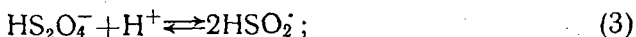
Рис. 2. Влияние обработки РДМ раствором хелатного соединения на повышение белизны в процессе отбели растворами ДН при температуре: а—20; б—35; в—55; г—70 °С; 1, 4—рН 7; 2, 5—6; 3, 6—5; 4, 5, 6—РДМ, не обработанная раствором ЭДТА

Таблица 3

рН отбельного раствора	Температура отбели, °С	Снижение белизны (—ΔБ), %, при продолжительности отбели, мин		Реверсия белизны, %, при продолжительности отбели, мин		рН отбельного раствора	Температура отбели, °С	Снижение белизны (—ΔБ), %, при продолжительность отбели, мин		Реверсия белизны, %, при продолжительности отбели, мин	
		60	120	60	120			60	120	60	120
5	20	3,3	7,4	3,3	3,5	6	55	4,2	4,4	3,6	3,3
		3,8	2,9	2,5	2,2			6,7	3,7	4,9	1,8
	35	3,8	3,8	3,4	3,6		70	6,7	9,0	6,5	9,5
		3,5	2,6	3,1	1,9			5,8	5,6	3,8	2,4
	55	6,0	9,8	5,3	8,0		20	6,1	7,4	6,0	7,7
		5,4	4,3	4,8	3,3			6,8	4,6	6,0	4,6
70	5,9	8,0	5,5	6,8	35	4,5	4,8	4,4	4,8		
	4,4	3,6	3,3	3,1		5,4	4,7	4,8	3,2		
6	20	3,0	2,1	3,0	3,9	55	4,2	5,0	3,7	4,6	
		4,2	3,4	1,7	2,8		4,0	3,4	4,8	2,0	
	35	4,8	3,0	4,5	4,4		70	6,0	6,2	10,0	6,0
		2,7	3,3	2,1	2,3			6,7	4,7	5,0	3,8

величины рН (в пределах условий опыта) и в среднем составляет 15 кДж/моль.

Из приведенных результатов следует, что лимитирующей стадией процесса отбели является внутренняя диффузия, в этом случае энергия активации кинетической стадии примерно вдвое превосходит полученную нами величину [5]. Низкие значения энергии активации указывают на возможность участия в процессе отбели таких активных частиц, как свободные радикалы HSO_2^- или ион-радикалы $\text{SO}_2^{\cdot-}$, образующиеся в качестве интермедиатов при разложении ионов по следующему механизму [11]:



Для построения математических моделей процессов отбели проведены опыты по плану Бокса V_3 [4]. В качестве функций отклика выбраны изменение белизны, степень реверсии белизны, доля ионов $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, израсходованных и пошедших на образование HSO_3^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. По

уравнениям регрессии определены оптимальные условия отбелки (максимальные значения ΔB). Расчет оптимумов (минимумов) значений РС, проведенный по уравнениям

$$Y_1 = 3,505 - 0,140X_1 + 3,170X_2 + 0,108X_3 + 0,395X_1^2 - \\ - 1,655X_2^2 + 1,255X_3^2 - 0,008X_1X_2 - 0,125X_1X_3 - 0,300X_2X_3; \\ Y_2 = 2,962 + 0,350X_1 + 1,540X_2 + 0,210X_3 + 1,387X_1^2 - \\ - 2,362X_2^2 - 0,212X_3^2 + 0,325X_1X_2 - 0,200X_1X_3,$$

показал, что минимум РС отвечает условиям, в которых отбелка практически не протекает (Y_1 , Y_2 — значения РС в опытах с обработкой и без обработки хелатным соединением; X_1 — рН среды, пределы варьирования 5...7; X_2 — продолжительность отбелки, 15...120 мин; X_3 — температура раствора, 20...70 °С).

Для уточнения технологических рекомендаций, принимая во внимание как ΔB , так и РС, проводили расчет ожидаемых значений белизны после старения РДМ для данной исходной белизны и выбирали условия максимума. Кроме того, рассчитаны отвечающие концу отбелки составы отбелочных растворов по основным компонентам.

При сопоставлении результатов оптимизации видно, что в присутствии ЭДТА растет ΔB оптимума и снижается РС. Значения ΔB для оптимума с учетом старения значительно меньше отличаются от ΔB до старения. В этом случае более полно расходуется ДН, повышается количество образовавшихся в растворе ионов HSO_3^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Представим уравнение регрессии в безразмерных координатах

$$Y_3 = 7,787 + 0,960X_1 + 3,500X_2 + 1,310X_3 - 0,487X_1^2 - \\ - 3,787X_2^2 - 0,137X_3^2 + 0,900X_1X_2 + 0,350X_1X_3 + 0,775X_2X_3,$$

где Y_3 — прирост белизны;

X_1 , X_2 , X_3 — то же, что в уравнениях для Y_1 и Y_2 .

Остаток ДН составил 0 %, HSO_3^- образовалось 56,1 %, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ — 22,0 %.

Наиболее вероятным механизмом влияния ЭДТА на процессы разложения ДН и отбелки РДМ является связывание в прочные комплексы каталитически активных ионов d -элементов. Результаты анализов показывают, что предварительная обработка РДМ раствором ЭДТА, не снижая зольности, приводит к уменьшению среднего суммарного содержания в массе волокна ионов железа примерно на 30 %, а марганца — примерно на 80 %. Очевидно, уменьшение их содержания приходится на комплексы, сорбированные массой и десорбированные в процессе ее промывания. Таким образом, ЭДТА частично связывает ионы железа и более полно — ионы марганца, что способствует повышению белизны и стабильности РДМ при отбелке.

Выводы

1. Обработка волокнистой массы хелатным соединением (ЭДТА) способствует повышению белизны и снижению степени старения. При этом снижение реверсии белизны может быть достигнуто увеличением продолжительности отбелки до 120 мин.

2. Обработка РДМ ЭДТА приводит к возрастанию скорости отбелки без изменения эффективной энергии активации, что указывает на единый механизм реакций. Выявлена одна из реакций, протекающих в растворе при отбелке.

3. Применение предварительной обработки РДМ хелатным соединением способствует более полному использованию отбелочного реагента.

4. Предложен оптимальный режим отбеливания (температура 70 °С, время 120 мин, рН 6,4 при начальной концентрации ДН 20,6 ммоль/л и концентрации массы 3 %), позволяющий повышать белизну на 10,5 % при РС, равном 2,6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Влияние различных факторов на состав водного раствора дитионита натрия / Т. А. Туманова, Ю. И. Дьяченко, А. Р. Габриелян, С. С. Пузырев // Химия и химич. технология.—1990.—№ 11.—С. 28—34.—(Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Заявка 3 308 298 (ФРГ), МКИ D21 C 9/10. Verfahren zur reduktiven Bleiche von Holzstoff / Melzer T.—Опубл. 13.09.84. // Изобрет. стран мира: Реф. информ.—1985.—№ 3.—С. 8. [3]. Заявка № 56-76798 (Япония), МКИ D21 C 9/10, D21 C 3/22. Способ отбелики целлюлозы высокого выхода / Йоцуя М., Танака И., Косидзука Т.—Опубл. 12.01.82. [4]. Пен Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства.—Красноярск: Изд-во Красноярск. ун-та, 1982.—192 с. [5]. Физическая химия / Под ред. акад. Б. П. Никольского.—Л.: Химия. 1987.—880 с. [6]. Fluet A. Formation de thiosulfate dans les systemes de blanchiment des patcs mecaniques: Conf. technol. estivale, Pointe-au-Pic, 28—29 Mai, 1987.—S. 1.—P. 43—52. [7]. Ganguli K. K. Sodium hydrosulfite bleaching of TMP improved with metal chelants // Pulp and Pap.—1980.—Vol. 54, N 10.—P. 108—112. [8]. Gellerstedt G., Petterson B. Autoxidation of lignin // Svensk Papperstidn.—1980.—Vol. 83, N 11.—P. 314—318. [9]. Hart T. R. Chelating agents in the Pulp and paper industry // Tappi.—1981.—Vol. 64, N 3.—P. 43—44. [10]. Hart T. R. Mechanical pulp bleaching costs cut with proper use of chelating agents // Pulp and Pap.—1981.—Vol. 55, N 6.—P. 138—140. [11]. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of sodium dithionite in aqueous solution / R. G. Rinker, S. Lynn, D. M. Mason, W. H. Corcoran // Ind. Eng. Chem. Fund.—1965.—Vol. 4, N 3.—P. 282—288. [12]. Melzer T. Kinetics of bleaching mechanical pulps by sodium dithionite: Int. Pulp Bleach. Conf., Quebec City, 18—21 June, 1985.—Montreal.—P. 69—73. [13]. Melzer T., Tibbling P., Tokio P. Hydrosulfit-Bleiche von holzhaltigen Faserstoffen im Bereich mittlerer Stoffdichten // Wochenbl. Papierfabr.—1985.—113, N 18.—S. 684—688. [14]. Polcin T., Rapson W. N. Spectrophotometric study of wood chromophores in situ. I. The method of differential (K/S)_λ curves related to bleaching and color reversion // Tappi.—1969.—Vol. 52, N 10.—P. 1960—1965. [15]. Whiting P., Piltcher T. M., Manchester D. F. Factors affecting the use of chelating agents to aid the brightening of mechanical pulps // T. Pulp Pap. Sci.—1984.—Vol. 10, N 5.—P. 119—126.

Поступила 9 июля 1990 г.

УДК 541.18.025 : 676.017

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В БУМАГЕ ПРИ КОМПЛЕКСНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Т. Н. ГРУЗДЕВА, Б. П. ЕРЫХОВ, А. Н. НАУМОВ,
А. П. ПЛОТНИКОВ

Ленинградская лесотехническая академия

Нами обнаружено и экспериментально доказано наличие тиксотропии в воздушно-сухих целлюлозно-бумажных материалах [2, 3, 5, 6]. После появления установок УРОМС [1, 7] работа по изучению эффекта упрочнения бумаги при динамическом воздействии была продолжена не только с утилитарной точки зрения, но и с позиций их влияния на результаты измерения вязкоупругих характеристик высокочастотным крутильным маятником [1, 4]. В данной работе измерение их в резонансном режиме нагружения представляет собой динамическое воздействие на структуру целлюлозно-бумажного материала. Таким образом, данная статья преследует две цели: познавательную и методологическую.