

В изученном диапазоне значений степени полимеризации эфиров целлюлозы видно, что она в большей мере влияет на разрывное удлинение, чем на прочность пленок.

Прочность на разрыв и относительное удлинение пленок, полученных из АЦ, выделенного из модифицированной древесины и затем отбеленного, и прочность пленок из промышленного ТАЦ соизмеримы.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана принципиальная возможность получения высокозамещенных эфиров целлюлозы из древесины нетрадиционным способом без предварительного выделения целлюлозы. Эфиры целлюлозы могут быть выделены из модифицированной древесины с выходом 98...100 % от теоретически возможного и степенью чистоты более 97 %.

Выделенные эфиры целлюлозы обладают пленкообразующими свойствами. Полученные АЦ пленки, имеющие высокие прочностные характеристики, не уступают пленкам, из промышленного АЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Barkalow D.G., Rowell R.M., Joung R.A. A new approach to the production of cellulose acetate // Polym. Mater. Sci and Eng.: Proc. ACS. Div Polim Mater. - Spring Meet., Denver, Colo' 87, Washington, D.C. - 1987. - Vol. 57. - P. 52-56.
[2]. Rowell R.M., Joung R.A. A new approach to the production of cellulose acetate // Abstr. Pap., 194 th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.) - New Orleans, Washington, 1987. - P. 1061.

Поступила 26 сентября 1996 г.

УДК 676.16.023

И.С. ГЕЛЕС

Петрозаводский государственный университет

Гелес Иосиф Соломонович родился в 1933 г., окончил в 1956 г. Ленинградский технологический институт, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Петрозаводского государственного университета. Имеет около 300 печатных трудов в области научного обоснования и разработки экологически чистых ресурсосберегающих технологий при использовании древесной биомассы, применения отходов древесного сырья для очистки сточных вод различных производств.



К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУЛЬФИТНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ В СВЯЗИ С ИХ «ОБЕССМОЛИВАНИЕМ»

Разработаны основы технологии, позволяющей без применения ПАВ и традиционных отбеливающих реагентов в значительной степени удалять экстрактивные вещества без существенной потери белизны целлюлозы и использовать сточные щелочные воды для получения варочных растворов.

Technological basis has been developed allowing to withdraw extractives to a considerable extent without applying surface-active substances and traditional bleaching reagents not loosing pulp whiteness and to use waste alkaline waters for obtaining cooking solutions.

Ранее нами [4] была теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность получения сульфитным способом из безъядровой древесины сосны небеленой целлюлозы с повышенной белизной и меньшим содержанием остаточного лигнина по сравнению с еловой. Белизна небеленой сосновой целлюлозы составляла 58...71 %, у значительной части образцов – 63...65 %, что в среднем существенно выше, чем у древесных масс и небеленой сульфитной целлюлозы из ели, белизна которых колебалась в пределах 54...61 % [1, 5]. Этими значениями лимитируется в основном белизна газетной бумаги. Для ее повышения применяют специальные меры, в частности используют полубеленую и беленую сульфитную целлюлозу и др. Это усложняет и удорожает производство бумаги подобного композиционного состава, конечная продукция из которой предназначена часто для разового пользования. По нашему мнению, введение в композицию этого полуфабриката из сосны повысило бы белизну бумаги, а еловая древесина могла быть направлена на производство механических древесных масс, что в итоге сказалось бы на эффективности производства. Однако небеленая сульфитная сосновая целлюлоза отличается от аналогичной еловой большим содержанием смол и жиров. Следует признать, что, несмотря на многолетние и многочисленные работы по снижению содержания экстрактивных веществ (ЭВ), эта проблема остается актуальной. В значительной степени она связана с использованием свежезаготовленной древесины [11, 13]. Если раньше основным мероприятием по снижению как общей, так и «вредной» смолистости считалась выдержка баланса в штабелях в течение нескольких месяцев, то в последние годы эту проблему решают за счет использования различных добавок в ходе проведения основных технологических процессов. Так, рекомендуется вводить смеси ПАВ при варке [2], промывать небеленую целлюлозу в присутствии добавок [9], обрабатывать ее в щелочной среде с ПАВ, гипохлоритом и др. [7, 10].

Поэтому для применения небеленой целлюлозы из сосны необходимо преодолеть указанные затруднения. Однако, как показали опыты, содер-

жание ЭВ удается существенно снизить даже путем простой щелочной обработки. На такую возможность применительно к сосновой целлюлозе указывали авторы работы [6]. Согласно нашим данным, при щелочении одновременно происходит снижение содержания ЭВ, степени делигнификации и белизны (табл. 1). Причем такая закономерность характерна для небеленой сульфитной целлюлозы из разных пород древесины. Опыты подтвердили также мнение [3] о худшей «обессмоливаемости» целлюлозы из березы. Таким образом было установлено, что при щелочном воздействии в значительной степени теряются преимущества небеленой сосновой целлюлозы.

Таблица 1.

Характеристика небеленой сульфитной целлюлозы в процессе щелочения

Целлюлоза	Степень делигнификации	Белизна, %	Снижение белизны, %	Доля ЭВ, %	Снижение доли ЭВ, %
Еловая: Кондопожского ЦБК	<u>27,1</u>	<u>58,6</u>	14,30	<u>1,89</u>	59,2
	27,0	50,2		0,77	
смесь	<u>39,9</u>	<u>62,1</u>	5,64	<u>1,48</u>	45,9
	37,9	58,6		0,80	
Выборгского ЦБЗ	<u>37,7</u>	<u>64,0</u>	5,62	<u>1,72</u>	65,1
	37,3	60,4		0,60	
Ляскельского ЦБЗ	<u>56,1</u>	<u>51,8</u>	1,16	<u>1,34</u>	44,8
	50,6	51,2		0,74	
Сосновая лабораторной варки	<u>20,7</u>	<u>60,8</u>	9,56	<u>1,29</u>	68,1
	17,3	55,0		0,41	
	<u>18,5</u>	<u>65,6</u>		3,36	
Березовая лабораторной варки	14,9	63,4	11,00	0,73	36,6
	<u>20,2</u>	<u>45,5</u>		<u>1,61</u>	
	16,0	40,5		1,03	
	<u>25,1</u>	<u>40,1</u>	12,50	<u>1,86</u>	29,4
	19,4	35,1		1,31	

Примечания: 1. В числителе приведены данные для образцов исходной целлюлозы, в знаменателе – для целлюлозы после щелочения (расход NaOH – 1 % от исходной абс. сухой массы). 2. Здесь и далее, в табл. 2 – 4, доля ЭВ определена в спирто-бензольной среде (соотношение 2 : 1).

Перед нами стояла цель разработать технологию «обессмоливания» небеленой сосновой целлюлозы с сохранением белизны или потерей не более 5 % (относительных) от ее исходных значений. Кроме того, в процессе обработки не следовало применять ПАВ и традиционные отбеливающие реагенты (хлор, гипохлорит, перекиси и др.) и направлять сточные воды на очистку. Эти важные ограничительные требования должны были предупредить дополнительную нагрузку на очистные сооружения и окружающую среду.

Для приближения к реальным условиям и предотвращения потерь ЭВ использовали только свежезаготовленную сосну. Для получения небеленой целлюлозы с повышенной белизной выбирали деревья в возрасте не старше 50 лет (обычно 35–40 лет), что обусловлено двумя обстоятельствами: во-первых, в этот период проводится одно из основных лесохозяйственных мероприятий – рубки прореживания, в результате чего образуются св-

щественные объемы древесного сырья именно для химико-механической переработки; во-вторых, на Северо-Западе европейской части России как раз в этом возрасте особенности морфологии трахеид и химического состава (отсутствие заметного количества «ядровых» веществ) у сосны создают предпосылки получения небеленой сульфитной целлюлозы повышенной белизны, что уже отмечалось выше.

Другим видом сырья, использованного в экспериментах, являлась технологическая щепка из отходов лесопиления сосны, представляющая собой, как известно, в основном заболонь, отвечающую указанным требованиям. Щепу получали на промышленной рубительной машине, сортировали на крупную (более 30 мм) и мелкую (менее 5 мм) фракции. Средние пробы щепы хранили в полиэтиленовых мешках. Варки вели используя кислоту Кондопожского ЦБК.*

На основании многочисленных опытов были разработаны основы технологии, удовлетворяющей указанным выше требованиям. Она апробирована на небеленой сульфитной целлюлозе из сосны и лиственных пород. Нужно отметить, что белизна исходной сосновой целлюлозы колебалась от 54 до 67 %, значительно больший диапазон был у целлюлозы из березовой древесины (39 ... 59 %). Такой разброс белизны, по-видимому, связан с присутствием некоторого количества ядровых веществ, особенно фенольных компонентов у березы [12], хранением во влажном состоянии, использованием для варки производственной кислоты разного срока изготовления и др.

При специальной щелочной обработке, параметры которой находились в пределах значений, характерных для данной операции (концентрация массы, продолжительность, температура и др.), вводились некоторые добавки. При этом эффективность обессмоливания несколько снижалась, оставаясь на достаточно высоком уровне, а изменение белизны неоднозначно: в одних случаях она уступает первоначальным значениям, в других – даже превосходит их. Однако ее понижение не превышает 5 % отн., а получаемые значения позволяют использовать целлюлозу в композиции многих видов бумаг без дополнительной отбелки.

Понижение белизны в ходе разработанного технологического процесса происходило у образцов сосновой целлюлозы, имеющих повышенное ее значение. При белизне ниже 60 % наблюдается некоторый рост, достигающий 6 % и более (табл. 2).

Для большинства образцов сосновой целлюлозы достигнутое обессмоливание (23,7...49,3 %) можно признать удовлетворительным.

У небеленой сульфитной целлюлозы из березы указанная обработка вызывает аналогичные эффекты, хотя содержание ЭВ снижается в меньшей степени. Для целлюлозы из осины такое щелочение дало положительные результаты по обоим контрольным критериям – белизне и содержанию смол и жиров (табл. 2).

* В экспериментах принимали участие младший научный сотрудник Г. М. Левкина, инженеры Ю. М. Клеманский, Т. В. Крутова, Е. С. Софронов.

Таблица 3

**Характеристика небеленой сульфитной целлюлозы лабораторных варок
в процессе специальной обработки**

Целлюлоза	Степень де- лигнификации	Белизна, %	Снижение белизны, %	Доля ЭВ, %	Снижение доли ЭВ, %
Сосновая: сульфитная	17,6	<u>66,2</u>	-2,57	<u>1,59</u>	45,9
	13,9	64,5		0,86	
	<u>17,5</u>	<u>63,4</u>	-2,21	<u>2,03</u>	49,3
	16,2	62,0		1,03	
	<u>40,2</u>	<u>65,1</u>	-3,84	<u>1,96</u>	47,5
	37,1	62,6		1,02	
	<u>9,4</u>	<u>57,1</u>	+4,38	<u>1,38</u>	42,7
	8,6	59,6		0,79	
	<u>30,0</u>	<u>61,3</u>	+0,98	<u>1,50</u>	31,3
бисульфитная	26,6	61,9		1,03	
Березовая сульфитная	<u>31,4</u>	<u>51,9</u>	-4,63	<u>2,22</u>	23,7
	28,4	49,5		1,70	
	<u>19,8</u>	<u>54,3</u>	+6,64	<u>1,90</u>	27,9
	17,7	57,9		1,37	
Осиновая сульфитная	<u>12,4</u>	<u>56,9</u>	+5,45	<u>1,25</u>	47,6
	9,6	60,0		0,66	

Примечание. В числителе приведены данные для образцов исходной целлюлозы, в знаменателе – для целлюлозы, прошедшей специальную обработку.

В соответствии с исходными требованиями, воды от ступени щелочения следовало использовать в технологическом процессе, а не сбрасывать на очистные сооружения. Подобно щелокам от горячего облагораживания [8] указанные стоки были использованы для приготовления варочной кислоты. Результаты сравнительных опытов приведены в табл. 3. Интересно, что все варки на опытной кислоте, т. е. с использованием щелочных вод, дали небеленую целлюлозу с меньшим содержанием остаточного лигнина, несколько лучшей белизной, но с повышенным содержанием ЭВ. Таким образом, использование стоков от ступени щелочения для приготовления варочного раствора не сказывается отрицательно на результатах варки, а в щелоках наблюдается некоторое возрастание РВ.

Проведенные эксперименты показали реальную возможность использования безъядровой древесины сосны для получения небеленой сульфитной целлюлозы с повышенной белизной и значительно сниженным содержанием ЭВ. Одновременно установлено, что разработанная нами щелочная обработка оказывает аналогичный эффект на небеленую бисульфитную сосновую целлюлозу и сульфитную целлюлозу из лиственных пород древесины (табл. 3). Показано, что применение вод от щелочной обработки для получения варочной кислоты не приводит к негативным результатам, а по ряду показателей получаемая целлюлоза превосходит контрольные образцы. Эти эксперименты показали принципиальную возможность создания бессточной технологии «обессмоливания» целлюлозы с улучшенной белизной.

Как уже отмечалось, предложенная технология не предусматривает применение каких-либо отбеливающих реагентов.

Таблица 3

Результаты сравнительных варок

Целлюлоза	Выход массы, %		Степень делигнификации	РВ щелока, %	Доля ЭВ, %	Белизна, %
	сортированной	общий				
Сосновая:	<u>49,65</u>	<u>50,3</u>	<u>28,9</u>	<u>1,87</u>	<u>1,20</u>	<u>61,4</u>
сульфитная	48,3	49,5	27,0	1,97	1,44	60,8
бисульфитная	<u>50,3</u>	<u>51,0</u>	<u>40,5</u>	-	<u>1,09</u>	<u>56,4</u>
	50,1	51,1	34,8		0,99	57,4
Еловая	<u>51,7</u>	<u>53,2</u>	<u>34,6</u>	<u>1,58</u>	<u>0,74</u>	<u>51,1</u>
сульфитная	52,8	52,8	27,9	1,78	0,78	52,5
Березовая	<u>54,8</u>	<u>54,8</u>	<u>26,5</u>	-	<u>1,24</u>	<u>43,8</u>
сульфитная	52,0	52,0	18,7		1,47	44,3

Примечание. В числителе приведены данные при использовании контрольной варочной кислоты, в знаменателе – опытной.

Полученные результаты (см. табл. 1) отражают положительное влияние обычной щелочной обработки на содержание ЭВ и степень делигнификации. Эффективность этой операции на весь процесс традиционной отбеливки проверена на образцах небеленой сульфитной целлюлозы из березы, у которых значительно труднее удаляются ЭВ. Это позволило (табл. 4) выбрать традиционную схему включающую хлорирование и гипохлоритную отбеливку. Предварительное щелочение привело к ряду положительных эффектов: снизился общий расход активного хлора на отбеливку на 8,4 %, возросла белизна целлюлозы на 2,1 %, достигая 86,9 %, степень обессмоливания составила 56,2 % против 37,3 % при обычной схеме (табл. 4). Указанная обработка не отразилась негативно на основных физико-механических показателях целлюлозы (табл. 5), у которой по сравнению с небеленой несколько снизились разрывная длина и сопротивление продавливанию, но возросли удлинение и сопротивление раздиранию, что имеет значение при получении бумаги для печати.

Таблица 4

Влияние щелочения на результаты отбеливки березовой сульфитной целлюлозы

Вариант	Схема отбеливки	Расход акт. хлора, % от исходной абс. сухой массы	Белизна, %	Содержание ЭВ, %	Снижение содержания ЭВ, %
1	Х-Щ-Г-Г-К	9,5	84,4	1,16	37,3
2	ЩХЩГГК	8,7	86,9	0,81	56,2

Примечание. Исходная степень делигнификации – 28,0; доля ЭВ – 1,85 %.

Таблица 5

Показатели физико-механических свойств березовой целлюлозы

Показатели	Численные значения показателей целлюлозы		
	небеленой	беленой по варианту	
		1	2
Продолжительность размола до 60° ШР, мин	25	29	29
Разрывная длина, м	8140	7170	7030
Удлинение, мм	4,28	5,74	5,95
Сопrotивление:			
продавливанию, кПа	395	325	330
раздиранию, мН	538	630	610
излому, ч.д.п. на 180°	2290	2340	2220

Таким образом предложенная в бессточном варианте специальная щелочная обработка, позволяет значительно снизить содержание ЭВ и поддерживать белизну небеленых целлюлоз. Она положительно влияет также на небеленую целлюлозу из лиственных пород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Барбье М.К., Дессюро С., Жанкие С. Производство механической и химико-механической массы (характеристики полуфабриката и бумаги) // Бум. пром-сть. -1991.- № 11. - С.7-10. [2]. Воздействие добавок смесей ПАВ в процессе варки на обессмоливание сульфитной целлюлозы в промышленных условиях /О.А.Зенина, Н.П.Шпензер, И.Н.Ковалева и др. // Химия и технология целлюлозно-бумажного производства: Межвуз. сб. науч. тр.- Л.,1988.- С.15-17. [3]. Выродов А.А. Получение белой лиственной целлюлозы с малым содержанием смолы. //Хим. переработка древесины: Реф. информация. -1966. - № 18.- С.3-5. [4]. Гелес И.С., Левкина Г.М. Влияние морфологии трахенд сосны и ели на результаты сульфитной варки и свойства получаемой небеленой целлюлозы // Лесн. журн. - 1994.- № 2.- С.96-102. - (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Крылов В.Н., Пузырев С.С. Определяющий фактор производства полуфабрикатов высокого выхода // Бум. пром-сть. -1988. - № 10. - С. 28-29. [6]. Кухникова М.С., Пен Р.З., Слесарева Э.В. Обессмоливание и отбелка сульфитной целлюлозы из сибирской сосны (Сообщение 2.) // Материалы Второй науч. конф. комплексной проблемной лаборатории СибТИ. - Красноярск, 1962.- С.3 -12. [7]. Миловидова Л.А., Прокшин Г.Д., Чертовская В.П. Эффективный способ снижения сорности и содержания смолы в целлюлозе // Бум. пром-сть. -1989.- № 10.- С.15-16. [8]. Погожева Т.А., Непенин Ю.Н., Порубова А.Т. Изучение стабильности сульфитной варочной кислоты, приготовленной на щелоках от горячего щелочного облагораживания // Материалы науч.-техн. конф. хим.-техн. ф-та. -Л., 1969.-С.66-73. [9]. Применение различных добавок при промывке сульфитной целлюлозы из сосны для снижения ее смолистости / Р.К. Боярская, Ж.К. Романенко, О.П. Гугвина, Н.И. Мифтакова // Совершенствование технологии производства сульфитной и сульфатной целлюлозы: Сб. науч. тр. ВНИИБ.- Л., 1988.- С.23-28. [10]. Состав отложений и возможные пути снижения смоляных затруднений в про-