

БИОПОЛИМЕРЫ

УДК 676.023.1

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОТБЕЛКИ СУЛЬФАТНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.И. Осовская¹, В.С. Антонова¹, А.В. Авакумова²

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, *Высшая школа технологии и энергетики*, г. Санкт-Петербург

²Всероссийский научно-исследовательский институт бумаги, г. Санкт-Петербург

Снижение расхода диоксида хлора при отбелке целлюлозы является одной из основных проблем технологии получения беленой целлюлозы на российских предприятиях. Разработан модифицированный способ отбелки сульфатной лиственной целлюлозы со ступенью озонирования. Рассматривается влияние нового способа отбелки на физико-химические свойства беленой целлюлозы и прочность бумаги.

Ключевые слова: *целлюлоза, отбелка, озон, диоксид хлора, металлы переменной валентности, калориметрия, сорбция паров воды.*

С целью повышения конкурентоспособности и улучшения экологической обстановки на предприятиях при отбелке целлюлозы проводятся систематические исследования по разработке новой технологии с учетом высоких требований к беленому полуфабрикату по показателям механической прочности и химической чистоты [1–9]. За последние годы технологические схемы отбелки сульфатной целлюлозы неоднократно совершенствовались с учетом возрастающих требований охраны окружающей среды. Большинство предприятий в мире перешло на технологию отбелки ЕСФ, увеличивается доля товарной целлюлозы, выпускаемой по технологии ТСФ.

Выбор схемы отбелки зависит от многих факторов: породы древесины, способа варки, требуемого качества беленой целлюлозы, допустимого содержания загрязняющих веществ в сточной воде, используемого оборудования.

В процессе обычной сульфатной варки целлюлоза из хвойной древесины имеет число Каппа 28–32, целлюлоза из лиственной древесины – 15–22 за счет модификации сульфатного способа варки. Снижение числа Каппа и расхода хлорсодержащих реагентов являются основными факторами, позволяющими сократить загрязненность стока

при отбелке целлюлозы. Образование и сброс хлорированных органических соединений (АОХ) зависит от ряда факторов, в частности от использования диоксида хлора при отбелке целлюлозы за счет снижения числа Каппа перед отбелкой. В настоящее время предприятия работают над проблемой снижения расхода диоксида хлора, т. е. технология ЕСF модифицируется с точки зрения перехода на легкую отбелку ЕСF (ЕСF «Light»). Данная работа является частью систематических исследований процесса отбелки целлюлозы, проводимых кафедрой физической и коллоидной химии совместно с АО ВНИИБ [10–13].

Целью данного исследования является совершенствование ЕСF отбелки целлюлозы путем введения в схему отбелки стадии озонирования для снижения расхода диоксида хлора и выявления влияния озонирования на свойства целлюлозного композита.

В работе использованы следующие методы: вискозиметрический для оценки влияния различных ступеней отбелки на вязкость целлюлозы, погрешность измерений – 3,0 %; растворимость целлюлозы в водных растворах гидроксида натрия и определение количества водорастворимых фракций по стандартным методикам [14], погрешность измерений – 3,0 %; фотометрический для определения уровня белизны целлюлозы, погрешность измерений – 0,1 %; аналитические для определения числа Каппа; физико-механическими для определения разрывной прочности, сопротивления раздиранию [14]. Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили статический метод сорбции паров воды при различных P/P_0 , относительная погрешность измерений – 5 % [10; 15; 16], калориметрический метод измерения теплоты гидратации целлюлозы, погрешность – 0,5 %.

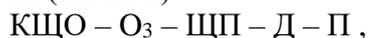
Объектом исследования служили промышленные образцы сульфатной небеленой целлюлозы из лиственных пород древесины. В табл. 1 представлены свойства целлюлозы после кислородно-щелочной обработки (КЩО).

Отбелка целлюлозы на предприятии проводится по схеме 1:



где: КЩО – кислородно-щелочная обработка, ЩОП – щелочение с кислородом и пероксидом водорода, D_0 , D_1 , D_2 – отбелка диоксидом хлора на соответствующих стадиях.

При этом расход ClO_2 на отбелку целлюлозы составляет 22 кг на тонну целлюлозы. Для снижения содержания ClO_2 в данном исследовании в схему отбелки включена дополнительная ступень – озонирование целлюлозы (схема 2):



где: O_3 – озонирование, ЩП – щелочение с пероксидом водорода, П – отбелка пероксидом водорода.

Таблица 1

Физико-химические свойства сульфатной лиственной целлюлозы после ступени КЩО

Показатели	Целлюлоза после КЩО
Содержание α -целлюлозы, %	87,6
Вязкость 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с	65
Число Каппа	11,1
Разрывная длина, км	8,8
Сопротивление излому, число двойных перегибов	472
Сопротивление раздиранию, Нм/г	85,9
Массовая доля смол и жиров, масс. %	0,38
Белизна, % ISO	55,2
Растворимость в 10 %-ом растворе NaOH, масс. %	12,6
Содержание фракции, экстрагируемой водой (Т 95 °С), масс. %	1,5

Для разработки схемы отбелики целлюлозы со ступенью озонирования проведено пробное озонирование с расходом O_3 3,0 – 4,5 кг/т а. с. ц., при высокой концентрации массы – 40 масс. %, температуре 60 °С, рН 2,5. Результаты этих исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние расхода озона на показатели качества лиственной сульфатной целлюлозы

Расход озона, кг/т	Жесткость, п.е.	Число Каппа	Белизна, % ISO	Вязкость, мПа·с
3,0	11,0	7,9	67,0	65,0
3,5	9,0	7,6	68,5	58,2
4,0	8,0	7,5	69,7	54,0

Как видно из табл. 2, при отбелике целлюлозы по схеме КЩО- O_3 -ЩП-Д-П озонирование целлюлозы возможно проводить при расходе озона 3,5 кг/т абсолютно сухой целлюлозы, при котором получен достаточно высокий уровень белизны – 68,5 % ISO. В табл. 3 даны технологические параметры отбелики сульфатной лиственной целлюлозы после ступени КЩО. Озонирование снижает жесткость, с 46 п.е. до 10 п.е., а уровень белизны повышается с 55,2 % до 68,5 % ISO соответственно (табл. 3). При этом наблюдается незначительное снижение вязкости с 65,0 до 58,2 мПа·с (табл. 2). После щелочения с пероксидом водорода (концентрация массы 10 %), показатель белизны повышается на 10 % и достигает величины 78,5 % ISO (табл. 3).

Отбеливающий эффект пероксида водорода в щелочной среде связан с гидропероксидным анионом HO_2^- , образующимся при диссоциации пероксида водорода в щелочной среде [17–22]:



Таблица 3

Технологические параметры отбелики сульфатной лиственной целлюлозы после ступени КЩО по схеме $\text{O}_3 - \text{ЩП} - \text{Д} - \text{П}$

Наименование ступеней отбелики	Реагент	Расход реагента, кг/т в.с.ц.	Температура, °С	Продолжительность, мин	pH _{нач./pH_{кон}}	Жесткость, п.е.	Число Каппа	Белизна, % ISO
Исходная целлюлоза после КЩО	–	–	–	–	–	46	11,1	55,2
Озонирование	O_3	3,5	60	4	2,5	10	7,5	68,5
Щелочение с пероксидом водорода	NaOH H_2O_2	10,0 8,0	75	90	11,1/ 10,2	6	5,2	78,5
Отбелка диоксидом хлора	ClO_2 H_2SO_4	15,0 1,0	70	120	4,2/ 3,2	–	2,1	86,9
Отбелка пероксидом водорода	H_2O_2 NaOH	10 5	80	90	10,8/ 10,6	–	0,9	89,5

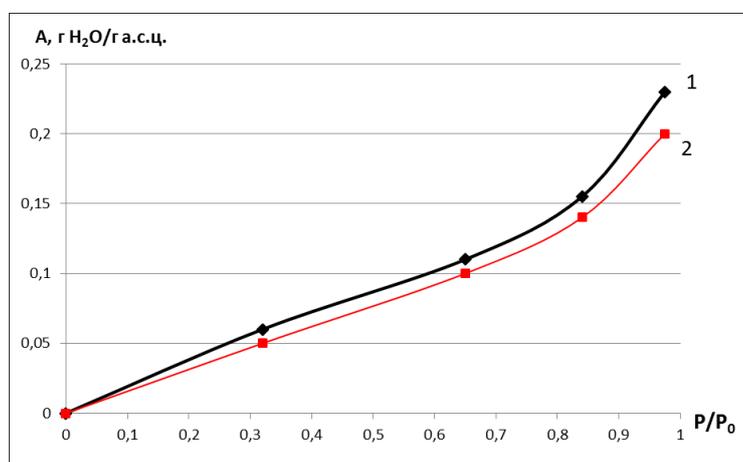
Металлы переменной валентности являются катализаторами разложения пероксида водорода по свободно-радикальному механизму. Обычно снижению содержания металлов переменной валентности способствует воздействие на целлюлозу комплексообразующих агентов и последующая промывка. В связи с этим при разработке схемы отбелики необходимо было рассмотреть вопрос о необходимости введения комплексонов для снижения содержания металлов переменной валентности. Контроль за их содержанием позволяет снизить расход отбеливающих реагентов, загрязненность сточных вод органическими соединениями, что является актуальным с экономической и экологической точек зрения [23; 24]. Для выполнения исследования по определению содержания этих металлов в целлюлозе после различных ступеней отбелики была использована масс-спектрометрия. Эксперимент проводился в институте метрологии имени Д.И. Менделеева. Для определения концентрации металлов использовался масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой. Результаты измерения содержания

металлов переменной валентности представлены в табл. 4 для исходной целлюлозы после КЩО.

Таблица 4
Содержание металлов переменной валентности в сульфатной лиственной целлюлозе после КЩО

	Хром	Медь	Марганец	Железо
КЩО	1,0	2,3	86	18
O ₃	0,7	2,0	4,4	4,0

Ионы хрома, марганца, железа, меди оказывают сильное влияние на процесс отбели, величину и стабильность белизны. Содержание ионов металлов переменной валентности (табл. 4) не превышает допустимых значений [17]. Следовательно, экспериментальные данные показали, что нет необходимости введения в схему отбели комплексонов. По-видимому, это можно объяснить озонированием и последующей стадией отбели диоксидом хлора, проводимых в кислой среде при pH 2,5 и 3,2 соответственно. В кислой среде происходит снижение содержания гексенурановых кислот, являющихся источником поглощения металлов переменной валентности. При получении бумаги гидрофильность является одной из важнейших характеристик целлюлозы. На рисунке представлены изотермы сорбции целлюлозы паров воды в широком диапазоне P/P₀. Видно, что сорбция паров воды целлюлозой после озонирования меньше, чем целлюлозой после кислородно-щелочной обработки. Снижение гидрофильных свойств целлюлозы связано с частичным растворением аморфной фазы при увеличении кристалличности при озонировании в кислой среде и с дополнительной рекристаллизацией аморфной фазы при гидролизе.



Изотермы сорбции: 1 – целлюлоза после КЩО; 2 – целлюлоза после воздействия O₃

Полученные данные по сорбции паров воды дополнены результатами калориметрических измерений взаимодействия целлюлозы с жидкой водой (теплота смачивания ΔH). Теплоты взаимодействия целлюлозы до и после озонирования выполнены на калориметре типа Кальве С80 фирмы «Setaram». Результаты измерений представлены в табл. 5.

Таблица 5
Интегральные теплоты взаимодействия целлюлозы с водой

№ п/п	Целлюлоза	ΔH , кДж/кг ц.
1	Исходная целлюлоза после ступени КЩО	55,02
2	Целлюлоза после озонирования	49,14
3	Беленая целлюлоза	52,5

Таблица 6
Расход диоксида хлора по разработанной схеме и показатели качества беленой лиственной сульфатной целлюлозы

Схема отбели	Расход диоксида хлора, кг/т в.с.ц.	Показатели качества беленой целлюлозы					
		Белизна, % ISO	Разрывная длина, км	Индекс сопротивления при растяжении, /г	Вязкость, мПа·с	Число Каппа	АОХ, кг/т.ц.
О3 – ЩП – Д – П	15	89,5	8,1	76,8	38,5	0,9	0,21

Как видно из табл. 5, полученные теплоты смачивания согласуются с результатами сорбции паров воды. Некоторое повышение теплот смачивания беленой целлюлозы в сравнении с целлюлозой после озонирования, по-видимому, связано с аморфизацией целлюлозы при щелочении с пероксидом водорода.

В табл. 6 представлены данные суммарного расхода отбеливающих реагентов, из которых видно, что использование ступени озонирования позволяет снизить расход диоксида хлора до 15 кг/т. Расход диоксида хлора на предприятии составляет 22 кг/т. При этом уровень белизны и механические показатели соответствуют мировым стандартам, а содержание хлорорганических соединений АОХ в сточных водах снизилось на 30 % и составило 0,21 кг/т ц., что соответствует наилучшим существующим технологиям.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Анализ литературы и патентный поиск показал острую необходимость снижения расхода диоксида хлора при отбелке целлюлозы на предприятиях отрасли;

2. Разработана схема отбелки сульфатной лиственной целлюлозы со ступенью озонирования при невысоком расходе диоксида хлора;

3. Получены физико-химические и физико-механические параметры целлюлозы на всех стадиях отбелки целлюлозы;

4. Эффективная делигнификация при совместном использовании озона и диоксида хлора позволила сократить расход диоксида хлора при допустимом снижении механических свойств и гидрофильности опытных отливок. Показатель АОХ снижается с 0,27 кг/т.ц. до 0,21 кг/т.ц.;

5. Исследования содержания ионов тяжелых металлов на масс-спектрометре показали возможность проведения отбелки без использования комплексонов.

Список литературы

1. Мандре Ю.Г., Аким Э.Л. // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. № 03. С. 66–71.
2. Авакумова А., Баста Ю., Быстрова Т., Вакерберг Э., Дейк Г., Дельбро У., Лундгрин П., Пузырев С. Современная технология отбелки волокнистых полуфабрикатов. СПб, 1998. Т. 1. Отбеливающие реагенты. Теоретические основы отбелки.
3. Синяев К.А., Ковтун Т.Н. // Техническая химия. От теории к практике: материалы II Междунар. Конф. УрО РАН. Пермь, 2010. Т. 2. С. 235–239.
4. Боголицын К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации древесины. М.: Экология, 1994. 228 с.
5. Синяев К.А. // Химия, экология, биотехнология – 2012: материалы XIV Регион. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. Пермь, 2012. С. 119–122.
6. Гляд В.М., Политова Н.К., Пономарев Д.А. // Химия растительного сырья. 2009. № 4. С. 27–30.
7. Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Севастьянова Ю.В. и др. // Физикохимия лигнина: Материалы междунар. конф. Архангельск, 2005. С. 114–118.
8. Синяев К.А., Хакимова Ф.Х. // Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика: материалы IX Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Пермь, 2011. С. 203–208.
9. Пат. 2445415 Российская Федерация, МПК D21C 9/10. Способ отбелки сульфатной целлюлозы / Хакимова Ф.Х., Ковтун Т.Н., Синяев К.А., Носкова О.А.; опубл. 20.03.2012. Бюл. № 8.
10. Байкова В.С., Осовская И.И., Авакумова А.В. // Химические волокна. 2015. № 3. С. 27–31.
11. Авакумова А.В., Осовская И.И. // Современные проблемы науки о полимерах: тез. докл. Науч. Конф. молодых ученых. СПб, 2005. С. 12.

12. Байкова В.С., Осовская И.И., Авакумова А.В. // Современные проблемы науки о полимерах: тез. докл. Науч. Конф. молодых ученых. СПб, 2014. С. 102.
13. Осовская И.И., Авакумова А.В., Полторацкий Г.М. // Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. 2012. Т. 17, № 3. С.88–90.
14. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 512 с.
15. Байкова В.С., Осовская И.И., Полторацкий Г.М. // Химия растительного сырья. 2015. № 1. С. 175–180.
16. Байкова В.С., Осовская И.И., Ракитина Г.В. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. № 6. С. 74–78.
17. Вершаль В. В., Медведева Е. Н., Рыбальченко Н. А., Бабкин В. А. // Химия растительного сырья. 1998. №1. С. 45–50.
18. Медведева Е.Н., Вершаль В.В., Бабкин В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. № 4. С.343–354.
19. Синяев К.А. Технология отбелики целлюлозы пероксидом водорода и хлоритом натрия: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УГЛУ, 2012. 16 с.
20. Хакимова Ф.Х., Синяев К.А. // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 57–62.
21. Хакимова Ф.Х., Синяев К.А., Ковтун Т.Н. // Лесной журнал. 2012. №4. С. 112–121.
22. Taube F., Shchukarev A., Li J., Gellerstedt G., Agnemo R. // Tappi J. 2008. № 3. P. 8–14.
23. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А. // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 87–93.
24. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Пряхин А.Н. // Химия растительного сырья. 2007. № 1. С. 25–32.
25. Hostachy J.-Ch. // Tappi J. 2010. P. 14–21.

IMPROVEMENT OF THE TECHNOLOGY OF MODIFIED BLEACHING OF SULPHATE HARDWOOD PULP

I.I. Osovskaja¹, V.S. Antonova¹, A.V. Avakumova²

¹Saint-Petersburg state University industrial technology and design,
Higher school of technology and energy, Saint Petersburg

²JSC All-Russian scientific research Institute of paper, Saint Petersburg

Reduce the consumption of chlorine dioxide in the bleaching of pulp is one of the main problems of technology of production of bleached pulp at Russian enterprises. We have developed a modified method of bleaching of sulphate hardwood pulp with a degree of ozonization. Examines the impact of the new method of bleaching on physicochemical properties of bleached pulp and strength of paper.

Keywords: *pulp bleaching, ozone, chlorine dioxide, metals of variable valence, calorimetry, sorption of water vapor.*

Об авторах:

ОСОВСКАЯ Ираида Ивановна – кандидат химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: iraosov@mail.ru

АНТОНОВА Вероника Сергеевна – аспирант, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: iraosov@mail.ru

АВАКУМОВА Альбина Васильевна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, АО Всероссийский научно-исследовательский институт бумаги, e-mail: iraosov@mail.ru