

Степень конверсии углеводов в большинстве опытов близка к нулю. Наибольшей селективностью делигнификации отличается действие пероксокомплексов молибдена и вольфрама. Добавки сульфата меди во всех случаях резко усиливают деструкцию углеводов. По величине ϑ_c добавки располагаются в следующий ряд: $\text{CuSO}_4 > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{MoO}_4 =$ Без добавок. Синергетических и антагонистических эффектов ни в одной из систем не проявляется (см. рисунок б).

Довольно сильное влияние оказывает вид добавки на разложение пероксида водорода (см. рисунок в). По величинам $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ добавки ранжируются в следующий ряд: $\text{CuSO}_4 > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Na}_2\text{MoO}_4 >$ Без добавок. Можно отметить синергизм почти во всех двойных и тройных системах, в состав которых входит сульфат меди. Между степенью конверсии лигнина и пероксида водорода существует отрицательная связь, характеризующаяся умеренным по величине коэффициентом линейной корреляции $r(\vartheta_l, \vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}) = -0,71$. Связь между ϑ_c и $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ положительная, но очень слабая; $r(\vartheta_c, \vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}) = 0,25$. Следовательно, дальнейшего улучшения селективности варочного процесса можно ожидать от использования систем, снижающих скорость разложения пероксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. - М.: Химия, 1974. - 592 с. [2]. Пен Р.З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. - Красноярск: Кн. изд-во, 1982. - 192 с. [3]. Scheffe H. Simplex-centroid design for experiments with mixtures // J. Roy. Statist. Soc. - 1963.- Vol. B25, N 2. - P. 235.

Поступила 9 января 1995 г.

УДК 676.1.022.1:674.031.21

Р.Е. СМОРНОВ, Ю.Г. БУТКО, И.Л. АШЕВА, С.В. БУЛГАКОВ

С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров



Смирнов Рудольф Евгеньевич родился в 1938 г., окончил в 1962 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имет 110 научных трудов в области производства волокнистых полуфабрикатов.

Бутко Юрий Григорьевич родился в 1920 г., окончил в 1947 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 300 научных трудов в области теории и технологии целлюлозы.



Ашева Ирина Леонидовна родилась в 1963 г., окончила в 1990 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, научный сотрудник кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 5 научных трудов в области производства сульфитной целлюлозы.



Булгаков Сергей Викторович родился в 1962 г., окончил в 1985 г. Хабаровский политехнический институт, кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 13 научных трудов в области производства сульфитной целлюлозы.



ДВУХСТУПЕНЧАТАЯ ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ. ВЛИЯНИЕ ВИДА МИНЕРАЛЬНОЙ КИСЛОТЫ НА ПОКАЗАТЕЛИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЩЕЛОКА

Изучено влияние вида минеральной кислоты на второй ступени варки на показатели целлюлозы и щелока.

The effect of mineral kind of acid during the second stage of cooking on the pulp and liquor has been investigated.

Исследования кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров показали значительные преимущества разработанного нового двухступенчатого сульфит-фосфорнокислого способа варки целлюлозы по сравнению с традиционным сульфитным. Способ, в частности, позволяет резко уменьшить выбросы SO_2 при варке сульфитной целлюлозы, открывает новое направление по утилизации многотоннажных отходов (отработанные щелока) в виде эффективного сельскохозяйственного удобрения, т.е. в целом значительно

облегчает решение сложной экологической проблемы, стоящей перед промышленностью [1,2].

Новый технологический процесс дает возможность успешно перерабатывать листовые породы древесины, причем получаемая целлюлоза отличается повышенным выходом и достаточно высокой прочностью, обеспечивающей ее использование в композиции широкого ассортимента бумаги вместо хвойной [3].

Для достижения более полного эффекта от применения при варке целлюлозы ортофосфорной кислоты представлялось целесообразным получить дополнительную информацию о специфичности воздействия этого реагента на компоненты древесины, в частности сравнить действие ортофосфорной кислоты с другими минеральными кислотами (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) как делигнифицирующими агентами.

Варки березовой щепы проводили в лабораторных автоклавах вместимостью 5 л. Для приготовления сульфурющего раствора применяли водный раствор NaOH и газообразный SO_2 . Гидро модуль варки 8.

По окончании первой ступени варки отбирали весь свободно стекающий варочный раствор и производили сдувку. В охлажденный автоклав снова заливали варочный раствор для второй делигнифицирующей ступени и продолжали варку. Варочные растворы для второй ступени готовили из ортофосфорной кислоты с известной концентрацией и фиксаналов соляной, азотной и серной кислот. Подъем температуры на конечную осуществляли за максимально короткое время (30 ... 40 мин). После окончания варки производили отбор отработанного варочного раствора и сдувку. Промывку целлюлозы проводили на лабораторной ссече. Целлюлозу выдерживали на воздухе и анализировали. Определяли у нее выход, показатели механической прочности, белизну, степень делигнификации. Щелок анализировали на содержание редуцирующих веществ (РВ), сухих и органических веществ, измеряли его плотность. Анализы проводили по известным методикам и ГОСТам.

В первой ступени варки использовали сульфитный раствор с рН 6 на натриевом основании, содержащий 4,5 % SO_2 . Обработки проводили при температуре 160 °С. Их продолжительность от 90 до 165 мин в зависимости от кислоты, используемой во второй ступени. После этого щелок отбирали и заливали в автоклав 0,5 %-й раствор исследуемых кислот (H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4). Режим варки во второй ступени был во всех случаях одинаковым: подъем температуры до 150 °С в течение 60 мин, стоянка при температуре 150 °С в течение 90 мин; расход минеральной кислоты 20 ... 21 кг/т целлюлозы (из 100 %-й H_3PO_4); гидро модуль 6.

Наиболее мягкое воздействие на целлюлозу оказала ортофосфорная кислота. В этом случае был достигнут наибольший выход и более высокие показатели механической прочности. Далее, в порядке убывания выхода и прочности получаемой целлюлозы, идут варки, на второй ступени которых применяли H_2SO_4 , HCl и HNO_3 . По продолжительности предпочтение следует отдать варке с серной кислотой: сульфурующая обработка щепы в этом случае составила около 90 мин против 135 ... 165 мин при применении других минеральных кислот.

Это объясняется, по-видимому, различной величиной рН раствора во второй ступени: с понижением рН ускоряются гидролитические реакции, вероятно, превалирующие в процессах растворения лигнина. Однако из этой зависимости выпадает азотная кислота, при использовании которой было зафиксировано минимальное значение рН (1,3). Вероятно, в этом случае во второй ступени имеет место значительная конденсация лигнина, замедляющая его растворение.

Данные таблицы свидетельствуют также о том, что с уменьшением выхода целлюлозы увеличивается содержание в щелоке РВ, сухого остатка, органических веществ и повышается его плотность. Некоторое исключение составляет варка с применением азотной кислоты, когда, несмотря на низкий выход целлюлозы, содержание РВ в отработанном щелоке было относительно невысоким. Можно предположить, что РВ переходят в передущирующие производные, о чем косвенно свидетельствует большое количество в этом щелоке минеральных и органических веществ (ОВ).

Показатели	Значение показателей после варки с кислотами			
	H ₃ PO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
Условия варки:				
продолжительность первой ступени, мин	150	165	135	90
рН раствора после второй ступени	2,6	1,3	1,9	1,7
Характеристика продуктов делигнификации:				
а) целлюлоза:				
выход, %	51,5	46,2	49,0	51,5
число Каппа	29,1	30,3	31,2	32,0
белизна, %	56,3	31,7	39,4	46,4
разрывная длина, м	7 000	3 300	3 700	5 700
сопротивление:				
излому, ч.д.п.	1 010	60	450	290
раздиранию, Н	290	300	330	330
продавливанию, МПа	0,26	0,15	0,27	0,22
б) щелок:				
плотность, г/см ³	1,02	1,03	1,02	1,02
РВ, %	1,25	1,32	1,39	1,59
сухой остаток, г/л	39,0	49,8	40,8	41,1
ОВ, г/л	24,5	32,2	30,1	30,1

Содержание РВ в щелоке от варки с применением ортофосфорной кислоты оказалось несколько меньшим, чем с серной кислотой, хотя выход целлюлозы был примерно на одном уровне. Данное явление можно объяснить более высоким рН щелока в первом случае, что, по-видимому, явилось причиной менее полного гидролиза полисахаридов в нем. Тем не менее при пересчете гидромодуля лабораторных варок на производственные содержание РВ в щелоке и от этой варки было на уровне 2,5 %, что является хорошей предпосылкой для его нормальной биохимической переработки.