

Миловидова Любовь Анатольевна родилась в 1946 г., окончила в 1970 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 60 научных трудов в области производства беленых волокнистых полуфабрикатов.



Комарова Галина Владимировна родилась в 1947 г., окончила в 1970 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 60 научных трудов в области производства белой целлюлозы.



Казаков Яков Владимирович родился в 1966 г., окончил в 1990 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет более 20 научных трудов в области деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.



## **ВЛИЯНИЕ ОТБЕЛКИ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Установлен оптимальный режим для IV ступени отбеливания лиственной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода в щелочной среде, обеспечивающий сохранение прочности волокон и сил связи между ними с одновременным достижением высокой белизны.

В настоящее время в мировой практике отбеливания хвойной и лиственной целлюлозы широко применяют пероксид водорода. На отечественных предприятиях в схемах отбеливания целлюлозы его используют в основном взамен таких хлорсодержащих реагентов, как хлор и гипохлорит; при совместном использовании с диоксидом хлора он дает возможность получать целлюлозу белизной 87... 89 % с сохранением механических свойств. При такой схеме отбеливания не требуется реконструкции существующего технологического оборудования.

С целью более глубокого изучения воздействия пероксида водорода на физико-механические свойства целлюлозы был проведен эксперимент, позволяющий разработать оптимальный режим для ступени ЩП<sub>2</sub> в схеме отбелки лиственной сульфатной целлюлозы Д<sub>0</sub>-ЩП<sub>1</sub>-Д<sub>1</sub>-ЩП<sub>2</sub>-Д<sub>2</sub> с конечной белизной 87 ... 89 % и установить влияние факторов отбелки ступени ЩП<sub>2</sub> на физико-механические свойства целлюлозы.

Условия отбелки пероксидом водорода определялись спецификой его воздействия. В ходе эксперимента использовали лиственную сульфатную целлюлозу с показателями, которые определяли по стандартным методикам: число Каппа – 14,0, жесткость – 66 п.ед., вязкость – 900 мл/г. Показатели целлюлозы после ступени Д<sub>1</sub>: белизна – 65 %, вязкость – 549 мл/г.

Процесс отбелки на ступени ЩП<sub>2</sub> контролировали показателями белизны и вязкости целлюлозы. Варьируемые факторы отбелки на этой ступени изменяли в следующих пределах: расход – от 10 до 20 кг/т; продолжительность – от 1 до 4 ч; температура – от 70 до 90 °С.

Полученные экспериментальные результаты (рис. 1 – 6) отражают особенности отбелки пероксидом водорода в зависимости от изменения одного из трех перечисленных выше факторов.

Из представленных на рис. 1 графиков видно, что при изменении величин факторов отбелки в заданных интервалах быстрый рост белизны наблюдается в течение двух первых часов обработки, после чего отмечается лишь незначительный прирост показателя (0,6 ... 1,0 %).

Характер влияния температуры на белизну целлюлозы (рис, 1, а) практически одинаков в интервале расхода пероксида водорода от 10 до 20 кг/т. Повышение температуры от 70 до 80 °С сопровождается приростом белизны в среднем на 1,0 ... 1,2 %, а дальнейшее ее увеличение до 90 °С не приводит к повышению белизны. Добавка сульфата магния не повлияла на белизну целлюлозы при отбелке с расходом пероксида водорода 20 кг/т и температуре 90 °С (рис.1, б), что объясняется качеством используемой воды. В данном случае использовали дистиллированную воду, что исключило присутствие ионов тяжелых металлов (Fe, Mn, Cu, Ni), которые вызывают разложение пероксида водорода и снижение белизны.

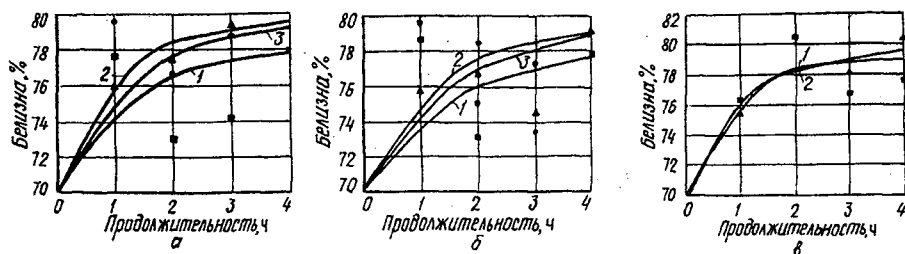


Рис. 1. Зависимость белизны целлюлозы от факторов отбелки пероксидом водорода на ступени ЩП<sub>2</sub> при различных расходе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и температуре: а, в – 10, б – 15 кг/т; 1 – 70, 2 – 80, 3 – 90 °С

**Влияние изменяющихся факторов отбели пероксидом водорода  
(расход 15 кг/т) на вязкость целлюлозы**

| Продолжительность<br>обработки, ч | Вязкость, мл/г, при температуре, °С |     |     |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-----|-----|
|                                   | 70                                  | 80  | 90  |
| 1                                 | 575                                 | 587 | 523 |
| 2                                 | 520                                 | 517 | 483 |
| 3                                 | 509                                 | 531 | 513 |
| 4                                 | 562                                 | 551 | 502 |

Изменение вязкости при расходе пероксида водорода от 10 до 20 кг/т аналогично (см. таблицу). Вязкость целлюлозы после ступени Д<sub>1</sub> составляла 549 мл/г.

Из данных таблицы видно, что при повышении температуры от 70 до 80 °С и продолжительности обработки 1 ... 3 ч наблюдается снижение вязкости, а при продолжительности 4 ч – рост. Этот факт можно объяснить особенностями деструкции углеводов: в первые три часа она приводит к снижению вязкости, затем степень деструкции достигает уровня, при котором низкомолекулярные фракции переходят в раствор и вязкость несколько возрастает.

Высокая температура обработки пероксидом водорода (90 °С) ускоряет процессы деструкции волокна низкомолекулярной фракции, поэтому повышение вязкости происходит уже к трем часам обработки. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки до 4 ч при температуре 90 °С процесс деструкции волокна ускоряется и проходит наиболее глубоко, что подтверждается резким снижением вязкости целлюлозы.

Анализ рис. 1 позволяет сделать вывод, что оптимальный режим для ступени ЩП<sub>2</sub> имеет следующие параметры: расход 10 ... 15 кг/т, продолжительность 2 ч, температура 70 ... 80 °С (в зависимости от требуемого уровня белизны), концентрация массы 6 %, расход щелочи 7 кг/т (рН 11 ... 12).

На следующем этапе эксперимента изучали влияние факторов отбели пероксидом водорода на свойства волокна и характеристики механической прочности целлюлозы, которые определяли по стандартным методикам. Для исключения влияния фактора размола на изменение свойств целлюлозы испытаниям подвергали отливки из неразмолотой лиственной сульфатной целлюлозы после ступени отбели Д<sub>1</sub> со степенью помола 16° ШР и массой 75 г/м<sup>2</sup>.

Для оценки механических свойств целлюлозы определяли нулевую разрывную длину  $L_0$ , силу связи  $F_{св}$ , плотность листа  $\rho$ , разрывную длину  $L$ , сопротивление продавливанию  $\Pi$ , которые после ступени Д<sub>1</sub> имели следующие значения:  $L_0 = 2907$  м,  $F_{св} = 0,18$  МПа,  $\rho = 0,52$  г/см<sup>3</sup>,  $L = 1163$  м,  $\Pi = 21,3$  кПа.

Далее был проведен регрессионный анализ с целью получить математическую модель, описывающую влияние факторов отбели на ступени ЩП<sub>2</sub>. Для чего использовали уравнение полинома

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2,$$

где  $b_0, b_1, b_2 \dots$  – коэффициенты;

$x_1$  – расход  $H_2O_2$ , кг/т;

$x_2$  – продолжительность обработки, ч;

$x_3$  – температура обработки, °С;

После вычисления коэффициентов уравнения регрессии производили расчет значений выходного параметра в зависимости от влияющих факторов. Были получены зависимости характеристик материала от двух параметров процесса отбелки, третий параметр фиксировали на уровне, принятом в качестве оптимального (расход  $H_2O_2$  15 кг/т, продолжительность 2 ч; температура 80 °С).

Обобщая данные, представленные на рис. 2–6, можно отметить, что в течение первого часа отбелки пероксидом водорода наблюдается

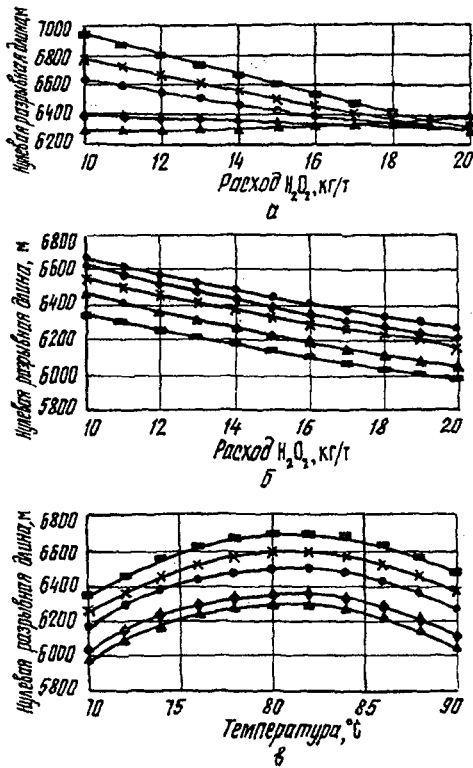


Рис. 2. Зависимость нулевой разрывной длины целлюлозы от факторов отбелки пероксидом водорода на ступени ЩП<sub>2</sub>: а – расход  $H_2O_2$  при различной продолжительности, б – то же при различной температуре, в – температура при различном расходе  $H_2O_2$  (обозначения: ● — 1,0 ч; 70 °С; 10 кг/т; × — 1,6; 74; 12; ● — 2,2; 78; 14; ◆ — 3,4; 86; 18; ▲ — 4,0; 90; 20)

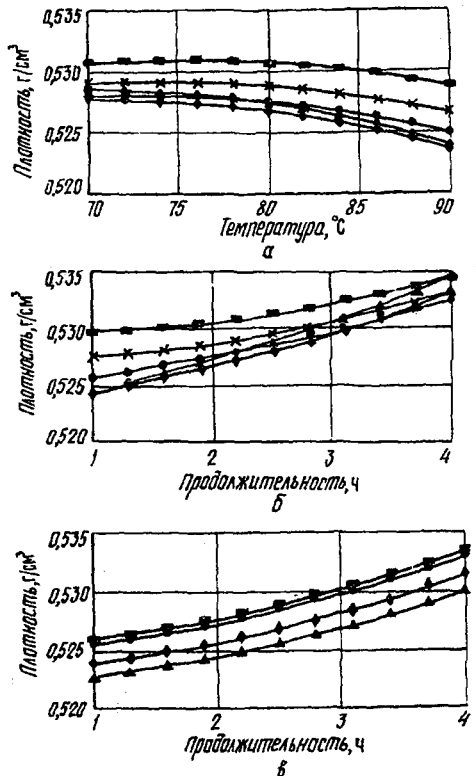


Рис. 3. Зависимость плотности листа от факторов отбелки пероксидом водорода на ступени ЩП<sub>2</sub>: а – температура при различном расходе  $H_2O_2$ , б – продолжительность при различном расходе  $H_2O_2$ , в – то же при различной температуре (обозначения: ■ — 10 кг/т; 10 кг/т; 70 °С; × — 12, 12, 74; ● — 14, 14, 78; ◆ — 18, 18, 86; ▲ — 20; 20; 90)

некоторый рост нулевой разрывной длины, плотности листа и разрывной длины по сравнению с показателями на ступени Д<sub>1</sub>. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки до 2 ч практически не влияет на изменение нулевой разрывной длины; наблюдается незначительный прирост разрывной длины до 100 м, плотности до 0,003 г/см<sup>3</sup>, сопротивления продавливанию до 3 кПа.

При обработке, продолжающейся более 2 ч,  $L_0$  снижается тем больше, чем ниже расход пероксида водорода (см. рис. 1, б). Влияние температуры (рис. 1, в) имеет иной характер: до 80 °С отмечен рост нулевой разрывной длины, затем ее снижение. По всей видимости, при температуре 70 ... 80 °С преимущественно растворяется низкомолекулярная фракция, что приводит к снижению  $L_0$ , а при температуре 90 °С более заметна деструкция волокна. Это хорошо согласуется с характером изменения вязкости.

Несколько иначе ведет себя характеристика сил связи  $F_{св}$ : при расходе 10 ... 15 кг/т этот показатель практически не зависит от продолжительности обработки, однако при высоких расходах силы связи достигают более высокого уровня (рис. 3). Увеличение продолжительности обработки приводит к снижению этого показателя, через 4 ч обработки значения сил связи одинаковы для всех расходов в интервале 10 ... 15 кг/т.

Характер влияния температуры на прочностные свойства аналогичен влиянию продолжительности.

Изменение сил связи, может быть объяснено также протекающими процессами окисления и деструкции волокна, приводящими к росту этого показателя.

Как видно из рис. 2, 5, изменения разрывной длины и плотности весьма незначительны. Для разрывной длины разница между начальными и конечными значениями составляет не более 100 м, для плотности – 0,007 г/см<sup>3</sup>.

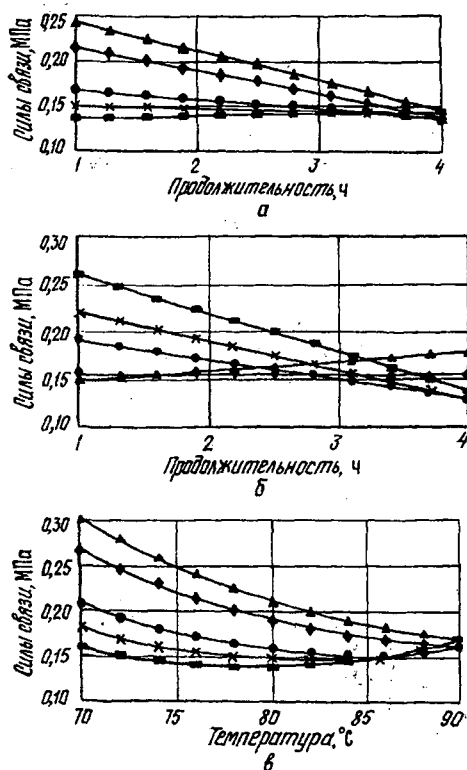


Рис. 4. Зависимость межволоконных сил связи от факторов отбеливания пероксидом водорода на ступени ЩП<sub>2</sub>: а – продолжительность при различном расходе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, б – то же при различной температуре, в – температура при различном расходе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (см. обозначения на рис. 3)

Характеристика сопротивления продавливанию повторяет характер изменения разрывной длины. Разница между начальными и конечными значениями для различных расходов пероксида водорода по сравнению с продолжительностью и температурой более существенна, т. е. основным фактором, влияющим на сопротивление продавливанию, является расход  $H_2O_2$  (см. рис. 4).

При варьировании факторов отбелики полученные характеристики изменяются аналогично. Повышение расхода, продолжительности и температуры вызывает несущественную деструкцию волокна и приводит к некоторому снижению характеристик прочности.

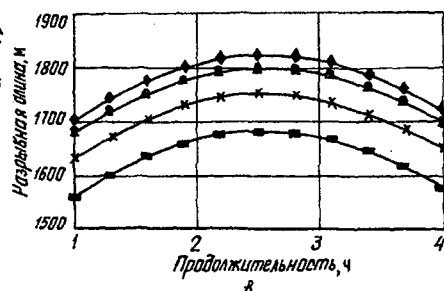
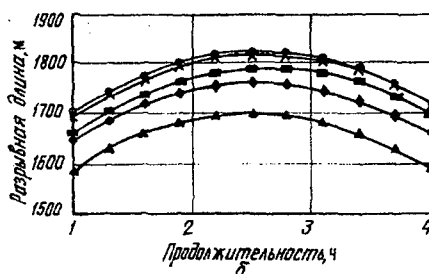
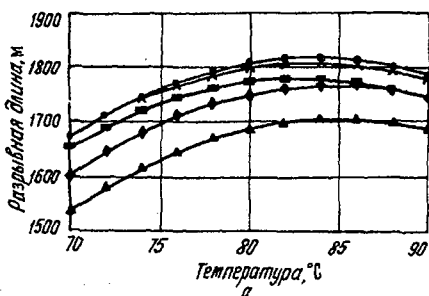
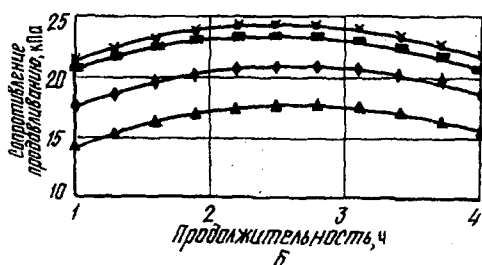
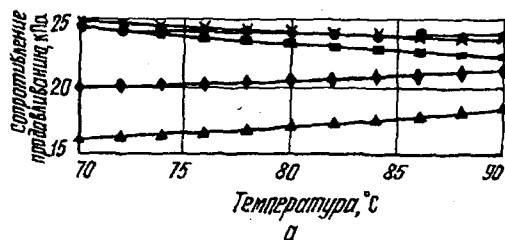


Рис. 5. Зависимость сопротивления продавливанию от факторов отбелики пероксидом водорода на ступени ЩП<sub>2</sub>: а – температура при различном расходе  $H_2O_2$ , б – продолжительность при различном расходе  $H_2O_2$ ; в – то же при различной температуре (см. обозначения на рис. 3)

Рис. 6. Зависимость разрывной длины от факторов отбелики пероксидом водорода на ступени ЩП<sub>2</sub>: а – температура при различном расходе  $H_2O_2$ , б – продолжительность при различном расходе  $H_2O_2$ ; в – то же при различной температуре (см. обозначения на рис. 3)