

параметры (концентрация остаточной щелочи и сульфида натрия) были практически равны как для варок с добавкой, так и без нее.

Поскольку общий выход оказался одинаковым, то весь прирост сортированной целлюлозы получен за счет снижения количества непровара с 5,40 до 2,13 %. Число Каппа для целлюлозы с добавкой было несколько выше (41,8 против 40,8). Эта разница соответствует примерно 0,15 % остаточного содержания лигнина. Следовательно, весь эффект прироста выхода целлюлозы за счет углеводной части составляет около 3 %.

Таким образом, можно утверждать, что щелочерастворимые продукты низкотемпературной обработки гидролизного лигнина водным раствором сульфида натрия (зеленым щелоком) могут быть получены и использованы как добавки в процессе сульфатной варки с целью увеличения выхода сортированной целлюлозы и снижения непровара.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гелес И. С., Агеева М. И., Васильева М. И. Гидролизный лигнин как источник получения побочных продуктов при сульфатной варке // Химия и технология целлюлозы: Межвуз. сб. науч. тр.—Л.: ЛТА, 1981.— Вып. 8.— С. 76—19. [2]. Закис Г. Ф., Можейко Л. И., Телышева Г. Л. Методы определения функциональных групп лигнина.—Рига: Знание, 1975.— С. 176. [3]. Привалова Т. А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы.—М.: Лесн. пром-сть, 1984.— С. 256. [4]. Прокшин Г. Ф. Исследования диметилирования лигнина и деструкции гидролизного лигнина при нагревании с водой растворами сульфида натрия: Дис. . . канд. техн. наук.—Рига, 1969.— С. 9. [5]. Прокшин Г. Ф., Надеин А. Ф., Богомолов Б. Д. Щелочная варка с добавками диметилированного лигнина // Химия древесины.—1984.— № 6.— С. 106—107. [6]. Чудаков М. И. и др. Образование хинонных структур в гидролизном лигнине // Химия древесины.—1982.— № 2.— С. 50—51. [7]. Чудаков М. И. Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины // Химия древесины.—1981.— № 6.— С. 3—18.

Поступила 16 июля 1993 г.

УДК 676.16.022.13

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH НА СТАБИЛИЗАЦИЮ И ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИСАХАРИДОВ ПРИ КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКЕ ДРЕВЕСИНЫ

Ю. С. ИВАНОВ, Л. О. ИОФФЕ, Ш. Ф. ДВОСКИН,
А. Б. БРОДЕРЗОН, Ю. П. ВОРОБЬЕВ, В. В. СЕРГЕЕВА,
Л. К. ЛУКАНИНА, Г. Г. БАКИНА

ВНИИБ

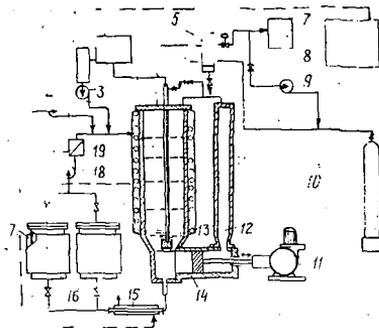
Исследования процесса кислородно-щелочной варки древесины, проведенные ранее [1—4], доказали, что pH варочного раствора значительно влияет на селективность. Делигнификация ускоряется благодаря избытку щелочного реагента, однако параллельно с этим усиливается дегградация полисахаридов, что приводит к снижению выхода, вязкости и прочности целлюлозы.

Для уменьшения нежелательного влияния избытка щелочи рекомендуется проводить варку при непрерывном вводе реагента, обеспечивающем pH варочного раствора в пределах 7...9.

На рисунке представлена принципиальная схема установки для кислородно-щелочной делигнификации древесины в лабораторных условиях с поддержанием необходимого уровня pH варочного раствора.

Пульсационный автоклав (13) предназначен для проведения варки целлюлозы из стружки, щепы ручной и промышленной рубки в широком диапазоне давлений, температур, интенсивностей пульсации, pH

Схема модернизированной лабораторной установки (3 — нанос возврата отбираемого для измерения pH варочного раствора; 7 — блок измерения расхода кислорода; 11 — привод пульсатора. Остальные обозначения приведены в тексте)



на разнообразных конструкциях тарельчатой насадки. В колонке (12) противодействия (пульскамера) происходит статическая разгрузка поршня пульсатора, что снижает затраты энергии на пульсацию. Колонка оснащена указателем уровня жидкости. Пульсатор (14) является источником возвратно-поступательного движения жидкости в автоклаве и пульскамере, которое позволяет создавать развитое турбулентное гидродинамическое поле, обеспечивающее растворение газа, перемешивание жидкой и твердой фаз, способствующее отделению от щелы волокон, прошедших точку дефибрирования.

Образующаяся в процессе варки целлюлозная суспензия циркуляционным насосом (18) выкачивается из автоклава (13) через теплообменник массы (15) для охлаждения и последующего разделения целлюлозы и варочного раствора в двух патронных фильтрах (16) при попеременном включении в технологическую линию циркуляции варочного щелока. Корпус фильтра имеет рубашку (17), в которой циркулирует жидкость, обеспечивающая последующее за теплообменником (15) охлаждение отводимой из автоклава суспензии целлюлозы для сведения к минимуму химических процессов в полученном волокне.

В патронном фильтре происходит накопление целлюлозы. По мере необходимости, определяемой кинетическими факторами, производится переход от одного фильтра к другому с последующим направлением отобранной целлюлозы на промывку и дальнейшие исследования.

Отделившийся на патронном фильтре варочный щелок (оборотный щелок) циркуляционным насосом прокачивается через теплообменник (19), в котором нагревается до температуры варки и возвращается в автоклав. В процессе варки часть основания расходуется на нейтрализацию кислых продуктов реакции. Для поддержания надлежащего pH варочного раствора из расходных емкостей (1) в циркуляционный контур предусмотрена подача свежего варочного раствора насосом (2). Общий объем жидкости в циркуляционном контуре, который включает автоклав, патронный фильтр, все теплообменники и трубопроводы, составляет 8,15 л. Гидромодуль в реакционной зоне автоклава составляет 7,5 : 1,0.

Контроль за pH осуществляется с помощью датчика (4) посредством отбора варочного раствора из реакционной зоны с последующей корректировкой расхода подаваемого насосом (2) свежего основания.

Кислород на варку поступает из баллона (10) через распределительное устройство под нижнюю тарелку автоклава в количестве, превышающем стехиометрическое. Часть его, растворяясь в жидкой фазе, расходуется на процесс. Остальная часть пропускается через конденсатор (5) и после отделения конденсирующихся продуктов реакции и водяного пара возвращается компрессором (9) в автоклав.

Для того чтобы в газовой фазе не происходило накопление диоксида углерода, необходимый ее объем выводится из системы в атмосферу через регулировочный вентиль и реометр (6).

Установка оснащена системой контроля и регулирования температуры варки (8), которая обеспечивает необходимую температуру в патронном фильтре, регулируя расход воды в теплообменнике массы (15). В случае перехода с одного патронного фильтра на другой обеспечивается возможность компенсации возмущений в температурном режиме варки. Таким образом, независимо от температурных режимов отбора массы и отделения щелока от целлюлозы в автоклаве поддерживается заданная температура.

Давление в автоклаве устанавливается расходным редуктором.

В данной установке процесс вывода целлюлозы из автоклава непрерывный. Он не вносит возмущений в гидродинамический и тепловой режимы автоклава за счет постоянства расходных характеристик по жидкой и газовой фазе и автоматического поддержания температуры и рН варочного раствора.

Опыты, проведенные на этой установке, показали необходимость более тщательного учета влияния рН варочного раствора на процесс кислородно-щелочной варки. При рН 9 расход карбоната натрия значительно возрастал по сравнению с рН 7...8. В то же время качество целлюлозы было выше при варке с меньшей щелочностью. Поэтому была поставлена задача изучить влияние рН варочного раствора в довольно узком диапазоне, соответствующем приемлемому расходу карбоната натрия.

В экспериментах использовали осиную щепу. Параметры варочного процесса и полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

рН варочного раствора	Расход Na_2CO_3 , % от абс. сухой древесины	Средневзвешенная продолжительность варки, мин	Выход целлюлозы, %	Число Каппа	Вязкость, мПа·с	Белизна, %
8,5	56,8	145	60,5	16,3	27,1	64,0
8,0	38,6	160	61,7	17,1	29,0	63,3
7,5	22,2	175	64,3	17,5	38,1	61,5
7,0	13,5	200	63,8	21,8	42,1	56,4
6,5	14,2	230	61,4	22,4	34,8	52,5

Примечание. Температура 150 °С, общее давление 2 МПа.

Из данных табл. 1 следует, что продолжительность варки сокращается при возрастании рН. Однако при рН 8,0 общий расход углекислого натрия составлял 38,6 % от массы абс. сухой древесины, при рН 8,5 — 56,5 %. При рН 6,5 и 7,5 расход реагента был весьма низок.

Выход целлюлозы и вязкость ее медно-аммиачного раствора максимальны при рН 7,0 и 7,5, что говорит о стабилизации полисахаридов в этих условиях.

Жесткость целлюлозы снижается при увеличении рН. Это вполне понятно, так как при избытке щелочного реагента улучшаются условия окисления лигнина древесины и растворения окисленного лигнина. Однако разница в жесткости целлюлозы, полученной при рН 7,5 и 8,5, незначительна.

Белизна целлюлозы является функцией числа Каппа. Необходимо отметить высокий уровень белизны кислородно-щелочной целлюлозы, превышающей белизну сульфатной целлюлозы примерно на 30 единиц Каппа.

Таблица 2

рН варочного раствора	Разрывная длина, м	Сопротивление продавливанию, кПа	Сопротивление раздиранию, мН	Сопротивление излому, ч. д. п.	Индекс раздирания, мН · м ² /г	Индекс разрыва, Н · м/г	Обобщенный индекс прочности
8.5	8100	300	410	500	79.1	5.46	432.4
8.0	8700	340	460	1110	82.7	6.13	507.2
7.5	9500	340	490	1140	86.5	6.40	553.6
7.0	9400	350	510	840	91.5	6.80	622.0
6.5	9700	310	530	1040	92.3	7.06	651.0

В табл. 2 представлены физико-механические показатели данных образцов целлюлозы при степени помола 60 °ШР и массе 1 м² 75 г.

Как видно из данных табл. 2, прочностные показатели целлюлозы улучшаются при снижении рН варочного раствора, что наглядно видно по значениям обобщенного индекса прочности, который является производением индексов разрыва и раздирания.

Выводы

1. В исследованном диапазоне рН варочного раствора увеличение его ускоряет делигнификацию, но усиливает деградацию полисахаридов.

2. Выход и вязкость целлюлозы получаются максимальными при поддержании рН варочного раствора от 7,0 до 7,5, что говорит о стабилизации полисахаридов в этих условиях.

3. Прочностные свойства целлюлозы улучшаются при снижении щелочности варочного раствора.

4. С точки зрения продолжительности и селективности делигнификации, а также получения качественной целлюлозы оптимальным является проведение варки при рН 7,0 ... 7,5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Fujii I. S., Hannah M. A. Oxygen pulping of Hardwoods // TAPPI.— 1978.— V. 61.— P. 37—40. [2]. Jamieson A. G., Samuelson O., Smedman L. A. Oxygen-sodium bicarbonate pulping of white birch // TAPPI.— 1975.— V. 58, N 2.— P. 68—71. [3]. Minor A. G., Sanyer J. Oxygen pulping of shortleaf pine with sodium carbonate // TAPPI.— 1975.— V. 58, N 3.— P. 116—119. [4]. Sarkanen K. V., Johanson L. N. Use of oxygen in pulping // AUCH Symp. Ser.— 1976.— V. 72, N 157.— P. 50—52.

Поступила 12 апреля 1993 г.

УДК 676.163.5

ПОЛУЧЕНИЕ НЕБЕЛЕННОЙ СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

З. А. КОРЖИЦКАЯ, Л. В. ГОЛУБЕВА, М. А. КОРЖОВА

Институт леса КарНЦ РАН

В связи с истощением лесных ресурсов в европейской части России, особенно на северо-западе, где расположено много целлюлозно-бумажных предприятий, стоит вопрос о расширении сырьевой базы за счет вовлечения нетрадиционных видов сырья, например тонкомерной древесины от рубок ухода [1]. Ежегодно в европейской части страны можно заготавливать до 30 млн м³ тонкомерной древесины, в том числе около 10 млн м³ хвойной, в основном сосны [3].

Ранее проведенными исследованиями [2] доказана возможность использования тонкомерной древесины от рубок ухода в производстве