

УДК 676.1

Т.А. Королева, Г.В. Комарова, В.И. Комаров, Л.А. Миловидова

Королева Татьяна Алексеевна родилась в 1974 г., окончила в 1996 г. Архангельский государственный технический университет, аспирант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства АГТУ. Имеет 10 печатных работ в области отбелки сульфатной целлюлозы.



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 беленой целлюлозы.



Комаров Валерий Иванович родился в 1946 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет более 160 печатных работ в области исследования свойств деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.



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.



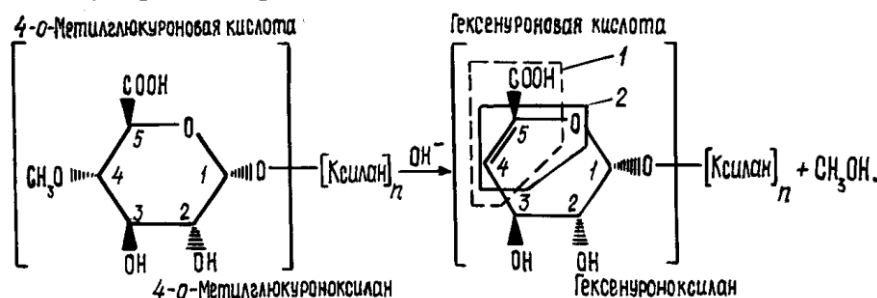
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ КИСЛЫХ ОБРАБОТОК ПЕРЕД ОТБЕЛКОЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Показано, что предварительные кислые обработки с использованием водного раствора диоксида серы и серной кислоты позволяют снизить содержание гексенуровых кислот и число Каппа лиственной сульфатной целлюлозы.

лиственная сульфатная целлюлоза, предварительная кислая обработка, водный раствор диоксида серы, серная кислота, число Каппа, гексенурановые кислоты, делигнификация, остаточный лигнин.

В начале 90-х годов было установлено, что группы гексенурановой кислоты (HexA), содержащиеся в технической целлюлозе, реагируют с перманганатом калия, повышая число Каппа лиственной сульфатной целлюлозы на 3–6 п.ед. и хвойной на 1–3 п.ед. Опытным путем установлено, что 10 ммоль HexA /кг целлюлозы соответствует 1,05 ед. числа Каппа [3].

Появление HexA в технической целлюлозе обусловлено преобразованием глюкуроноксирана в процессе сульфатной варки. Под воздействием гидроксильных ионов в остатке глюкуроновой кислоты глюкуроноксирана отрывается протон водорода в 5-м положении с последующим отщеплением 4-*o*-метоксила и образованием двойной связи [2]. Ниже схематично изображено преобразование 4-*o*-метилглюкуроноксирана в гексенураноксиран в процессе сульфатной варки:



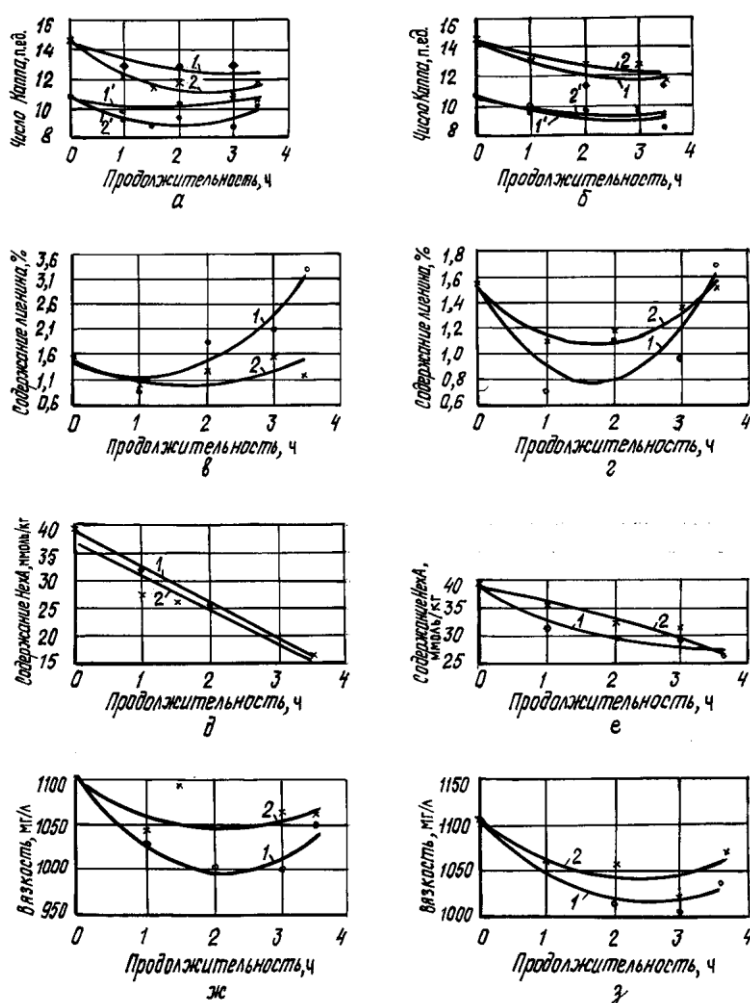
Структурный фрагмент HexA (1), содержащий карбоксильную группу у углеродного атома с двойной связью, является причиной увеличения расхода белящих реагентов на отбелку, особенно, лиственной целлюлозы с большим количеством пентозанов. Кроме того, наличие енольной эфирной связи в структуре HexA (2) создает затруднения при отбелке целлюлозы с использованием пероксида водорода, также увеличивая его расход [1].

Для удаления HexA фирма «Альстрем» разработала и внедрила в промышленном масштабе технологию селективного гидролиза (ANL – stage). Согласно этой технологии целлюлозу обрабатывают серной кислотой при pH 3–4, температуре 80 ... 110 °C и продолжительности 2 ... 4 ч с удалением до 80 % HexA. При этом число Каппа лиственной целлюлозы снижается на 5 п.ед [1]. Однако селективный гидролиз по технологии ANL-stage требует существенных затрат.

Ранее нами были проведены исследования по использованию водного раствора SO_2 для предварительной обработки лиственной сульфатной целлюлозы перед отбелкой. Было установлено, что такая обработка снижает число Каппа лиственной сульфатной целлюлозы на 1–2 п.ед. Предложенный на основании этих исследований способ предварительной обработки легко вписывается в существующую технологию отбелки.

Для действующей шестиступенчатой схемы отбелки ступень обработки SO_2 может быть проведена в башне хлорирования. Кроме того, SO_2 дешевле серной кислоты, на многих заводах существуют кислотные цеха, в которых есть возможность приготовления водного раствора SO_2 .

Целью данной работы является сравнение эффективности обработок по предложенной нами схеме с использованием SO_2 и по технологии ANL-stage. Для этого лиственную сульфатную целлюлозу обрабатывали



Влияние продолжительности обработок H_2SO_4 (1, 1') и SO_2 (2, 2') на показатели лиственной сульфатной целлюлозы при рН 2 – 3 (а, в, д, ж) и рН 4 – 5 (б, г, е, з): а, б – число Каппа; в, г – содержание лигнина; д, е – содержание НехА; ж, з – вязкость; 1', 2' – число Каппа с учетом НехА

водными растворами SO_2 и H_2SO_4 с изменением продолжительности воздействия от 1,0 до 3,5 ч при температуре 90 °С и различных значениях рН. В ходе экспериментов контролировали изменение числа Каппа, содержания лигнина, вязкости, содержания НехА.

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рисунке и в таблице.

Рисунок	Номер кривой	Уравнение кривой	R^2
<i>a</i>	1	$y = 0,2129 x^2 - 1,3539 x + 14,501$	0,8355
	2	$y = 0,5764 x^2 - 2,8791 x + 14,640$	0,9080
	1'	$y = 0,1889 x^2 - 0,6095 x + 10,626$	0,3918
	2'	$y = 0,4749 x^2 - 1,9055 x + 10,805$	0,7511
<i>б</i>	1	$y = 0,2841 x^2 - 1,6807 x + 14,478$	0,7586
	2	$y = 0,1454 x^2 - 1,1397 x + 14,542$	0,8753
	1'	$y = 0,2321 x^2 - 1,2368 x + 10,811$	0,6051
	2'	$y = 0,1892 x^2 - 0,9521 x + 10,676$	0,8230
<i>в</i>	1	$y = 0,3377 x^2 - 0,7098 x + 1,5117$	0,8990
	2	$y = 0,1693 x^2 - 0,5800 x + 1,4643$	0,3664
<i>г</i>	1	$y = 0,2583 x^2 - 0,8772 x + 1,5165$	0,7336
	2	$y = 0,1361 x^2 - 0,4762 x + 1,5343$	0,8975
<i>д</i>	1	$y = 7,4305 x + 41,158$	0,9765
	2	$y = 6,7720 x + 40,082$	0,7623
<i>e</i>	1	$y = 1,1701 x^2 - 7,4613 x + 39,434$	0,9549
	2	$y = 1,3696 x^2 + 1,3475 x + 38,790$	0,8605
<i>ж</i>	1	$y = 24,5454 x^2 - 104,2500 x + 1107,300$	0,9558
	2	$y = 12,1130 x^2 - 52,3260 x + 1103,200$	0,4146
<i>з</i>	1	$y = 15,9330 x^2 - 79,0570 x + 1110,200$	0,9356
	2	$y = 12,7990 x^2 - 58,9580 x + 1106,200$	0,6929

Из полученных данных следует, что характер влияния обработок с H_2SO_4 и SO_2 на исследуемые показатели целлюлозы практически одинаков. В обоих случаях наблюдается снижение вязкости, числа Каппа и содержания лигнина с увеличением продолжительности обработки до 2,0 ч при различных значениях рН, дальнейшее повышение продолжительности до 3,5 ч приводит к некоторому росту этих показателей.

При изменении рН от 2–3 до 4–5 в обработке с H_2SO_4 отмечено большее снижение числа Каппа, что можно объяснить как процессом конденсации лигнина, так и лучшим растворением легкогидролизуемых углеводов (ЛГУ) при рН 2–3 (см. рисунок *в*). В случае обработки с SO_2 при рН 2–3 наблюдается существенное снижение числа Каппа как по сравнению с обработкой серной кислотой в этих условиях, так и при повышении рН до 4–5. Эти данные также согласуются с изменением содержания остаточного лигнина в целлюлозе (см. рисунки *a*, *в*, и *б*, *г*).

Следует отметить, что увеличение продолжительности и рН обработки водным раствором SO_2 от 2–3 до 4–5 не оказывает влияния на харак-

тер изменения содержания и количество остаточного лигнина, поскольку H_2SO_3 является слабой кислотой.

Как видно из рисунков *д* и *е*, снижение рН с 4–5 до 2–3 приводит к усилению растворения НехА. При рН 2–3 зависимость содержания НехА от продолжительности обработки имеет прямолинейный характер с незначительной разницей между используемыми кислыми реагентами. При рН 4–5 в первые два часа серная кислота вызывает более сильное растворение НехА. Увеличение продолжительности обработки при действии серной кислоты практически не влияет на растворение НехА, в то время как при обработке с SO_2 растворение продолжается примерно до 27 ммоль/кг.

Как уже отмечалось ранее, при обработке с H_2SO_4 (рН 2–3) интенсивное растворение НехА не сопровождается соответствующим снижением числа Каппа из-за возможных процессов конденсации лигнина и гидролиза ЛГУ (см. рисунки *а*, *в*, *д*, кривая 1'). Повышение рН даже при более низком уровне растворения НехА приводит к большему снижению числа Каппа (см. рисунок *б*, кривые 1', 2').

Изменение рН в процессе обработки с SO_2 практически не влияет на вязкость целлюлозы, при обработке с серной кислотой увеличение рН повышает вязкость, что косвенно свидетельствует о растворении ЛГУ.

Таким образом, обработку лиственной целлюлозы серной кислотой предпочтительно проводить при рН 4–5, а SO_2 – при рН 2–3; температура и продолжительность обработки в обоих случаях одинаковы и составляют 90 °С и 2 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хенриксон К. Новая ступень в отбелке сульфатной целлюлозы (АНЛ – stage), обеспечивающая снижение числа Каппа и содержание ионов металлов в целлюлозе // Сб. докладов Междунар. конф. «Новейшие технологии в ЦБП». – США, 1997. – С.145–153.
2. Clayton P.W. // Svensk Papperstid. – 1963. – 66:115.
3. Selective Hydrolysis of Hexenuronic Acid Groups and its Application in ECF and TCF Bleaching of Kraft Pulps / Т. Vuorinen, P. Fagerstrom, J. Buchert et. al. // Journal of Pulp and Paper Sciens. – 1999. – Vol. 25, N. 5.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 29.06.01

T.A. Koroleva, G.V. Komarova, V. I. Komarov, L.A. Milovidova
Influence of Preliminary Acid Treatment before Bleaching on Indices of Hardwood Sulphate Pulp

The preliminary acid treatment by using water solution of sulfur dioxide and sulfuric acid is shown to allow reducing the content of hexenuronic acids and Kappa number of hardwood sulphate pulp.
