

УДК 676.16

**Ю.В. Севастьянова, Л.А. Миловидова, Г.В. Комарова, Т.А. Королева**

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 белых 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.



Королева Татьяна Алексеевна родилась в 1974 г., окончила в 1996 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства АГТУ. Имеет 16 печатных работ в области исследования процессов отбеливания целлюлозы.



## **ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДНОСТИ БЕЛОГО ЩЕЛОКА НА ВЫХОД И СВОЙСТВА ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Приведены данные о выходе, свойствах и белимости целлюлозы, полученной при различной сульфидности щелока.

*Ключевые слова:* лиственная сульфатная целлюлоза, сульфидность белого щелока, остаточный лигнин, группы гексенурановой кислоты, способность к отбеливанию.

Одним из основных факторов сульфатной варки, влияющих на скорость делигнификации древесины, выход и свойства целлюлозы, является сульфидность варочного щелока. Присутствие сульфида в варочном щелоке облегчает делигнификацию, ускоряет переход лигнина в раствор, в то время как скорость растворения углеводной части древесины практически не изменяется. В результате этого продолжительность варки до определенной степени провара сокращается, выход увеличивается, а свойства целлюлозы улучшаются.

Установлено, что при варке еловой щепы увеличение сульфидности от 0 до 16 % ускоряет процесс равноценно повышению температуры варки на 7 ... 8 °С в интервале от 150 до 170 °С. Полученная в этих условиях целлюлоза содержит в 1,5 раза меньше лигнина, чем полученная при температуре более 170 °С (при одинаковом выходе). Дальнейшее повышение сульфидности до 31 % не приводит к ускорению варки и улучшению делигнификации в этом интервале температур. При повышении температуры варки еловой щепы до 175 °С и сульфидности до 33 % была получена целлюлоза с максимальным выходом, которая имела светло-коричневую окраску и высокие показатели механической прочности. Дальнейшее повышение сульфидности до 40 % не сопровождалось снижением механической прочности волокна, но целлюлоза приобретала более темный цвет [2].

В результате других исследований [2] было установлено, что благоприятное влияние сульфидности в отношении ускорения делигнификации и повышения содержания  $\alpha$ -целлюлозы в процессе варки хвойной древесины наблюдается при увеличении сульфидности от 0 до 20 %.

При варке березовой древесины растворение остаточного лигнина также улучшается с ростом сульфидности белого щелока [1]. Результаты исследования варки осиновой древесины показали, что увеличение сульфидности щелока от 10 до 30 % вызывает повышение степени провара (снижение числа Каппа с 17 до 12 ед.) и механической прочности целлюлозы. В то же время увеличение сульфидности усиливает корродирующее действие щелока и дурной запах вследствие выделения большого количества летучих метилсернистых соединений.

Оптимальной сульфидностью при варке лиственной древесины считается интервал 15 ... 20 %, а для – хвойной 25 ... 35 % [1]. Возможность снижения сульфидности белого щелока при варке лиственной древесины объясняется особенностями химического строения лигнина и его более низкой молекулярной массой. Однако исследования по влиянию сульфидности белого щелока на качество лиственной целлюлозы ограничивались собственно процессом варки и оценкой показателей небеленой целлюлозы.

Цель нашего исследования – изучить влияние сульфидности белого щелока на химический состав небеленой лиственной сульфатной целлюлозы, ее белимость и расход химикатов при отбелке.

Для этого были проведены варки щепы (соотношение березовой и осиновой древесины 1:1) по следующему режиму: гидромодуль – 4, температура – 165 °С, расход щелочи – 18 и 21 % (в ед.  $\text{Na}_2\text{O}$ ), продолжительность подъема температуры от 70 до 160 °С – 120 мин, продолжительность стоянки на конечной температуре – 60 и 90 мин, сульфидность белого щелока – 15 ... 35 % (табл. 1).

При варках с низкой начальной концентрацией активной щелочи (45,0 г/л) повышение сульфидности до 37 % приводит к увеличению числа Каппа и снижению выхода сортированной целлюлозы, что свидетельствует о замедлении варки. При более высокой концентрации активной щелочи

(52,5 г/л) увеличение сульфидности в меньшей степени влияет на скорость варки. Минимальное значение числа Каппа в этой серии варок было достигнуто при сульфидности 20 %, при дальнейшем увеличении этого показателя можно отметить некоторое замедление процесса делигнификации. В полученных пробах непровар отсутствовал.

Проведенный химический анализ полученной целлюлозы (табл. 2) показал, что изменение сульфидности от 15 до 35 % не повлияло на содержание экстрактивных веществ, как и повышение концентрации активной щелочи. Некоторый рост содержания экстрактивных веществ можно отметить только для варки с низкой концентрацией активной щелочи (45,0 г/л) при сульфидности 35 %. В то же время при повышении сульфидности от 15 до 20 ... 25 %, содержание групп гексенурановой кислоты

Таблица 1

**Результаты варок щепы  
при различной сульфидности белого щелока**

Расход щелочи (начальная концентрация акт. щелочи), % (г/л)	Сульфид- ность щелока, %	Показатели целлюлозы			Концентрация остаточной активной щелочи, г/л
		Выход, %		Число Каппа, ед	
		общий	сортированной целлюлозы		
18(45,0)	17	50,3	50,3	18,7	12,3
	20	53,0	52,5	17,4	17,0
	25	53,3	52,2	17,2	14,0
	30	49,3	49,3	17,2	16,0
	37	52,0	50,9	21,0	10,6
21(52,5)	15	50,5	50,3	15,4	18,2
	20	51,0	51,0	14,8	13,3
	25	51,3	50,4	15,8	16,6
	30	52,5	52,5	16,8	17,9
	35	51,8	51,8	16,3	17,0

Таблица 2

**Результаты химического анализа образцов целлюлозы, полученных  
при различной сульфидности белого щелока**

Расход щелочи (начальная концентрация акт. щелочи), % (г/л)	Сульфид- ность щелока, %	Число Каппа, ед.	Содержание в целлюлозе		
			экстрактивных веществ, %	групп НехА, ммоль/г	остаточного лигнина, %
18(45,0)	15	18,7	1,00	29,70	2,09
	20	17,2	1,09	25,90	1,63
	25	14,0	1,04	27,51	1,85
	30	16,5	1,09	18,00	1,83
	35	22,0	1,53	44,70	2,22
21(52,5)	15	15,4	0,94	32,40	1,53
	20	15,0	1,06	30,25	1,72
	25	17,0	1,00	20,35	1,79
	30	17,4	1,04	24,90	1,86

35	16,0	0,94	28,71	1,37
----	------	------	-------	------

Таблица 3

**Влияние сульфидности белого щелока на показатели  
лиственной небеленой сульфатной целлюлозы**

Сульфидность щелока, %	Показатели целлюлозы						Концентрация остаточной активной щелочи, г/л	
	Выход, %		Число Каппа, ед.	Содержание				Вязкость, мл/г
	общий	сортированной целлюлозы		экстрактивных веществ, %	групп НехА, ммоль/г	остаточного лигнина, %		
15	52,2	52,1	12,6	0,92	25,9	1,45	950	20,8
20	52,7	52,7	12,2	0,90	25,9	1,19	980	16,0
25	52,9	52,9	10,9	0,93	22,0	1,03	980	17,6
30	53,8	53,6	11,8	0,94	18,1	1,18	1020	18,6
35	53,9	53,9	11,3	1,29	10,9	1,22	950	19,2

(НехА) снижается. Дальнейший рост сульфидности приводит к увеличению содержания групп НехА, по-видимому, вследствие снижения концентрации эффективной щелочи. Влияние сульфидности на содержание лигнина также в большей степени проявляется при пониженной концентрации активной щелочи.

Дополнительно были проведены варки лиственной щепы с белым щелоком различной сульфидности по тому же температурному графику, но с более низким гидромодулем 3 (табл. 3). Концентрация активной щелочи составляла 56,6 г/л, расход  $\text{Na}_2\text{O}$  – 17 %, температура варки была снижена до 160 °С в соответствии с ранее полученными нами результатами.

В этой серии варок были получены более мягкие образцы целлюлозы (число Каппа 10,0 ... 12,5 ед.). Как следует из представленных данных, повышение сульфидности белого щелока от 15 до 25 % приводит к ускорению делигнификации, что проявляется в снижении числа Каппа. Дальнейшее повышение сульфидности привело к некоторому повышению числа Каппа, но общий уровень значений этого показателя для всего интервала сульфидности был близким. Также незначительно изменялось содержание лигнина и экстрактивных веществ. В этой серии опытов с увеличением сульфидности белого щелока во всем исследованном интервале наблюдалось снижение содержания групп НехА, что обусловлено более высокой концентрацией как активной, так и эффективной щелочи. Рост сульфидности белого щелока также приводит к повышению выхода и вязкости целлюлозы, скорее всего, в результате замедления реакции пилинга.

В ходе дальнейших исследований проведена отбелка образцов целлюлозы, полученных при варке с различной сульфидностью белого щелока и температуре 165 °С (расход активной щелочи – 21 %, гидромодуль – 4), по схеме Д<sub>0</sub>ЩДЩД с расходом активного хлора 3 кг на ед. Каппа, фактор Каппа на ступени Д<sub>0</sub> – 0,17 (табл. 4). Повышение сульфидности более 25 % оказало отрицательное влияние на белимость лиственной сульфатной целлюло-

зы. В то же время в рассмотренном интервале сульфидности проявилось положительное влияние исследуемого показателя на вязкость целлюлозы.

При отбелке образцов целлюлозы, полученных при варке с гидромодулем 3 (табл. 5), отрицательное влияние повышения сульфидности проявилось в значительно меньшей степени, хотя также можно отметить

Таблица 4

**Результаты отбелки образцов целлюлозы, полученной при варке с различной сульфидностью белого щелока**

Сульфидность щелока, %	Продолжительность стоянки, мин	Число Каппа, ед.	Белизна целлюлозы, %	Вязкость бленой целлюлозы, мл/г
15	60	17,3	89,2	920
	90	16,6	88,8	900
20	60	15,3	90,4	890
	90	14,8	89,9	890
25	60	16,8	88,3	870
	90	14,0	87,0	900
35	60	17,1	86,6	1030
	90	16,3	85,8	910

Таблица 5

**Влияние сульфидности белого щелока на белизность лиственной сульфатной целлюлозы**

Сульфидность щелока, %	Число Каппа, ед.	Показатели бленой целлюлозы	
		Белизна, %	Вязкость, мл/г
15,0	12,6	86,9	770
20,0	12,2	86,5	840
25,0	10,9	86,8	810
30,0	11,8	86,4	880
35,0	11,3	86,4	850

тенденцию к снижению белизны и повышению вязкости бленой целлюлозы при увеличении сульфидности.

*Выводы*

1. Увеличение сульфидности белого щелока от 15 до 35 % при варке лиственной целлюлозы приводит к замедлению варки тем в большей степени, чем ниже концентрация активной щелочи, что проявляется в повышении числа Каппа и содержания остаточного лигнина в целлюлозе; при постоянных расходе и начальной концентрации активной щелочи снижается белизность лиственной целлюлозы.

2. Увеличение сульфидности от 15 до 20 ... 25 % снижает содержание групп гексенуроновой кислоты тем в большей степени, чем выше концентрация активной, а следовательно, и эффективной щелочи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. *Бобров А.И.* Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины / А.И. Бобров [и др.]. – М.: Лесн. пром-ть, 1984. – 248 с.

2. *Лендъел П.* Химия и технология целлюлозного производства / П. Лендъел, Ш. Морваи. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – 542 с.

Архангельский государственный  
технический университет

Поступила 29.10.04

*Yu. V. Sevast'yanova, L. A. Milovidova, G. V. Komarova, T. A. Koroleva*

**Influence of White Liquor Sulfidity on Yield and Properties  
of Hardwood Sulphate Pulp**

The data regarding yield, properties and brightness of pulp produced at different liquor sulfidity are provided.

---