

**ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ**

УДК 661.728

Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, Р.Р. Хакимов

Пермский государственный технический университет

Хакимова Фирдавес Харисовна родилась в 1938 г., окончила в 1965 г. Уральский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Пермского государственного технического университета, заслуженный работник высшей школы РФ. Имеет более 150 научных трудов в области теории и технологии целлюлозы.
E-mail: tcbp@pstu.ac.ru



Ковтун Татьяна Николаевна родилась в 1951 г., окончила в 1975 г., Пермский политехнический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Пермского государственного технического университета. Имеет более 80 печатных работ в области теории и технологии целлюлозы.
E-mail: tcbp@pstu.ac.ru



Хакимов Роман Рашидович родился в 1984 г., окончил в 2006 г. Пермский государственный технический университет, аспирант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства ПГТУ. Имеет 4 печатные работы в области технологии целлюлозы.
E-mail: tcbp@pstu.ac.ru

**ОБЕССМОЛИВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ
НА СТАДИИ БИСУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ**

Показано, что при бисульфитной варке для обессмоливания еловой, березовой и осиновой целлюлозы эффективной является добавка неионогенного поверхностно-активного вещества Неонол АФ 9-12 в количестве 0,2 ... 0,3 % от абс. сухой древесины.

Ключевые слова: бисульфитная варка, древесина хвойных и лиственных пород, обессмоливание, поверхностно-активное вещество, общая смолистость, «вредная» смолистость, критическая концентрация мицеллообразования.

Одной из актуальных проблем целлюлозно-бумажной промышленности являются смоляные затруднения, возникающие на разных стадиях переработки целлюлозной и бумажной массы и приводящие к большим экономическим потерям. В последнее время эта проблема обострилась в связи с дефицитом балансовой древесины и, как следствие, с сокращением длительности ее выдерживания

на воздухе. Кроме того, в последние годы предприятия ЦБП все чаще используют лиственную древесину, содержащую больше, чем хвойные породы, труднорастворимых компонентов смолы – жиров и неомыляемых веществ. Поэтому задача снижения смолистости целлюлозы – одна из важнейших для целлюлозно-бумажного производства.

В настоящее время среди различных способов обессмоливания наиболее экономичным, радикальным и технологически простым является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) на различных стадиях производства. Преимущество данного способа состоит в одновременном снижении общей смолистости целлюлозы и смоляных затруднений.

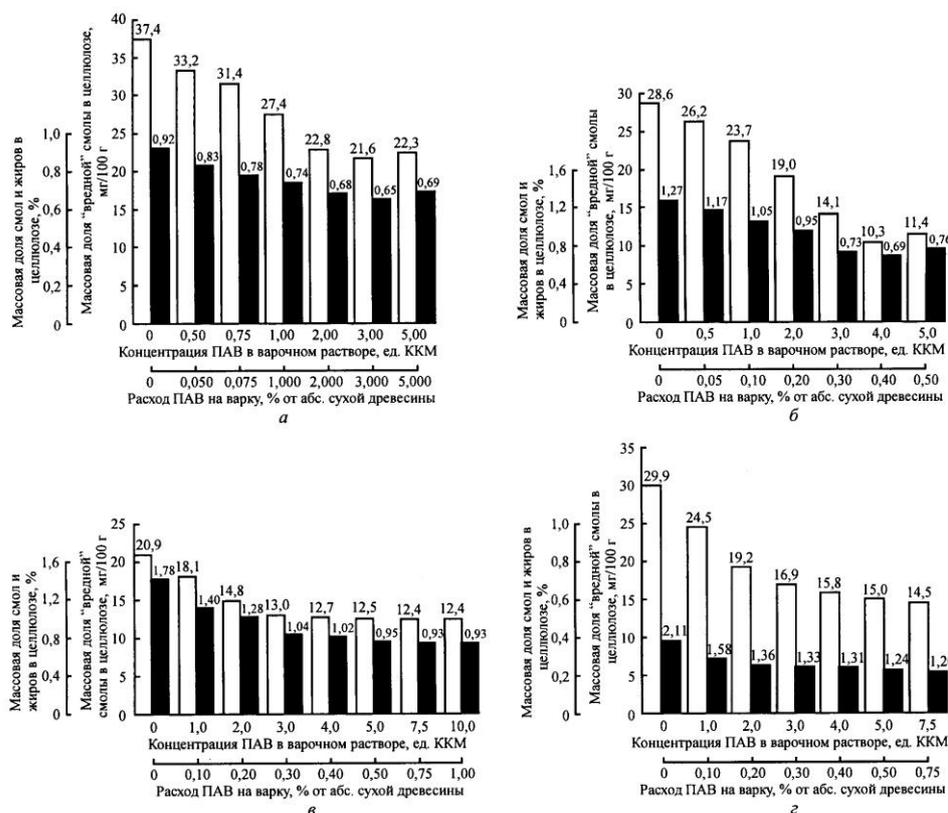
Наиболее целесообразно, по нашему мнению, применять ПАВ при варке целлюлозы, т. е. именно там, где возникает основной очаг будущих осложнений в виде коллоидно-диспергированной в варочном щелоке смолы, извлекаемой из древесины, особенно на первой стадии варки – при пропитке щепы сульфитной варочной кислотой.

С учетом вышеизложенного нами проведены соответствующие исследования. В качестве препарата для обессмоливания целлюлозы предложено эффективное отечественное ПАВ неионогенного типа Неонол АФ 9-12 с повышенной биоразлагаемостью.

Для лабораторных бисульфитных варок использовали производственные щепу и варочную кислоту на натриево-магниевом основании, содержащую 4,2 % всего SO_2 , 2,2 % связанного SO_2 ; рН кислоты 3,5. (В последние годы на ряде сульфитцеллюлозных заводов стали применять варочную кислоту, близкую по составу к бисульфитной, поэтому варка названа бисульфитной). Режим варки принят применительно к условиям ОАО ЦБК «Кама»: подъем температуры до 110 ... 115 °С – 1,5 ч, пропитка при этой температуре – 2,0 ч, подъем температуры до 154 ... 160 °С – 2,0 ч, варка при конечной температуре – 1,5 ... 2,0 ч. ПАВ добавляли перед варкой в варочную кислоту, подогретую до 70 ... 75 °С.

Варки целлюлозы проводили с различным расходом ПАВ. Для нахождения оптимального расхода ПАВ необходимо определить его критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), используя метод измерения поверхностного натяжения. Для ПАВ Неонол в условиях бисульфитной варки ККМ составляла 0,02 %.

Нами исследовано обессмоливание еловой, березовой и осиновой целлюлозы. Варки целлюлозы с добавками ПАВ из еловой древесины проводили до различной степени провара. На рисунке *а, б* представлены результаты бисульфитных варок целлюлозы до жесткости 100 ... 120 и 90 ... 95 п. ед. Для характеристики степени обессмоливания определено содержание в целлюлозе общей и «вредной» смолы. Общая смолистость имеет значение в производстве лишь постольку, поскольку она предопределяет вредную смолистость, вызывающую смоляные затруднения. Характерным признаком вредной смолы является липкость и способность к агрегатированию в крупные частицы, между тем ни один из компонентов смолы в отдельности этими свойствами не обладает. Возникновение вредной смолистости – результат смешения отдельных компонентов смолы, которые в исходной древесине между собой разобщены, и варка является тем первым производственным процессом, при котором это смешение становится возможным.



Влияние расхода ПАВ при варке на обессмоливание еловой (а, б), березовой (в) и осиновой (г) целлюлозы: а – степень провара 100 ... 120 п.е.; б – 90 ... 95 п.е.

(□ – массовая доля «вредной» смолы; □ – массовая доля смол и жиров)

Как видно из рисунка, целлюлоза, полученная без применения ПАВ при варке, отличается относительно невысоким содержанием общей смолы, но значительной долей вредной смолы. Добавка ПАВ в количестве, соответствующем концентрации его в варочном растворе (равной по величине ККМ), снижает содержание общей и вредной смолы в целлюлозе соответственно на 20 и 27 %. Наибольший эффект обессмоливания достигается при варке с расходом ПАВ, превышающим ККМ в 2 – 3 раза. Дальнейшее повышение расхода влияет на эффективность обессмоливания незначительно.

Целлюлоза более глубокой степени провара (рисунок б) отличается несколько меньшим содержанием вредной смолы и эффект обессмоливания в этом случае выше, чем при варке более жесткой целлюлозы и одинаковом расходе ПАВ. Так, при концентрации ПАВ в варочном растворе 3,0 ед. ККМ эффект обессмоливания по общей и вредной смоле соответственно составляет 43 и 51 %, против 29 и 42 % для более жесткой целлюлозы. Максимальный эффект обессмоливания достигнут при превышении ККМ в 5 раз.

Полученные результаты показывают, что при варках по одинаковому режиму добавки ПАВ приводят к некоторому снижению жесткости получаемой целлюлозы. Объясняется это тем, что основное растворение смолы из древесины происходит при пропитке, а добавка ПАВ повышает гидрофильность смолы, ускоряя процесс пропитки, что способствует не только обессмоливанию, но и лучшей делигнификации.

Проблема профилактики и устранения смоляных затруднений при переработке лиственной древесины относится к труднорешаемым. В этом случае вредная смолистость вызывается, при отсутствии смоляных кислот, высоким содержанием нейтральных веществ в составе экстрактивных веществ лиственной древесины.

На рисунке 6, 7 представлены результаты изучения влияния ПАВ Неонол на обессмоливание березовой и осиновой бисульфитной целлюлозы.

Образцы березовой целлюлозы (см. рисунок 6) имеют степень провара 87 ... 92 п.ед. Эффект обессмоливания ~ 40 % достигается при расходе ПАВ 0,3 % от абс. сухой древесины (при концентрации ПАВ, превышающей ККМ в 3 раза). Однако, если при варке ели обессмоливание по вредной смоле эффективнее, чем по общей, то при варке березы степень обессмоливания по общей и вредной смоле примерно одинакова. При близких значениях степени провара эффект обессмоливания от добавок ПАВ при варке еловой целлюлозы выше, чем березовой.

Образцы целлюлозы из осиновой древесины имеют степень провара ~ 65 п.ед. Результаты варок осиновой целлюлозы с добавками ПАВ (рисунок 7) показывают, что рациональным, как и в случае варок ели и березы, является расход ПАВ 0,2 ... 0,3 % от абс. сухой древесины (концентрация ПАВ 2,0 ... 3,0 ед. ККМ).

При равных расходах ПАВ эффект обессмоливания березовой и осиновой целлюлозы различается несущественно. При расходе ПАВ 0,5 % от абс. сухой древесины степень обессмоливания по вредной смоле достигает 50 %.

Таким образом, при бисульфитной варке еловой, березовой и осиновой древесины эффективным является расход ПАВ Неонол 0,2 ... 0,3 % от абс. сухой древесины, который обеспечивает концентрацию ПАВ, превышающую ККМ в 2 – 3 раза. При этом по вредной смоле степень обессмоливания выше у еловой целлюлозы (39 ... 51 % в зависимости от жесткости целлюлозы), тогда как для березовой составляет 30 ... 40 %, для осиновой – 36 ... 44 %.

Для контроля процесса обессмоливания целлюлозы при варке был использован также метод окрашивания частиц смолы препаратом SUDAN 4 с подсчетом под микроскопом. При определении смолы в целлюлозе ее классифицировали на три типа: диспергированная (свободная), коагулированная (осевшая на волокнах), внутриволоконная (капсулированная).

Свободная (свежая) смола окрашивается препаратом в красный цвет, коагулированная (старая) – в черный, внутриволоконная – в желто-красный. Для анализа использовали образцы целлюлозы, содержащие примерно по 600 волокон. В образцах лабораторной целлюлозы большая часть смолы окрашена в черный цвет, так как для варок использовали воздушно-сухую щепу, в которой часть смолы уже окислена.

Результаты микроскопического анализа смолы в еловой, березовой и осиновой целлюлозе приведены в таблице. Анализу подвергали образцы целлюлозы, полученные варкой без ПАВ и с добавкой ПАВ Неонол в количестве 0,3 % от абс. сухой древесины. Смолу определяли в целлюлозе и промывном фильтрате. Использование ПАВ при варке привело к увеличению на 28 ... 34 % количества смолы в фильтрате, отобранном из суспензии сравниваемых образцов целлюлозы.

Результаты микроскопического анализа смолы

Целлюлоза	Смола в фильтрате, шт./600 вол.		Смола в целлюлозе, шт./600 вол.		
			диспергированная	коагулированная	внутриволоконная
Еловая	$\frac{68}{94}$ (+ 27,6)		–	$\frac{38}{24}$ (– 36,8)	$\frac{29}{12}$ (– 58,6)
Осиновая	$\frac{27}{39}$ (+ 30,8)	$\frac{6}{28}$ (+ 78,6)		$\frac{49}{14}$ (– 71,4)	–
Березовая	$\frac{25}{38}$ (+ 34,5)	$\frac{4}{19}$ (+ 78,9)		$\frac{48}{24}$ (– 50,0)	–

Примечание. В числителе приведены данные без добавки ПАВ при варке, в знаменателе – с добавкой, в скобках – изменение показателя.

Анализ полученных результатов показал, что в отличие от лиственной целлюлозы, в хвойной отсутствовала диспергированная смола, но была обнаружена внутриволоконная. Использование Неонола при варке еловой древесины уменьшило количество коагулированной смолы на 37 %, внутриволоконной – на 59 %.

У образцов осиновой и березовой целлюлозы добавка ПАВ при варке существенно увеличила количество диспергированной смолы при значительном снижении коагулированной.

Полученные нами результаты подтверждают, что обессмоливание целлюлозы при добавке ПАВ происходит за счет диспергирования смолы и уменьшения ее коагулирования, т.е. образования липких сгустков, оседающих на волокнах.

Таким образом, использование ПАВ Неонол на стадии варки способствует меньшему оседанию смолы на целлюлозное волокно и эффективному отмыванию мелких частиц смолы при промывке целлюлозы, что в конечном итоге снижает смолистость целлюлозы после варки и дает возможность устранить смоляные затруднения по всему дальнейшему технологическому потоку.

В отдельных исследованиях нами установлено, что добавка ПАВ при варке не оказывает отрицательного влияния на прочность целлюлозы.

Полученные нами результаты позволяют сделать вывод, что для обессмоливания еловой, березовой и осиновой целлюлозы при бисульфитной варке эффективна добавка неионогенного ПАВ Неонол АФ 9-12 в количестве 0,2 ... 0,3 % от абс. сухой древесины.

Поступила 07.05.08

F.Kh. Khakimova, T.N. Kovtun, R.R. Khakimov
Perm State Technical University

Pulp Deresination by Surfactants at Bisulfite Pulping Stage

It is shown that addition of nonionic surfactant Neonol AF 9-12 in amount of 0,2 ... 0,3 % of bone-dry wood during bisulfite pulping is efficient for spruce, birch and aspen pulp deresination.

Keywords: bisulfite pulping, softwood and hardwood, deresination, surfactant, general gumminess, "harmful" gumminess, critical concentration of micelle formation.
