

УДК 676.1.023.1

А.М. Кряжев

Кряжев Анатолий Максимович родился в 1949 г., окончил в 1972 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, начальник отдела дирекции производственных инвестиций и совершенствования технологии ЗАО «Илим Палп Энтерпрайз». Имеет около 60 печатных трудов в области технологии получения целлюлозных полуфабрикатов различного назначения.



МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ТЕХНИЧЕСКУЮ ЦЕЛЛЮЛОЗУ ДЛЯ ИНТЕН- СИФИКАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

На основе теоретических представлений обоснована возможность интенсификации массообменных процессов за счет механического воздействия на целлюлозное волокно методами протирания или продавливания через отверстия как при отбелке целлюлозы, например пероксидом водорода, так и при подготовке макулатурного волокна.

Ключевые слова: целлюлозное волокно, вторичное волокно, волокнистая суспензия, механическое воздействие, отбелка, пероксид водорода, кинетика.

В 80-х годах прошлого столетия процессы отбелки целлюлозы и подготовки макулатурного волокна были интенсифицированы за счет разработки и внедрения насосов и смесителей, что позволило повысить концентрацию обрабатываемой целлюлозы с 3 ... 5 до 10 ... 15 %. В настоящее время технической основой для дальнейшего совершенствования производства целлюлозных полуфабрикатов может стать внедрение высокоэффективного промывного оборудования, в котором целлюлоза для дальнейшей переработки обезвоживается до концентрации 30 % и более.

Волокнистый полуфабрикат, получаемый при сульфитной или сульфатной варке растительного сырья, называется технической целлюлозой. В зависимости от способа варки техническая целлюлоза различается своими свойствами, в частности величиной удельной поверхности, которая включает как внешнюю, так и внутреннюю поверхность волокна. Под внутренней поверхностью понимают суммарную поверхность всех пор и капилляров в волокне.

Техническая целлюлоза поступает на обработку в виде волокнистой суспензии, которая представляет собой непрерывную сетку волокон, обладающую структурой и прочностью. Распределение волокон в сетке суспензии никогда не является однородным, локальные их скопления образуют так называемые флокулы, которые в движущейся суспензии ведут себя как самостоятельные объекты. Чем выше концентрация суспензии, тем больше прочность и неоднородность сетки волокон. В диапазоне высокой концентрации (25 ... 40 %) меняется характер массовой суспензии, которая из волокон в жидкой фазе становится сеткой влажных волокон в газовой фазе. Та-

кую трехфазную систему обычно рассматривают как пористую среду, проницаемую для газа. При этом фильтрация газа через сетку волокон осуществляется значительно легче, чем через флокулы. Это видно по различной величине «аэродинамической» удельной поверхности, определенной методом фильтрации воздуха. Так, для флокул суспензии это порядка $50 \text{ м}^2/\text{кг}$, тогда как для индивидуальных волокон в 20 раз выше – примерно $1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ [16]. Пористость слоя массовой суспензии высокой концентрации не одинакова по его высоте. По мере удаления от свободной поверхности в глубь слоя пористость его уменьшается и на определенной глубине становится равной нулю.

С точки зрения диффузионной кинетики процесс обработки целлюлозы химическими реагентами может протекать [12, 18] во внешне- и внутривдиффузионной или кинетической областях. Во внешневдиффузионной области наиболее медленной стадией процесса является движение реагента или продуктов реакции в объеме жидкости, окружающей волокно, во внутривдиффузионной области – движение реагента и продуктов реакции в порах и капиллярах внутри волокна, в кинетической области – химическое взаимодействие реагента с фрагментами остаточного лигнина на внешней и внутренней поверхностях целлюлозных волокон. Отбелка целлюлозы может протекать в любой из перечисленных областей, и это зависит от условий проведения процесса: концентрации суспензии, вида химического реагента и гидродинамического режима в реакционной зоне.

Известно, что преодоление внешневдиффузионных сопротивлений осуществляется при помощи перемешивания, целью которого является устранение неоднородности распределения химических реагентов в реакционной системе.

Для описания неоднородностей распределения реагента используют три масштаба [14]: макронеоднородности с размерами, сопоставимыми с размерами аппарата; неоднородности в масштабе волокна с размерами порядка размеров волокон и флокул; микронеоднородности, размеры которых сопоставимы с размерами пор и капилляров внутри волокна.

Макронеоднородности практически не возникают при правильном выборе точки ввода реагентов в поток массовой суспензии. Неоднородности в масштабе волокна устраняются при помощи достаточно интенсивного перемешивания суспензии. Полное устранение неоднородностей в масштабе волокна означает, что концентрация реагентов и продуктов реакции одинакова во всем объеме жидкости, окружающей волокно, включая его поверхность. Затраты энергии существенно зависят от концентрации суспензии, поскольку чем выше концентрация, тем прочнее сетка волокон, которая должна быть разрушена при перемешивании.

Для перемешивания целлюлозной суспензии средней концентрации, в частности с кислородом, созданы специальные смесители, обеспечивающие полное разрушение сетки волокон и приведение суспензии в псевдооживленное состояние, в котором она обладает свойствами ньютоновской жидкости. Создается турбулентный режим течения, величина турбулентных

пульсаций которого имеет одинаковый порядок с величиной волокон и флокул. Благодаря этому достигается тонкое диспергирование газообразного кислорода и его однородное распределение в жидкости, окружающей волокно.

При протекании процесса во внутридиффузионной области перенос реагентов и продуктов реакции происходит за счет молекулярной диффузии, обусловленной градиентом концентрации в порах и капиллярах волокна, размер которых и является мерой неоднородности распределения реагентов в микромасштабе. Из жидкости весь диффузионный поток проходит через внешнюю поверхность волокна. Поэтому величина внешней поверхности также является фактором, влияющим на конечную скорость процесса.

В работе [11] использовали для отбелики целлюлозу с различной степенью помола. Степень помола увеличивали до тех пор, пока интенсивность поглощения отбеливающего реагента не переставала изменяться. Это состояние считали показателем преодоления внутридиффузионных сопротивлений и перехода процесса отбелики в кинетическую область. Эксперимент [11], показал, что в этом случае скорость процесса отбелики целлюлозы выше на 15 ... 30 %, а удельный расход реагентов ниже на 15 ... 50 %. Полученные данные можно объяснить тем, что в результате размола значительная доля внутренней поверхности волокон стала внешней и места дислокации остаточного лигнина, ранее находящиеся в порах и капиллярах, оказались на внешней поверхности более доступными для реагентов. При этом отсутствует диффузия реагентов в объеме пор и капилляров волокна, и, следовательно, сокращается их расход на побочные реакции с уже растворенными фрагментами остаточного лигнина, диффундирующими в противоположном направлении.

Известно, что при отсутствии внешнедиффузионных сопротивлений процесс осуществляется во внутридиффузионной области только тогда, когда диффузия в порах и капиллярах внутри волокна протекает медленнее химической реакции на их поверхности. В противном случае скорость процесса будет определяться скоростью химической реакции.

В работе [13] проведена оценка диффузии ионов во внутреннем объеме волокна по электропроводности. Экспериментально найденное значение электропроводности волокна составило около 50 % от соответствующего значения в объеме жидкости. Данные показывают, что концентрация аниона пероксида и рН во внутреннем объеме волокна существенно ниже показателей вне волокна. Поскольку равновесная концентрация ионов, как было установлено [13], достигается в течение нескольких минут, то это нельзя объяснить диффузионными сопротивлениями. Объяснение этому явлению предложили на основе адсорбционной кинетики, по которой наблюдаемая разность концентраций обусловлена адсорбцией аниона пероксида на внешней и внутренней поверхностях волокна. Образовавшийся адсорбционный слой препятствует проникновению одноименного иона к внутренней поверхности и является причиной торможения процесса отбелики. Кроме того, авторы [13] предположили, что скорость отбелики также снижается из-за

прогрессирующего удаления с поверхности волокна адсорбированного аниона гидропероксида вследствие роста содержания кислых групп, образующихся в результате реакций.

Перемешивание целлюлозных суспензий низкой и средней концентрации с раствором отбеливающих реагентов позволяет устранить неоднородности в масштабе волокна, но не может воздействовать непосредственно на процессы массопереноса в порах и капиллярах внутри волокна [3]. Возможность воздействия на массоперенос внутри волокна появляется при обработке целлюлозных суспензий высокой концентрации.

Заметное улучшение качества целлюлозы, отбеленной при высокой концентрации массы, и экономия химикатов отмечены еще в начале прошлого века. Так, в 1921 г. был сконструирован горизонтальный отбеливающий аппарат Вольфа периодического действия, в котором с помощью шнек-пресса повышалась концентрация массы от 15 до 25 % [10]. Принцип перемешивания в данном аппарате был основан на периодическом сдавливании массы, которое приводило к отжиму реагента, а с прекращением действия давления жидкий реагент вновь поглощался массой. На протяжении всего отбельного процесса в условиях непрерывного перемешивания происходила постоянная циркуляция реагента. Кроме того, отмечалось положительное воздействие трения волокон в массе высокой концентрации на качество беленой целлюлозы. По разным оценкам экономия химикатов может составить около 20 % [15, 17]. При одинаковом расходе пероксида водорода его средняя концентрация в волокнистой суспензии с концентрацией 25 % будет в 3 раза выше, чем в суспензии с концентрацией 10 %.

Отбелка целлюлозы при высокой концентрации массы, как и в случае суспензии средней концентрации, потребует разрушения сетки волокон и возбуждения движения жидкой фазы относительно поверхностей волокон. Добиться этого за счет псевдооживления массы высокой концентрации, очевидно, невозможно. Перемешивание при высокой концентрации можно осуществить путем механического диспергирования сетки на отдельные волокна или создания условий, при которых целлюлозная масса подвергается деформациям сжатия и сдвига [4]. В последнем случае происходит разрушение сетчатой структуры суспензии и ее последующее пластическое течение. При этом значение напряжения может быть достаточно большим, чтобы вызвать деформацию самих волокон [4, 9]. Основную роль будет играть сдвиговая деформация, характеризуемая градиентом относительной скорости смещения слоев суспензии. Касательные напряжения, возникающие в этих слоях, при достаточной величине напряжений будут приводить к деформации волокон, что создает условия [4] для практически мгновенной доставки реагентов к внутренней поверхности волокон и поддержания высокой концентрации реагентов у реакционной поверхности в начале процесса. Последнее обстоятельство имеет большое практическое значение, поскольку процесс отбелки на промышленной установке проводится в две стадии: сначала перемешивание в динамическом смесителе (псевдооживление целлюлозной суспензии с разрушением сетки волокон происходит в тече-

ние 0,05 с [14]), а затем выдержка в отбельной башне при медленном движении суспензии (1 ... 4 ч). Вероятно, что в отбельной башне процесс лимитируется внешней диффузией, протекающей медленно. Поэтому продолжительность пребывания в отбельной башне существенно зависит от количества реагента, которое необходимо дополнительно доставить к реакционной поверхности целлюлозы для завершения процесса.

Вышеописанные условия механического воздействия [2] для перемешивания могут создаваться при продавливании суспензии через узкие отверстия или ее протирании между твердыми поверхностями, двигающимися с различной скоростью. Первый способ за рубежом был реализован в аппарате типа «Фротапалпер», в России – в аппарате АТ (аппарат трения); второй способ был реализован нами при создании нового аппарата для механохимической обработки целлюлозы (МХО) [1].

Обработка массы в аппаратах с рабочими органами, не имеющими режущих кромок, может найти применение не только при ее смешении с химическими реагентами, но и при обессмоливании сульфитной целлюлозы [4], переработке макулатуры и т.д. В частности, при исследовании аппарата МХО в качестве устройства, перемешивающего целлюлозу с химикатами, добавляли краситель, который однородно окрашивал массу волокон концентрацией 30 %. Кроме того, нами была изучена возможность использования аппарата МХО для роспуска макулатуры [6] и термодисперсионной обработки волокна [5]. На основании полученных положительных результатов этих исследований было предложено проводить все указанные процессы (роспуск, термодиспергирование и окрашивание) одновременно в одном аппарате [8]. В грубоизмельченную воздушно-сухую смесь книжной и журнальной (50 : 50) макулатуры [6] добавляли краситель и воду из расчета получения массы с концентрацией 25 ... 30 % и загружали в предварительно нагретый аппарат [1, 7]. Усилия сжатия и сдвига, воздействующие на фрагменты макулатуры, приводили к роспуску ее на волокна, разрушению их сетки и равномерному распределению красителя по всей поверхности волокна. Помимо этого, упругие воздействия в процессе обработки смоченных фрагментов макулатуры обеспечивают мгновенное насыщение водой клеточной стенки волокна [4], что предохраняет его от механической деструкции. За счет сил трения волокон между собой происходит отделение и диспергирование плавких включений [5], находящихся на их поверхности. Таким образом, за счет усилий сжатия и сдвига одновременно [8] может происходить эффективный роспуск макулатуры, диспергирование посторонних включений и окраска волокон. Таким образом, механохимическое воздействие, например, в аппарате МХО существенно упрощает технологическую схему и снижает производственные затраты на подготовку вторичного волокна.

В целях подтверждения обсужденных выше теоретических предположений интенсификации процесса отбеливания целлюлозы пероксидом водорода за счет использования усилий сжатия и сдвига совместно с А.В. Аввакумовой проведены исследования кинетики процесса отбеливания. В качестве приме-

ра рассмотрим данные, полученные при отбелке сульфатной целлюлозы из хвойных пород древесины пероксидом водорода для волокнистой суспензии средней (10 %) и высокой (25 %) концентраций. Перемешивание целлюлозы с реагентами осуществляли на специально разработанном лабораторном шнек-прессе. Кинетические кривые отбелки целлюлозы при средней и высокой концентрациях целлюлозной суспензии (рис.1) невозможно полностью объяснить с позиций диффузионной кинетики и требуется их интерпретация с точки зрения адсорбционной кинетики, согласно которой скорость гетерогенного химического процесса прямо пропорциональна степени заполнения поверхности, где идет химический процесс.

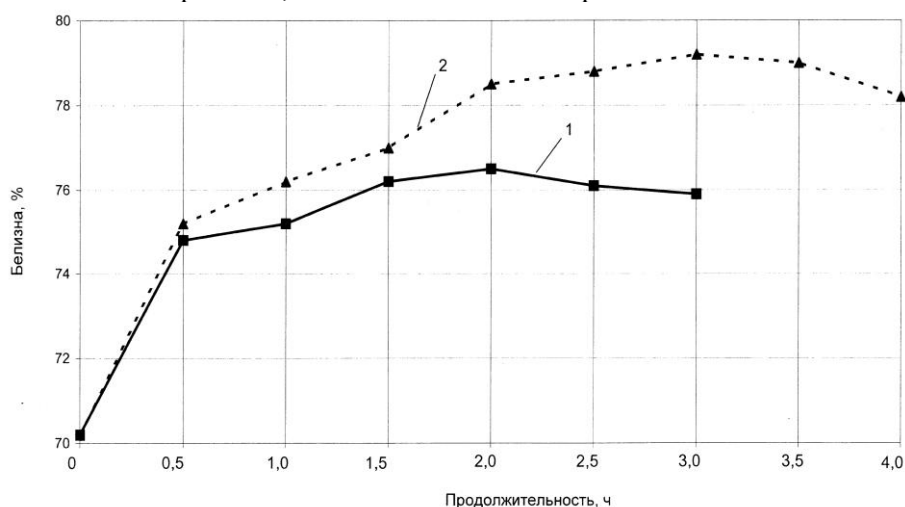


Рис. 1. Изменение показателя белизны сульфатной предгидролизованной вискозной целлюлозы из хвойных пород древесины в процессе отбелки пероксидом водорода при средней (1) и высокой (2) концентрациях суспензии (расход H_2O_2 – 15 кг/т, температура 75 °С)

Сходный характер кинетических кривых при отбелке целлюлозной суспензии средней и высокой концентрации [9] указывает на подобие механизмов реакций в обоих случаях. Однако в начальный период времени скорость прироста белизны у суспензии высокой концентрации больше скорости отбелки при средней концентрации в 1,6 раза. С точки зрения адсорбционной кинетики, в начальный период степень заполнения реакционной поверхности отбеливающим реагентом при высокой концентрации выше, чем при средней. Заметим, что механическое воздействие на массу высокой концентрации осуществляют в первые секунды процесса. Следовательно, доставка дополнительного количества реагента (по сравнению с массой средней концентрации) во внутренний объем волокна в начале процесса обеспечивалась механическим воздействием – импульсом упругой деформации волокна [4].

В точке перегиба I на кинетических кривых (рис. 1) наблюдается падение скорости прироста белизны. Это может быть связано с тем, что от-

белые химикаты в порах и капиллярах волокна расходуются, в том числе, на побочные реакции, и тогда лимитирующей стадией становится диффузия реагентов. Вышесказанное косвенно подтверждается изменением в процессе отбеливания остаточного содержания реагентов в реакционной системе (рис. 2). Другое возможное объяснение торможения прироста белизны в процессе отбеливания может быть связано как со снижением площади поверхности остаточного лигнина, так и со степенью ее заполнения молекулами пероксида водорода в конкуренции с возрастающим количеством продуктов реакции.

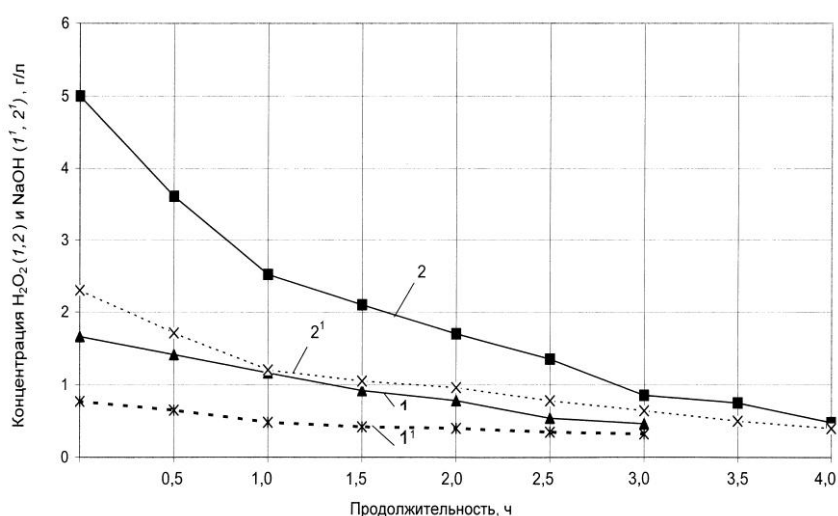


Рис. 2. Изменение концентрации пероксида водорода (1, 2) и гидроксида натрия (1', 2') при отбеливании сульфатной вискозной целлюлозы из хвойных пород древесины присредней (1, 1') и высокой (2, 2') концентрациях суспензии

7

Отбеливание целлюлозы пероксидом водорода продолжают до содержания в реакционной системе не менее 1 г остаточного H_2O_2 в литре, поскольку при более низком его содержании начинают преобладать процессы взаимодействия $NaOH$ с целлюлозой, в том числе с хромофорными группами остаточного лигнина, что и приводит к снижению ее белизны. Поэтому падение белизны целлюлозы в точке перегиба II (см. рис. 1) объясняется низким остаточным содержанием пероксида водорода, что и подтверждают данные, представленные на рис. 2.

Результаты исследований отбеливания целлюлозы пероксидом водорода с применением механической обработки суспензии высокой концентрации в процессе перемешивания свидетельствуют о том, что как увеличение концентрации реагента в реакционной системе, так и снятие внутридиффузионных сопротивлений оказывают определенное интенсифицирующее воздействие на процесс. Влияние адсорбционного механизма на отбеливание целлюлозы требует тщательного подбора количества используемых в реакционной системе гидроксида натрия и силиката натрия.

В ходе проведенных нами исследований установлено молярное соотношение H_2O_2 и NaOH, которое для отбеливания целлюлозы при средней и высокой концентрациях суспензии составляет соответственно 1 : 1 и 4 : 1, что совпадает с литературными данными [15]. Это сокращает расход гидроксида натрия и повышает экономическую эффективность производства белимой целлюлозы.

В данной статье рассмотрены только некоторые примеры использования механохимического воздействия при обработке технической целлюлозы. Исследования в данном направлении будут продолжены, что, безусловно, откроет новые возможности для интенсификации других технологических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 1416574 СССР. Аппарат для обработки целлюлозосодержащих материалов / А.И. Глазунов, А.Н. Беров, А.М. Кряжев и др. – Оpubл. 15.08.88. Бюл. № 30 // Открытия. Изобретения. – 1988.
2. *Барамбойм Н.К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1971. – 364 с.
3. *Калинин Н.Н.* Исследование кинетики процессов взаимодействия волокнистых материалов с жидкими реагентами // Журн. прикл. химии. – 1984. – № 11. – С. 2538–2542.
4. *Кряжев А.М.* Физические и химические аспекты механохимической обработки целлюлозы – основа интенсификации технологических процессов // Сб. пленарных докл. 5-й междунар. конф. ПАП-ФОР-98, 16-17 нояб. 1998 г. – СПб., 1998. – С. 189–198.
5. *Кряжев А.М.* и др. Исследование термодисперсионной обработки макулатурной массы в аппарате МХО / А.М. Кряжев, Ф.В. Шпаков, А.И. Глазунов и др. // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1998. – № 3-4. – С. 22–23.
6. *Кряжев А.М.* и др. Исследование возможностей переработки ламинированной макулатуры / А.М. Кряжев, Ф.В. Шпаков, К.В. Быцан и др. // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1998. – № 5-6. – С. 29–31.
7. *Кряжев А.М.* и др. Возможности переработки влагопрочного макулатурного сырья с использованием отечественного оборудования / А.М. Кряжев, Е.И. Васильева, Ф.В. Шпаков и др. // Сб. информ. сообщений 5-ой междунар. конф. ПАП-ФОР-98, 16-17 нояб. 1998 г. – СПб., 1998. – С. 74–75.
8. *Кряжев А.М.* и др. Исследования и технические решения в области отбеливания сульфитной целлюлозы для бумаги // А.М. Кряжев, Ф.В. Шпаков, Л.К. Звездина и др. // Лесн. журн. – 2000. – № 4. – С. 52–65. – (Изв. высш. учеб. заведений).
9. *Кряжев А.М., Шпаков Ф.В., Глазунов А.И.* Роспуск макулатуры и дисперсионная обработка макулатурного волокна с использованием безножевого механического воздействия // Сб. информ. сообщений 7-й междунар. конф. ПАП-ФОР-02, 18-19 нояб. 2002 г. – СПб., 2002. – С. 74–75.
10. Отбеливание целлюлозы / Пер. с англ. В.М. Сперанского. – М.; Л.: Гослесбумиздат, 1957. – 325 с.
11. *Пономарев И.О.* и др. Интенсификация процесса отбеливания целлюлозы во внутридиффузионной области / И.О. Пономарев, В.М. Крюков, Т.А. Лумет, Х.В.

Лойт // Совершенствование технологии производства сульфитной и сульфатной целлюлозы: Сб. науч. тр. ВНИИБ. – Л., 1988. – С. 114–121.

12. Пономарев И.О. Природа процесса массопередачи при обработке целлюлозы кислородом // Бум. пром-сть. – 1990. – № 12. – С. 23–26.

13. Been J. A novel approach to kinetic modeling of the hydrogen peroxide brightening of mechanical pulp // Tappi J. – 1995. – Vol. 78, N 8. – P. 144–151.

14. Bennington C.P.J., Kerekes R.J., Grace J.R. Mixing in pulp bleaching // Journal of Pulp and Paper Science. – 1989. – Vol. 15, N 5. – P. J186–J195.

15. Dence C.W., Reeve D.W. Pulp bleaching. Principles and Practice. – Atlanta, Georgia: TAPPI PRESS, 1996. – 868 p.

16. Garner R.G. Kerekes R.J. Aerodynamic characterization of dry wood pulp // Transactions, Tech. Sect. – CPPA. – 1978. – Vol. 4, N 3. – P. TR82–TR89.

17. Kappel J., Grengy M., Kittel F.P. TCF bleaching for sulphite pulps // Pulp and Paper Canada. – 1997. – Vol. 98, N 7. – P.48–51.

18. Karter E.M., Bobalek E.G. The role of physical-chemical rate phenomena in wood pulp chlorination // TAPPI. – 1971. – Vol. 54, N 11. – P.1880–1882.

ЗАО «Илим Палп Энтерпрайз»

Поступила 2.03.04

A.M. Kryazhev

Mechanical-chemical Effect on Pulp for Technological Processes Enhancement

Enhancement of mass-exchange processes through mechanical effect on fiber by methods of rubbing and forcing through holes both in pulp bleaching by, for example, hydrogen peroxide, and in the processes of preparing waste paper has been substantiated based on theoretical concepts.