

Е.В. Новожилов¹, Г.П. Суханова²

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

²Северный государственный медицинский университет

Новожилов Евгений Всеволодович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет более 190 научных трудов в области технологии комплексной переработки сульфитных и сульфатных щелоков, ферментных технологий в химической переработке древесины, технологий очистки сточных вод.
E-mail: biotech@agtu.ru



Суханова Галина Прокопьевна окончила в 1965 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры общей и биоорганической химии Северного государственного медицинского университета. Имеет более 30 печатных работ в области химической переработки древесины, общей, органической и коллоидной химии.
Тел.: 8(8182) 28-60-29



ВЛИЯНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА НА СВОЙСТВА ХВОЙНОЙ НЕБЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Экстрактивные вещества, переосажденные из нейтрально-сульфитного щелока на целлюлозные волокна, ухудшают фильтрацию массы. Предложено проводить предварительное удаление смолистых веществ из щелока отстаиванием с добавлением химикатов. Обработка фракцией нейтрально-сульфитного щелока, освобожденной от смолистых веществ, обеспечивает увеличение выхода и повышение механической прочности целлюлозы при высокой скорости обезвоживания.

Ключевые слова: экстрактивные вещества, нейтрально-сульфитный щелок, сорбция, фильтрация, свойства целлюлозы.

Использование гемицеллюлоз для модификации целлюлозных волокон давно привлекает внимание исследователей. Установлено [11], что адсорбция гемицеллюлоз не только увеличивает выход целлюлозы, но и улучшает ее бумагообразующие свойства. В качестве сырья для извлечения гемицеллюлоз методом щелочной экстракции предлагаются различные отходы сельского хозяйства [12]. Ранее нами было показано, что источником гемицеллюлоз для использования в целлюлозно-бумажном производстве может служить нейтрально-сульфитный щелок (НСЩ) [5, 9], который содержит частично разрушенные гемицеллюлозы с высокой степенью полимеризации. Обработка сульфатной и сульфитной целлюлозы НСЩ приводит к увеличению их выхода, ускорению размола и улучшению показателей прочности. Эти положительные изменения связаны с адсорбцией гемицеллюлоз непосредственно из НСЩ на целлюлозные волокна. Число каппа целлюлозы после обработки НСЩ возрастает, что свидетельствует о переосаждении лигнина на целлюлозу, в том числе в составе лигноуглеводных комплексов с ксиланом [6].

Проверка этого способа в промышленных условиях показала, что сорбция гемицеллюлоз успешно проходила в щелочной среде в присутствии черного щелока. Взаимодействие компонентов НСЩ с целлюлозными волокнами начиналось в месте его ввода – в зоне выдувки варочного котла «Камюр», и продолжалось далее по технологическому потоку, вплоть до момента отделения смеси щелоков от целлюлозы. Было подтверждено, что сорбированные гемицеллюлозы прочно связаны с волокном и сохраняются в бумаге после размола и отлива.

В ходе производственных испытаний выяснилось, что при промывке целлюлозы от смеси черного щелока и НСЩ наблюдалось замедление процесса фильтрации массы. Снижение обезвоживающей способности сульфатной целлюлозы, вероятно, можно объяснить наличием на поверхности волокон сорбированных гемицеллюлоз, которые усиливают гидрофильность целлюлозных волокон. Однако в ходе испытаний были периоды, когда отмечалось отложение смолы на сетке фильтра, особенно, если хвойная сульфатная целлюлоза имела высокое число каппа. Было высказано предположение, что причиной ухудшения промывки небеленой целлюлозы могли быть экстрактивные вещества, переосажденные на сульфат-целлюлозные волокна из НСЩ.

Нейтрально-сульфитную полуцеллюлозу получают преимущественно из лиственных пород древесины, смола которой представлена в основном жирами насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. Состав экстрактивных веществ НСЩ изучен недостаточно, отдельные сведения приведены в работах [1, 8, 11]. Определено [8], что содержание смол и жиров в щелоке после нейтрально-сульфитной варки осины достигало 4,0 % от суммы органических веществ. Показано также [1], что при промышленной варке смеси лиственных пород (березы и осины) экстрактивные вещества составляли в сумме 4,0...5,3 % от сухих веществ НСЩ, в основном присутствовали нейтральные вещества, как омыляемые, так и неомыляемые, а свободные жирные кислоты были представлены в небольшом количестве (4,0...22,0 %). Таким образом, короткая продолжительность варки полуцеллюлозы и среда, близкая к нейтральной, не обеспечивают значительного омыления эфиров жирных кислот, поэтому в НСЩ они находятся в основном в виде триглицеридов.

Наиболее проблематичными процессами в плане образования смоляных затруднений являются сульфитный способ производства целлюлозы [4], а также сульфатный способ при использовании лиственной древесины [3].

В процессе варки часть компонентов древесной смолы растворяется и удаляется с отработанным щелоком. Смолистые вещества древесины после перехода в раствор могут переосаждаться на поверхность целлюлозных волокон, способность которых удерживать смолистые вещества хорошо известна. Такой процесс может иметь место при промывке массы, изменении рН среды или температуры. Это наиболее характерно для переработки сульфитной и бисульфитной целлюлозы, но встречается и в производстве сульфатной [2].

Из всех волокнистых полуфабрикатов хвойная сульфатная небеленая целлюлоза имеет самое низкое содержание смолы. Это связано с особенностями локализации и составом экстрактивных веществ хвойных пород древесины [7]. В процессе щелочной варки происходит разрушение смоляных ходов, омыление жирных и смоляных кислот с образованием их натриевых солей, которые далее удаляются вместе с черным щелоком. В результате остаточное содержание смолы в небеленой сульфатной хвойной целлюлозе обычно не превышает 0,2...0,3 %. Такой низкий уровень остаточной смолы в волокне, как правило, не вызывает смоляных затруднений.

Изменение свойств сульфатной целлюлозы, в частности ухудшение способности к фильтрованию, происходило только после обработки НСЩ. Это вполне могло быть связано с переосаждением на поверхности целлюлозы компонентов смолы. Влияние экстрактивных веществ НСЩ на свойства целлюлозных волокон не изучено, это и явилось целью нашего исследования.

В работе использовали влажную небеленую хвойную сульфатную целлюлозу Архангельского и Соломбальского ЦБК, влажную хвойную сульфитную целлюлозу промышленной выработки, НСЩ, а также упаренный черный щелок Архангельского ЦБК, который по действующей технологии еще до упаривания был освобожден от большей части смолистых веществ.

Пробы целлюлозы обрабатывали НСЩ, исходным или освобожденным от экстрактивных веществ различными методами, которые ранее были представлены в работе [1]. В качестве добавок, ускоряющих отстаивание смолистых веществ, использовали сульфат натрия, гидроксид натрия и упаренный черный щелок. По методу 1 в НСЩ вводили сульфат натрия в количестве от 4 до 10 массовых частей на 100 массовых частей щелока. По методу 2 к НСЩ добавляли упаренный черный сульфатный щелок при дозировке от 10 до 18 массовых частей на 100 массовых частей НСЩ. После введения добавок НСЩ подвергали отстаиванию и удаляли верхний слой, обогащенный экстрактивными веществами, нижнюю фракцию использовали для обработки целлюлозы. Для интенсификации процесса отстаивания пробы НСЩ, приготовленные по методам 1 и 2, доводили раствором NaOH до рН 9...12.

Условия обработки образцов целлюлоз НСЩ: температура 80 °С, продолжительность – 1,5 часа, расход НСЩ – 40 % по его сухому веществу. Некоторые пробы целлюлоз после обработки делили на две части. Одну часть, не промывая от щелоков, использовали для определения скорости фильтрации, другую часть промывали на воронке Бюхнера водой, определяли ее выход, число каппа, массовую долю пентозанов, смолы (растворитель – ацетон), а после размола до 60 °ШР и изготовления отливок – показатели их физико-механических свойств по стандартным методикам. В контрольных опытах пробы целлюлозы обрабатывали аналогично, но без добавления НСЩ. В табл. 1, 2 представлены средние значения двух параллельных опытов.

Скорость фильтрации воды через слой волокон целлюлозы измеряли на фильтрационном приборе специальной конструкции, который разработан в АГТУ (ныне САФУ). Основной частью прибора является стеклянный цилиндр, в верхней части которого имеется два штуцера: один – для

подвода воды, второй – для перелива. В нижней части цилиндра расположена сетка, зафиксированная крышкой со штуцером. Один конец штуцера соединен с манометром, другой – с переливным шлангом для стока воды, прошедшей через слой волокна. Конец переливного шланга можно установить на различном уровне для создания определенного напора.

Для суспензии целлюлозы характерна стабилизация скорости фильтрации жидкости после установления постоянного напора. Пробы целлюлозы обрабатывали исходным НСЦ, а также нижней фракцией НСЦ после введения добавок, отстаивания и удаления верхнего слоя. Не отделяя щелок, навеску целлюлозы (10 г в пересчете на абс. сухое вещество) разбавляли водой и разбивали в дезинтеграторе. Суспензию массы помещали в цилиндр фильтрационного прибора, открывали штуцер для подачи воды и создавали напор 60 мм. При установившемся напоре измеряли количество воды, прошедшей через слой волокна за определенное время.

Расход воды (Q , м³/с) определяли по формуле

$$Q = A/t,$$

где A – количество воды, прошедшей через слой волокна за время t , м³;

t – время фильтрации, с.

Скорость фильтрации при данном напоре

$$V_{\phi} = Q/S.$$

Здесь S – площадь поперечного сечения сетки в зоне фильтрации, $S = 37,4 \cdot 10^{-4}$ м².

Для удаления 30...90 % смолистых веществ НСЦ после завершения процесса отстаивания достаточно было отобрать верхний слой в количестве 5...15 % от общего объема щелока. Основная масса гемиллюлоз оставалась в нижней фракции НСЦ (85...95 % по объему). Эту часть НСЦ нами предлагалось использовать для обработки сульфатной или сульфитной целлюлозы.

Одной из задач исследования являлось определение скорости фильтрации воды через слой целлюлозных волокон, находящихся на сетке. Этот показатель используется для теоретического обоснования процесса обезвоживания суспензии целлюлозной массы. Одновременно он имеет большое практическое значение, поскольку ускорение процесса фильтрации жидкости приводит к повышению производительности оборудования для промывки целлюлозы.

Экспериментально было подтверждено, что после обработки исходным НСЦ скорость фильтрации суспензии сульфатной небеленой целлюлозы снижается почти в 1,5 раза (табл. 1). Это связано с переосаждением веществ НСЦ на целлюлозные волокна, которые обладают развитой капиллярно-пористой структурой и способны адсорбировать весь спектр растворенных нецеллюлозных компонентов древесины.

Таблица 1

Скорость фильтрации воды через слой волокон хвойной сульфатной и сульфитной небеленой целлюлозы после обработки НСЦ

Целлюлоза	Щелок для обработки целлюлозы	Скорость фильтрации воды через слой волокна $V \cdot 10^{-4}$, м/с	Изменение скорости фильтрации*, %
Сульфатная	Контроль (без НСЦ)	13	–
	НСЦ:		
	исходный	9	– 44
	после обработки по методу 1	16	+ 78
Сульфитная	после обработки по методу 2	17	+ 83
	НСЦ:		
	исходный	18	–
	после обработки по методу 1	24	+ 33

* Увеличение – со знаком «+», снижение – со знаком «–».

Предполагалось [2], что такие растворенные компоненты черного щелока, как лигнин, экстрактивные вещества, продукты деструкции углеводной части, могут входить в состав «вредной смолы». Осаждение органических веществ на волокно усиливается при подкислении черного щелока, особенно при рН < 6. Так как в работе использовали упаренный черный щелок, в котором содержание смолистых веществ невелико, а обработку целлюлозы проводили в щелочной

среде, ожидать заметного осаждения на волокна веществ черного щелока не приходилось.

Гидрофобность волокон увеличивается в присутствии на поверхности компонентов смолы. Это могут быть жиры и жирные кислоты, смоляные кислоты, нейтральные вещества. Для НСЦ характерно наличие омыляемых веществ (жиров), причем их доля составляет около половины от общего количества экстрактивных веществ щелока [1]. Есть все основания полагать, что на волокна небеленой хвойной целлюлозы переосадились главным образом жиры, отличающиеся высокой липкостью. Хорошо известно, что из-за наличия жиров липкость смолы свежего древесного сырья много выше, чем липкость смолы выдержанного сырья, в котором значительная часть первоначально присутствующих жиров разрушена с образованием свободных жирных кислот.

Предварительное удаление основной части смолистых веществ НСЦ значительно интенсифицировало процесс промывки небеленой хвойной целлюлозы. Скорость фильтрации жидкости через слой волокна возросла в 1,3–1,9 раза как для сульфатной, так и для сульфитной целлюлозы. Следует отметить, что отделение смолистых веществ из НСЦ отстаиванием без добавления химикатов было малоэффективно, в этом случае верхний слой формировался очень медленно. В результате основная часть смолистых веществ оставалась в нижней фракции НСЦ. После обработки целлюлозы этой фракцией скорость фильтрации жидкости была на том же уровне, как у целлюлозы, обработанной исходным НСЦ.

Для оценки влияния экстрактивных веществ НСЦ на показатели прочностных свойств сульфатной хвойной целлюлозы в экспериментах использовали исходный НСЦ, а также нижнюю фракцию этого щелока (90 % по объему) после отстаивания с химикатами и удаления верхнего слоя. Обработку целлюлозы пробами НСЦ проводили до отделения черного щелока. Как видно из табл. 2, выход сульфатной целлюлозы после взаимодействия с пробами НСЦ увеличился на 4,2...4,5 %. Состав обработанной целлюлозы изменился, прирост выхода в основном связан с увеличением на 2,8...3,3 % содержания пентозанов. Одновременно возросло число каппа, а следовательно, и содержание лигнина. Следует отметить, что не наблюдалось существенного различия в содержании пентозанов и лигнина в образцах целлюлоз после обработки исходным НСЦ или НСЦ, освобожденным от смолистых веществ.

После взаимодействия с исходным НСЦ содержание смолы в целлюлозе увеличилось. Прирост был небольшим в процентном отношении, однако в 5,5 раза превышал количество смолы, выделенной ацетоном из исходной сульфатной целлюлозы. Предварительное извлечение экстрактивных веществ из НСЦ позволило существенно уменьшить их удержание волокнами, что в 3,7–4,9 раза снизило их содержание в обработанной целлюлозе (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика образцов сульфатной целлюлозы после обработки НСЦ

Щелок для обработки целлюлозы	Выход, %	Число каппа	Пентозаны, %	Смола, %	Разрывная длина, м	Сопротивление продавливанию, кПа
Контроль (без НСЦ)	100,0	27,0	8,6	0,08	10 000	625
НСЦ:						
исходный	104,2	29,4	11,9	0,44	11 000	653
после обработки по методу 1	104,5	30,7	11,4	0,12	10 900	723
после обработки по методу 2	104,0	33,0	11,4	0,09	11 300	685

Показатели прочности всех образцов сульфатной целлюлозы, содержащих сорбированные пентозаны, были выше, чем у исходной целлюлозы: разрывная длина – на 9,0...13,0 %, сопротивление продавливанию – на 4,5...16,0 %.

Адсорбция липофильных экстрактивных веществ на целлюлозных волокнах, кроме повышения их гидрофобности, влияет на ряд других важных характеристик. Было установлено [13], что при осаждении смолы уменьшаются прочностные показатели отливок сульфатной целлюлозы. Компоненты смолы могут снижать прочность бумаги за счет блокирования водородных связей при формировании бумаги, влияют на скорость бумагоделательной машины и увеличивают потребление энергии при производстве бумаги. В нашей работе при уменьшении переосаждения смолистых веществ НСЦ на волокна разрывная

длина отливок находилась на одном уровне, а сопротивление продавливанию было выше на 5...11 %, чем у сульфатной целлюлозы, обработанной исходным НСЦ. Вероятно, это связано с улучшением связеобразования в листе бумаги.

Таким образом, экстрактивные вещества НСЦ при переосаждении на волокна оказывают отрицательное влияние на свойства небеленой целлюлозы, ухудшая обезвоживание массы. Обработка небеленой хвойной целлюлозы фракцией НСЦ, освобожденной от смолистых веществ, обеспечивает увеличение выхода полуфабриката за счет адсорбции гемицеллюлоз и высокую механическую прочность отливок целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинтер О.В., Соколов О.М., Богомолов Б.Д. Выделение солей экстрактивных веществ нейтрально-сульфитного щелока // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1992. № 3. С. 2–23.
2. К вопросу о «вредной» смоле [Текст] / Н.П. Лысогорская [и др.] // Бум. пром-сть. 2001. № 3–4. С. 14–15.
3. Комарова Г.В., Миловидова Л.А. Смоляные затруднения в производстве сульфатной лиственной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2002. № 3–4. С. 16 – 18.
4. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. 2-е изд., перераб. М., 1976. 624 с.
5. Новожилов Е.В., Богомолов Б.Д., Прокишин Г.Ф. Влияние условий обработки моносльфитным щелоком на выход и свойства сульфатной целлюлозы // Химическая переработка древесного сырья: межвуз. сб. науч. тр. Л., 1984. С. 49–54.
6. Новожилов Е.В., Тушина И.Г., Богомолов Б.Д. Изучение состава моносльфитного щелока методами гель-фильтрации и электрофореза // Лесн. журн. 1986. № 4. С. 85–88. (Изв. высш. учеб. заведений).
7. Смолистые вещества древесины и целлюлозы [Текст] / М.А. Иванов [и др.] М., 1968. 349 с.
8. Состав экстрактивных веществ и свойства нейтрально-сульфитного щелока, обогащенного их солями / О.В. Гинтер, О.М. Соколов, Г.Г. Кочергина, М.А. Гусакова // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1992. № 1. С. 15–18.
9. Суханова Г.П., Новожилов Е.В., Богомолов Б.Д. Получение высокопрочной целлюлозы из древесины лиственницы // Бум. пром-сть. 1989. № 10. С. 9.
10. Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз. М., 1972. 440 с.
11. Commercial production of acetic and formic acids from NSSC black liquor [Text] / W. Biggs [et al.] // Tappi J. 1961. Vol. 44, N.6. P.385–392.
12. The effect of barley husk arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres / T. Köhnke, C.Pujolras, J. Roubroeks, P. Gatenholm // Cellulose. 2008. Vol. 15. P. 537–546.
13. Weakening of paper strength by wood resin [Text] / A. Sundberg, B. Holmbom, S. Willfor, A. Pranovich // Nordic Pulp and Paper Research Journal. 2000. Vol. 15. P. 46–53.

Поступила 29.12.10

E.V. Novozhilov¹, G.P. Sukhanova²

¹ Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

² Northern State Medical University

Effect of the Neutral-Sulphite Spent Liquor Extractives on the Unbleached Softwood Pulp Properties

Extractives from neutral-sulphite spent liquor being precipitated onto pulp thread decrease the pulp drainage. Preliminary removal of extractives from the liquor by the means of sedimentation and chemical addition is suggested. Treatment of pulp with extractives-free liquor increases pulp yield and improves its mechanical properties.

Key words: extractives, neutral-sulphite spent liquor, adsorption, pulp drainage, pulp properties.
