

А. В. Наумов, Н. Н. Кундо, М. Г. Швабский, В. С. Соболев (СССР).— № 2973133/29-12; Заявлено 06.08.80; Оpubл. 15.05.82, Бюл. № 18 // Открытия. Изобретения.— 1982.— № 18.— С. 137. [2]. А. с. 1146346 СССР, МКИ Д 21 С 11/06. Способ регенерации химикатов из дымовых газов сульфатного производства целлюлозы // Н. К. Дерманов, А. В. Наумов, М. Г. Швабский, И. Ш. Уевит, Б. В. Прохоров, А. М. Буренин (СССР).— № 3711464/29-12; Заявлено 22.03.84; Оpubл. 23.03.85, Бюл. № 11 // Открытия. Изобретения.— 1985.— № 11.— С. 80. [3]. А. с. 1678937 СССР, МКИ Д 21 С 11/06. Способ регенерации химикатов из дымовых газов сульфатно-целлюлозного производства / Н. К. Дерманов, С. П. Пасечник, Н. И. Легина, И. Ю. Пятых, В. Е. Манохина (СССР).— № 4760324/12; Заявлено 20.11.89; Оpubл. 23.09.01, Бюл. № 35 // Открытия. Изобретения.— 1989.— № 35.— С. 106. [4]. Братчиков Г. Г. Очистка газовых выбросов в целлюлозно-бумажной промышленности.— М.: Лесн. пром-сть, 1989.— 256 с. [5]. Данквертс П. В. Абсорбция газов жидкостями // Теор. основы хим. технологии.— 1987.— Т. 1, № 1.— С. 31—46. [6]. Дерманов Н. К. Исследование процессов абсорбции и каталитического окисления соединений сульфидной серы при очистке низкоконцентрированных выбросов сульфатно-целлюлозного производства: Дис. ... канд. техн. наук.— Л.: ЛТИ ЦБП, 1978.— 175 с. [7]. Кишиневский М. Х., Корниенко Т. С., Попа Т. М. Исследование массообмена в системах газ—жидкость при наличии химической реакции // Теор. основы хим. технологии.— 1970.— Т. IV, № 5.— С. 671—678. [8]. Кундо Н. Н. Каталитические способы очистки сернистых выбросов и получения серы: Дис. ... докт. хим. наук.— Новосибирск: ИК АН СССР, 1991.— 380 с. [9]. Очистка дымовых газов сорегенерационных котлоагрегатов сульфатно-целлюлозного производства от сероводорода и метилмеркаптана / Н. К. Дерманов, С. П. Алентьев, Г. И. Ионсен и др. // Охрана окружающей среды от загрязнения промышленными выбросами ЦБП: Межвуз. сб. науч. тр. / СПБТУРП—С.-П., 1993.— С. 144—147. [10]. Ситтиг М. Защита окружающей среды в целлюлозно-бумажной промышленности / Пер. с англ. Б. М. Гуткина.— М.: Лесн. пром-сть, 1981.— 280 с.

Поступила 25 мая 1994 г.

УДК 676.16.022.13

Ю. С. ИВАНОВ, Л. О. ИОФФЕ, Ш. Ф. ДВОСКИН, А. Б. БРОДЕРЗОН

АО «Всероссийский научно-исследовательский институт бумаги»

### КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА, ПОЛУЧЕННАЯ В ПУЛЬСАЦИОННОМ АППАРАТЕ

Предложен новый варочный процесс получения целлюлозы, имеющей свойства, близкие к сульфатной.

*A new pulping process for cellulose yield with the properties similar to those of the sulphate one has been offered.*

В середине 70-х годов кислородную варку рассматривали как альтернативу сульфатному процессу [1]. Развиваемая в те годы технология включала три ступени: натронная варка, размол полупроваренной щепы, кислородная делигнификация полученных волокон. В связи с многоступенчатостью, а также из-за снижения прочности целлюлозы по сравнению с сульфатной [3], этот способ не нашел промышленного использования.

Применение пульсационной техники для делигнификации древесины кислородом позволило отказаться от разделения древесного материала на волокна [8]. В результате проведения исследований в лабораторных и полузаводских условиях [9] были разработаны два варианта варочного процесса: кислородно-щелочной I (варка щепы без предварительной обработки) и кислородно-щелочной II (варка щепы с предварительной щелочной обработкой при повышенной температуре) [5].

Цель настоящей работы — сопоставить свойства образцов кислородно-щелочной и сульфатной целлюлозы, полученных из различных пород древесины.

### Экспериментальная часть

Кислородно-щелочные варки проводили в автоклавной пульсационной установке по методике, описанной в [2]. Кислородно-щелочную делигнификацию осуществляли по следующему режиму: температура 140...150 °С; рН 7,5; давление 1,5 МПа.

Сульфатную варку проводили в автоклавах из нержавеющей стали, помещенных в глицериновую баню. Температура варки 170 °С; продолжительность 90 мин; расход щелочи 25 %; сульфидность для варки лиственной древесины 15, хвойной — 17 %  $\text{Na}_2\text{O}$  от массы абс. сухой щепы. Для отбелики лиственной целлюлозы использовали схему Д-П-Д-П, хвойной — Х/Д-Щ<sub>0</sub>-Д-Щ-Д.

Целлюлозу и отливки анализировали по принятым в Российской Федерации стандартам.

### Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены основные показатели образцов кислородной и сульфатной целлюлозы, полученных из древесины березы и осины. Кислородно-щелочная целлюлоза I отличается высокой белизной и большим, по сравнению с сульфатной, выходом. Повышение выхода для березовой целлюлозы составляет 7,9 %, для осиновой — 4,6...10,3 %.

Таблица 1  
Свойства небеленой кислородно-щелочной и сульфатной целлюлозы из лиственной древесины

Номер образца	Породы древесины	Целлюлоза	Выход, %	Число Каппа	Белизна, %	Вязкость, мПа·с
1	Осина	Сульфатная	54,1	12,0	34,6	73,3
2	»	Кислородно-щелочная:				
		I	58,7	10,0	66,0	33,1
3	»	I	64,4	17,0	61,5	36,6
4	»	II	58,4	12,5	59,0	58,5
5	»	II	60,5	18,9	58,0	62,0
6	Береза	Сульфатная	48,0	15,2	32,3	62,5
7	»	Кислородно-щелочная:				
		I	55,9	19,0	57,7	35,3
8	»	II	50,5	15,4	51,7	43,3

Кислородно-щелочная целлюлоза II имеет незначительное (4,3 % для осиновой и 2,5 % для березовой древесины) увеличение выхода, если сравнивать с сульфатной. Белизна этой целлюлозы высокая, но несколько ниже, чем у кислородно-щелочной I.

На рис. 1 в виде диаграммы представлены прочностные свойства отливок березовой целлюлозы со степенью помола 60 ШР. Сульфатная и кислородно-щелочная целлюлоза II очень близки по всем показателям. Кислородно-щелочная целлюлоза I при высокой прочности на разрыв заметно уступает им по прочности на излом и раздирание.

Динамика изменения свойств отливок в зависимости от продолжительности размола изучена на образцах целлюлозы из осины (образцы 1, 3, 4 в табл. 1). Из рис. 2, а следует, что среди трех исследованных образцов легче всего размалывается кислородно-щелочная целлюлоза I. На ее размол до одинаковой степени помола требуется в 2 раза меньше времени, чем для сульфатной целлюлозы. Продолжительность размола кислородно-щелочной целлюлозы II в 1,4 раза больше, чем кислородно-щелочной I. Из представленной на рис. 2, б зависимости видно,

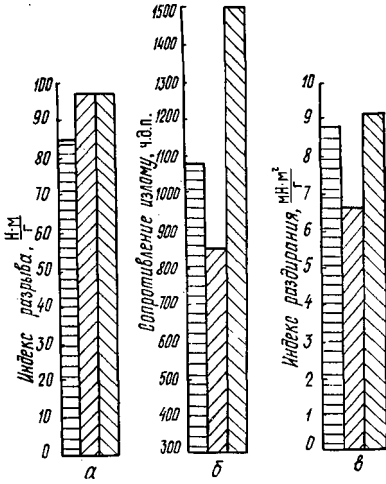


Рис. 1. Прочностные свойства березовой целлюлозы (степень помола 60 °ШР, масса 75 г/см<sup>2</sup>): а — индекс разрыва; б — сопротивление излому; в — индекс раздиранья; 1 — сульфатная целлюлоза; 2 — кислородно-щелочная I; 3 — кислородно-щелочная II

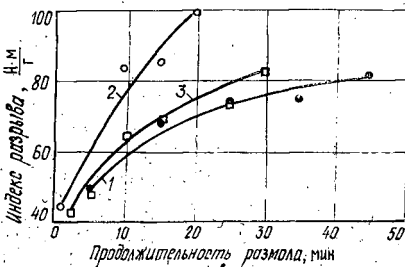
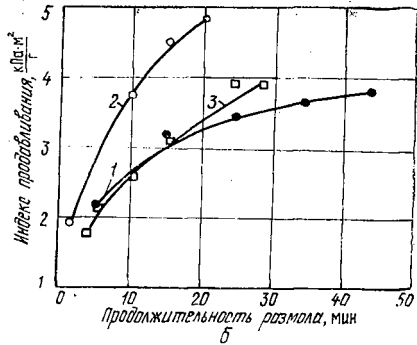
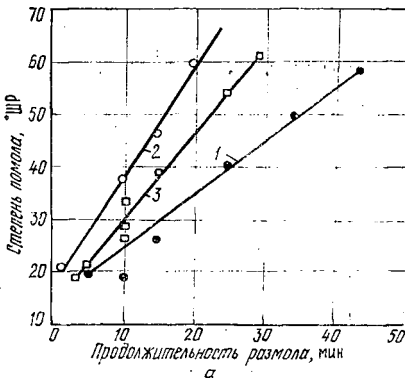


Рис. 2. Зависимость степени помола (а), индексов продавливания (б) и разрыва (в) осиновой целлюлозы от продолжительности размала: 1 — сульфатная целлюлоза; 2 — кислородно-щелочная I; 3 — кислородно-щелочная II (эти же обозначения использованы на рис. 3, 4)

что прочность на продавливание растет быстрее у кислородно-щелочной целлюлозы I и достигает большей величины по сравнению с двумя другими образцами. Такая же закономерность обнаружена и при измерении прочности этих образцов на разрыв (рис. 2, в). Кислородно-щелочная целлюлоза II и сульфатная целлюлоза оказались очень близки между собой по прочности на разрыв и продавливание.

На рис. 3, а дана зависимость прочности осиновой целлюлозы на раздиранье от индекса разрыва. В изученном интервале кислородно-щелочная целлюлоза I имеет заметно меньшую прочность на раздира-

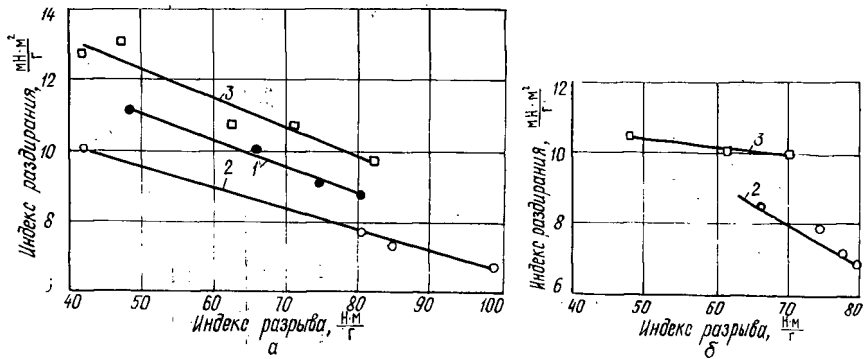


Рис. 3. Зависимость индекса раздиранья от индекса разрыва осиновой небеленой (а) и белой (б) целлюлозы

Таблица 2

Свойства образцов белой осиновой целлюлозы

Целлюлоза	Белизна, %	Индекс			Сопротивление излому, ч. д. п.
		разрыва, $\frac{H \cdot m}{г}$	продавливания, $\frac{кПа \cdot м^2}{г}$	раздиранья, $\frac{мН \cdot м^2}{г}$	
Сульфатная	88,5	68,4	3,0	9,8	810
Кислородно-щелочная:					
I	86,8	80,0	4,9	6,9	650
II	86,8	69,7	3,9	10,0	695
II	87,3	79,2	4,0	9,3	830

ние, чем сульфатная и кислородно-щелочная II, которая среди трех сравниваемых образцов обладает наибольшей прочностью.

В табл. 2 представлены показатели образцов 1, 3, 4 целлюлозы из осины после отбелки.

Образцы белой целлюлозы из осины обнаруживают те же особенности, что и соответствующие небеленые. Кислородно-щелочная целлюлоза I имеет хорошие показатели статической прочности и невысокий показатель сопротивления раздиранью, характеризующий динамическую прочность. Сульфатная целлюлоза и кислородно-щелочная II близки между собой и превосходят по прочности на раздиранье кислородно-щелочную I, уступая ей в прочности на продавливание и разрыв.

На рис. 3, б представлена характеристика прочности образцов белой кислородно-щелочной целлюлозы в координатах разрыв — раздиранье. Из графиков следует, что большое преимущество в прочности на раздиранье у кислородно-щелочной II сохраняется и после отбелки.

Хвойные породы древесины делигнифицируются всеми способами труднее, чем лиственные. Многие варочные процессы, пригодные для переработки лиственных пород древесины, дают из хвойных целлюлозу недостаточно высокого качества.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что и при варке хвойной древесины кислородно-щелочной способ по сравнению с сульфатным обеспечивает увеличение выхода целлюлозы. Повышение выхода кислородно-щелочной целлюлозы II составляет 1,5... 1,8 %, кислородно-щелочной I — 7,2 %. При равных значениях чисел Каппа белизна кислородно-щелочной целлюлозы I выше, чем у сульфатной и кислородно-щелочной II соответственно на 19 и 8... 10 %.

Таблица 3

## Свойства небеленой хвойной целлюлозы

Порода древесины	Целлюлоза	Выход, %	Число Каппа	Белизна, %	Вязкость, мПа · с
Ель	Сульфатная	46,8	25,8	27,1	73,2
»	Кислородно-щелочная:				
»	I	54,0	25,3	46,0	20,7
»	II	48,5	25,7	35,7	26,2
Сосна	Сульфатная	44,6	26,2	25,8	25,0
»	Кислородно-щелочная II	46,1	22,1	36,0	70,6

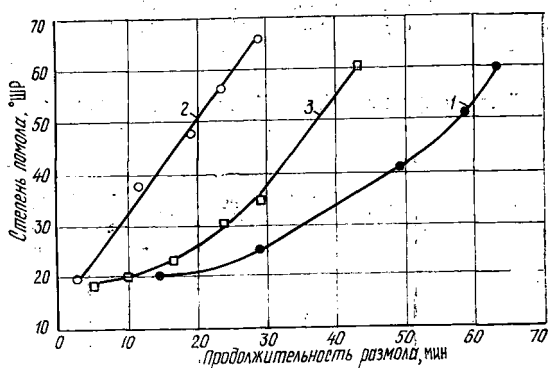


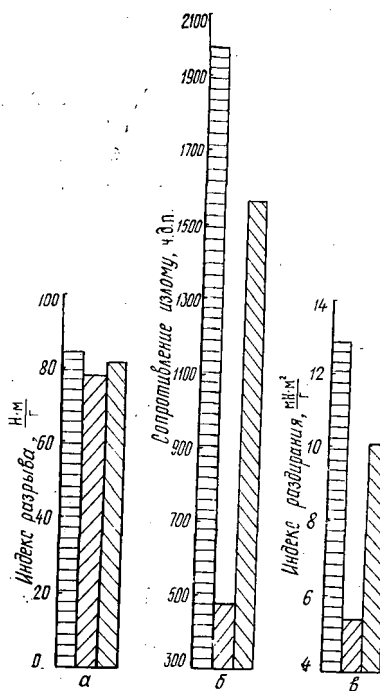
Рис. 4. Зависимость степени помола еловой целлюлозы от продолжительности размола

На рис. 4 представлены кривые, характеризующие способность еловой целлюлозы к размолу. Среди исследованных образцов хвойная кислородно-щелочная целлюлоза I, как и лиственная этого же способа варки, размалывается с наибольшей скоростью. Однако по прочности она значительно уступает сульфатной целлюлозе и кислородно-щелочной II (рис. 5). Кислородно-щелочная целлюлоза II из ели близка по прочности на разрыв к сульфатной, но имеет несколько меньшую прочность на раздираение.

Как установлено экспериментально, в процессе отбелки прочностные показатели хвойной кислородно-щелочной целлюлозы II улучшаются. При незначительном изменении сопротивления раздирающему показателю сопротивления излому, продавливанию и разрыву возрастают соответственно на 33, 30 и 9 %. Увеличение прочности хвойной кислородно-щелочной целлюлозы в процессе отбелки отмечалось и ранее [10].

Причины различия свойств кислородно-щелочной и сульфатной целлюлозы до сих пор недостаточно ясны. В частности, ими могут быть следующие: 1) наличие исходной рыхлости структуры волокна вследствие механической обработки щепы (размола) перед делигнификацией кислородом [1]; 2) тенденция паракристаллических целлюлозных фибрилл к образованию при кислородной варке аморфных зон, обуславливающих продольную усадку, что вызывает расщепление волокон в тангенциальном направлении на концентрические слои [1]; 3) повышенная гидрофильность волокон кислородной целлюлозы за счет содержащихся в остаточном лигнине карбоксильных групп [6].

Рис. 5. Прочностные свойства еловой целлюлозы (степень помола 60° ШР, масса 75 г/см<sup>2</sup>; обозначения приведены на рис. 1)



Выше отмечалось, что особенностью технологии варки целлюлозы в пульсационном аппарате является отсутствие какого-либо механического воздействия на щепу при разделении ее на волокна. Поэтому первое положение вряд ли возможно. Однако два следующих положения могут иметь место. Определение содержания карбоксильных групп, выполненное для многих образцов сульфатной и кислородно-щелочной целлюлозы из различных пород древесины, показало, что сульфатная целлюлоза, кислородно-щелочные I и II содержат карбоксильных групп соответственно 50...70, 120...180 и 50...90 ммоль/кг. Однако, хотя содержание карбоксильных групп у данных образцов и различно, это трудно связывать напрямую с различием свойств целлюлозы. Так, в работе [1] показано, что после отбелки в кислородно-щелочной целлюлозе содержание карбоксиллов в 2 раза меньше, чем в беленой сульфатной целлюлозе. Такое значительное изменение содержания карбоксиллов, однако, практически не повлияет на скорость размола: кислородно-щелочная целлюлоза и в беленом виде размалывается быстрее сульфатной. Это вносит элемент сомнения в гипотезу [6], что содержание карбоксиллов определяет скорость размола целлюлозы.

Возможно, что различия в свойствах целлюлозы обусловлены механизмом разрушения углеводов в процессе ее выделения из растительного сырья. При щелочной варке известны несколько типов деструкции углеводов [11]: 1) отщепление концевых звеньев, содержащих редуцирующую группу; 2) расщепление углеводных цепей вследствие воздействия высокой температуры, щелочи и окислителей; 3) растворение полисахаридных молекул, имеющих достаточно низкую степень полимеризации.

В сульфатном процессе основным является первый тип, который приводит к значительным потерям выхода целлюлозы. Однако длина полисахаридных молекул остается достаточно высокой. При кислородно-

щелочной варке вследствие окисления концевых редуцирующих групп до альдоновокислых, которые относительно стабильны в щелочной среде, первый тип деструкции не получает существенного развития. Однако окисление вызывает разрыв полисахаридных цепей. Не каждое расщепление углеводной цепи приводит к снижению выхода, но способствует снижению вязкости [7]. Этот эффект в большей степени проявляется при кислородно-щелочной варке хвойной древесины, и в меньшей степени — при кислородно-щелочной делигнификации лиственной древесины, которая содержит меньше лигнина, чем хвойная. Снижение длины углеводных молекул вызывает увеличение в готовом продукте доли низкомолекулярных фракций, что обуславливает наличие дефектов в структуре волокна [1]. Более высокая прочность кислородно-щелочной целлюлозы II хорошо объяснима с этих позиций. За счет предварительной щелочной обработки из древесной ткани частично удаляются такие компоненты, как лигнин и гемицеллюлозы. Это значительно улучшает условия диффузии реагентов при кислородно-щелочной делигнификации [4]. Кроме того, сама кислородно-щелочная варка проводится в более мягких условиях за счет снижения температуры и расхода щелочи (часть щелочи использована на предварительную обработку). Эти факторы, а также снижение концентрации растворенных веществ, способствуют улучшению селективности делигнификации для получения целлюлозы с более высокой вязкостью (см. табл. 1, 2).

В работе [12] показано, что прочность на раздирание бумажного листа с хорошо развитыми межволоконными силами связи определяется прочностью на разрыв индивидуальных волокон, которая, в свою очередь, зависит от средней длины углеводных молекул и, следовательно, от вязкости. Полученные нами экспериментальные данные показывают, что уровень развития межволоконных сил связи в кислородно-щелочной целлюлозе, особенно в целлюлозе I, достаточно высок. На это косвенно указывает прочность отливок на продавливание и разрыв, которая равна или выше прочности сульфатной целлюлозы. Следовательно, причиной различия прочности на раздирание этих видов целлюлозы может быть более низкая прочность на разрыв индивидуальных волокон кислородно-щелочной целлюлозы I из-за большей деструкции ее молекул при варке.

### Заключение

Использование кислородно-щелочной делигнификации древесины в пульсационном аппарате позволяет отказаться от стадии размола полупроваренной щепы и реализовать два варианта кислородно-щелочного варочного процесса.

В первом варианте воздействию кислорода и щелочи подвергается исходная древесная щена, что дает возможность получить из лиственных пород древесины целлюлозу с очень высоким выходом и белизной. Обладая высокой прочностью на разрыв и продавливание, эта целлюлоза имеет более низкое сопротивление раздиранию, чем сульфатная.

Второй вариант кислородно-щелочной варки, основанный на использовании предварительной щелочной обработки щепы при повышенной температуре, также позволяет получать целлюлозу из лиственных и хвойных пород древесины с выходом, превышающим выход сульфатной целлюлозы. Целлюлоза из лиственной древесины не уступает по прочности сульфатной, из хвойной — несколько слабее сульфатной по прочности на раздирание. Прочностные показатели хвойной кислородно-щелочной целлюлозы могут быть улучшены в процессе отбелки.

Таким образом, кислородно-щелочной варочный процесс дает целлюлозу из лиственных пород идентичную, а из хвойных пород — близкую