

2. Добавление сернокислого алюминия в бумажную массу способствует получению однородной структуры суспензии целлюлозных волокон. Оптимальный результат наблюдается при концентрации глинозема 2 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Иванов С. Н. Технология бумаги. - М.: Лесн. пром-сть, 1970. - 696 с. [2]. Рейзиньш Р. Е. Структурообразование в суспензиях целлюлозных волокон. - Рига: Зинатне, 1987. - 208 с. [3]. Терентьев О. А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве. - М.: Лесн. пром-сть, 1980. - 248 с. [4]. Терентьев О. А., Тотухов Ю. А., Смирнова Э. А. Зависимость реологических параметров суспензий от поверхностных свойств волокон при разных способах воздействия на волокно // Машины и аппараты целлюлозно-бумажного производства: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТА. - Л., 1995. - С. 7-11. [5]. Komppa A., Jokinen O. Ein neues Formationsprunfgerat erleichtert die Entwicklung von Hilfsmitteln fur die Nabpartie // Wochenblatt fur papierfabrikation. - 1987. - 18. - P. 805-809.

Поступила 10 января 1996 г.

УДК 676.1.023.1

Г. Ф. ПРОКШИН, А. Г. СТУКОВА

Архангельский государственный технический университет



Прокшин Геннадий Федорович родился в 1931 г., окончил в 1955 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 160 научных трудов и 25 изобретений в области теоретических основ совершенствования производства целлюлозы с минимальной сорностью из щепы и опилок различного породного и фракционного состава.

ТОПОКИНЕТИКА ОТБЕЛКИ СОРИНОК В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Показано, что скорость отбелики соринки коры и костры гипохлоритом и диоксидом хлора меньше скорости отбелики целлюлозы и определяется торможением внутренней диффузии реагентов.

It has been shown that the rate of bark and wood fiber particles' bleaching by hypochlorite and chlorine dioxide is less than that of pulp bleaching, and is determined by slowing down of the internal diffusion of reagents.

Соотношение между снижением сорности и повышением белизны при отбелке целлюлозы представляет практический интерес для оптимизации технологии не только отбелки, но и сортирования, и варки небеленой целлюлозы.

Отбелка соринок коры и костры по различным схемам с использованием традиционных хлорсодержащих реагентов приводит к постепенному уменьшению сорности и увеличению белизны. (По мере достижения максимума белизны сорность снижается мало.) Мелкая костра из слабо проваренной щепы достаточно легко отбеливается до белизны 95 %, костра из сучковой массы – до 85 % (по SCAN) [2]. В этих исследованиях фактор времени не учитывали. Изменения сорности относили только к белизне целлюлозной отливки. Кинетику отбелки изучали и с точки зрения делигнификации [3].

Нами предложена оригинальная методика визуальной оценки сорности при отбелке соринок костры и коры диоксидом хлора и гипохлоритом натрия. Экспериментальные результаты обработаны с использованием уравнения Колмогорова – Ерофеева, применяемого для описания топохимической кинетики. Процесс отбелки контролировали по перемещению границы фронта реакции, фиксируя продолжительность отбелки и площадь неотбеленного пятна.

Отбелку гипохлоритом натрия, содержащим 28 г/л активного хлора, проводили при температуре 60 °С в пробирках, погруженных в водяную баню; рН процесса поддерживали в диапазоне 10 ... 11, добавляя 1 н. раствор NaOH. Соринки коры и костры площадью 2 ... 5 мм² извлекали из пробирок через каждые 10 мин, измеряли линейкой на предметном стекле под микроскопом (увеличение 8 и 16 раз) площадь неотбеленного пятна. Соринки снова возвращали в пробирки для продолжения отбелки.

Отбелку диоксидом хлора осуществляли в отбельном растворе, содержащем 2,0; 1,0; 0,6 г/л активного хлора (10; 5; 3 кг/т) [1].

Неотбеленное пятно легко обнаруживается под микроскопом и имеет достаточно резкие границы, что позволяет производить замеры площади. Для оценки кинетики топохимической реакции предложено использовать параметр α , представляющий из себя отношение площади неотбеленного пятна к исходной площади.

При отбелке можно наблюдать продвижение фронта химической реакции по изменению цвета соринок от темно-коричневого до бледно-желтого и белого. С кромок соринок, благодаря открытым концам волокон и крупным порам, отбелка гипохлоритом натрия начинается очень быстро, а потом замедляется из-за диффузионного торможения проникновению реагента в центр. Следовательно процесс, в основном, контролируется более медленной диффузионной

стадией. При повышении температуры наблюдается ускорение перемещения фронта реакции, но в целом картина остается прежней.

Отбелка диоксидом хлора отличается тем, что процесс идет быстрее, наблюдается более контрастная линия фронта, особенно в случае обработки соринок коры. Заключительная стадия протекает практически мгновенно, очевидно, из-за преодоления диффузионных затруднений.

Расчет параметра α по числу неотбеленных соринок в отбеливаемой целлюлозе производили после визуальной оценки сорности в образцах до и после отбелки по ГОСТ 14.363. 3 – 84. В отливках при определении сорности визуально оценивали все видимые соринки.

Расчет параметра α отбелки целлюлозы по скорости прироста белизны осуществляли путем определения отношения белизны к ее максимальному значению, принятому за 90 %. Белизну определяли лейкометром по ГОСТ 7690 – 66.

Результаты исследования обработаны с использованием уравнения Колмогорова – Ерофеева:

$$\lg [-\lg (1 - \alpha)] = \lg K + n \lg t,$$

где α – доля израсходованного в ходе реакции вещества,

$$\alpha = (N_0 - N) / N_0;$$

N, N_0 – соответственно начальное и текущее количество исходного вещества (площадь, число соринок, белизна);

K – константа скорости реакции;

n – тангенс угла наклона логарифмической прямой;

t – время с момента начала реакции, мин.

Следует отметить, что константы скорости реакции и показатель n в уравнениях, описывающих процесс отбелки гипохлоритом и двуокисью хлора соринок коры и костры различной площади, отличаются незначительно, но по сравнению с отбелкой целлюлозы они ниже. Это различие определяется в основном торможением диффузии реагента в клеточную стенку и большими значениями скоростей химических реакций.

На рис. 1 представлено изменение топокинетического параметра α в натуральных и логарифмических координатах при отбелке диоксидом хлора и гипохлоритом натрия соринок коры и костры (по измерению убывания площади неотбеленного пятна). Как видно из рис. 1, при отбелке соринок костры диоксидом хлора (кривая 1) по истечении первой фазы (продолжительность $t = 10$ мин) наблюдалось торможение процесса, которое продолжалось около 5 мин (в других условиях оно также проявлялось). Следующая (средняя) стадия в течение 25 мин происходила примерно с одинаковой скоростью (до $\alpha = 80\%$). На заключительной стадии ($\alpha = 80 \dots 100\%$) скорость процесса возрастала, что связано с эффектом сложения скоростей двух фронтов реакции (по толщине и периметру).

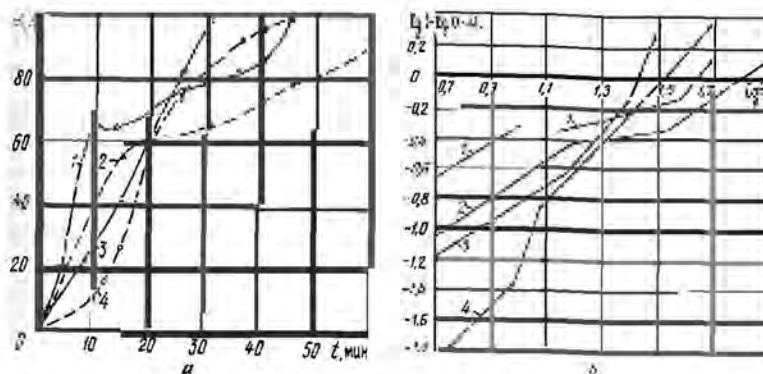


Рис. 1. Изменение параметра α (а) и кинетических параметров (б) в процессе отбелки диоксидом хлора (1, 4) и гипохлоритом натрия (2, 3) соринок костры (1, 3) и коры (2, 4) (расход отбельного реагента 60 кг/т; t – продолжительность процесса)

При отбелке соринок коры диоксидом хлора в таких же условиях кривая изменения α (кривая 4) типична для топохимических процессов из-за большой микронеоднородности (разнообразия) соринок коры.

Представление этих кривых в логарифмических координатах (рис.1, б) позволяет выделить линейные участки, характеризующиеся разными $\lg K$ и n . В соответствии с известным положением о том, что при $n < 1$ процесс переходит в диффузионную область, на кривой отбелки костры диоксидом хлора (кривая 1) снижение n обусловлено торможением диффузии реагента.

На кривой отбелки соринок коры диоксидом хлора в логарифмических координатах (рис. 1, б, кривая 4) видно, что в начале отбелки на краях коры процесс протекает в диффузионной области ($n = 0,689$), а в последующем (при $\alpha = 0,1 \dots 0,5$) имеет место некоторое усиление торможения химической реакции, происходящее, возможно, из-за высокого содержания конденсированных лигнинных веществ в коре и образования промежуточных менее реакционноспособных структур (хинонметиды, хинолиды, хиноны), тормозящих обесцвечивание.

Судя по кривой отбелки соринок костры гипохлоритом натрия (кривая 3) при $n = 1,29 \dots 3,30$, процесс в основном определяется скоростью химической реакции.

Диффузионные затруднения при отбелке соринок коры гипохлоритом натрия (кривая 2) в данных условиях проведения реакции несколько меньше или отсутствуют. При этом из-за набухания коры в щелочной среде в диапазоне 15 ... 60 мин ($\alpha = 0,2 \dots 0,4$) процесс погружается в диффузионную область. На заключительном этапе влияние скорости химической реакции возрастает (n увеличивается с 0,39 до 2,15), как и в случае отбелки диоксидом хлора, вследствие образования менее реакционноспособных промежуточных структур.

На рис. 2 в логарифмических координатах показаны кривые изменения топокнетических параметров, рассчитанных по числу неотбеленных соринок при отбелке костры гипохлоритом натрия. При

различном расходе гипохлорита натрия (10 и 5 кг/т) процесс отбелки в большей степени определяется диффузией реагента в частицу. При расходе гипохлорита натрия 5 кг/т и $\alpha > 0,7$ наблюдается снижение до 0,367, при расходе 10 кг/т и $\alpha > 0,95$ показатель $n < 0,4$. Это обусловлено дроблением соринков, что вызывает возрастание диффузионных затруднений.

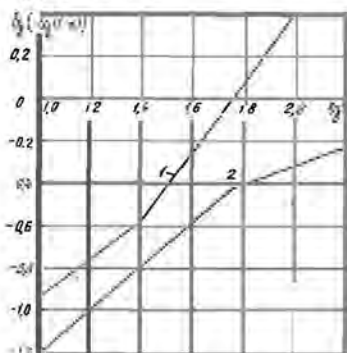


Рис. 2. Изменение кинетических параметров в процессе отбелки гипохлоритом натрия соринков костры при различном расходе реагента: 1 — 10; 2 — 5 кг/т

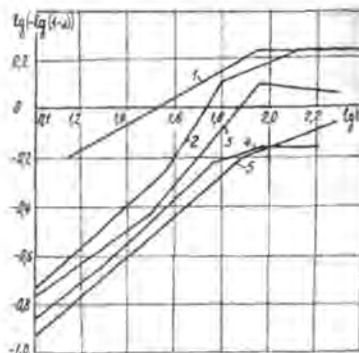


Рис. 3. Изменение кинетических параметров в процессе отбелки диоксидом хлора небеленой сульфитной целлюлозой (1), соринков костры (3, 4) и коры (2, 5) при различном расходе реагента: 1, 2 — 10; 3, 5 — 5; 4 — 3 кг/т

На рис. 3 в логарифмических координатах представлены результаты отбелки соринков костры и коры диоксидом хлора, показывающие, что на ранних и последующих стадиях процесс протекает в диффузионной области. Особенностью этого эксперимента является то, что химическая реакция отбелки целлюлозного волокна фиксируется. В этом случае также процесс протекает в диффузионной области, но значение константы скорости реакции отбелки хромофоров в целлюлозном волокне значительно превышает константу скорости отбелки соринков костры и коры ($\lg K = -0,48 \dots 0,16$ и $\lg K = -2,58 \dots -0,70$).

Применение топокинетического уравнения Колмогорова — Ерофеева для анализа эффективности снижения сорности по различным видам сора в процессе отбелки целлюлозы показывает, что основной причиной более медленной отбелки соринков по сравнению со скоростью прироста белизны целлюлозы является торможение внутренней диффузии в них.

Показано, что константа скорости реакции отбелки, определенная по приросту белизны, значительно больше, чем определенная по площади неотбеленного пятна и числу неотбеленных соринков.