

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»

Ю.С.Иванов, А.Б.Никандров

**ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.
ВАРОЧНЫЕ РАСТВОРЫ, ВАРКА
И ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Учебно-практическое пособие

Санкт-Петербург

2014

Ю. С. Иванов, А.Б. Никандров

**ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.
ВАРОЧНЫЕ РАСТВОРЫ, ВАРКА
И ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Учебно-практическое пособие

Санкт-Петербург

2014

УДК 676:661.728(075)

ББК 35.77я7

И 204

Иванов Ю. С., Никандров А. Б. Технология целлюлозы. Варочные растворы, варка и отбелка целлюлозы: учебно-практическое пособие/ СПбГТУРП. - СПб., 2014. - 41 с.

Учебно-практическое пособие содержит сведения о теории процессов сульфатной и сульфитной варки, составе варочных растворов, об отбелке целлюлозы, а также о проведении варки и отбелки целлюлозы в лабораторных условиях.

Предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Технология целлюлозы» дневного, очно-заочного и заочного обучения.

Рецензент: д-р техн. наук, проф. кафедры технологии бумаги и картона СПбГТУРП А.С. Смолин;

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой ТЦКМ Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров (протокол № 3 от 11.11.2013).

Рекомендовано к изданию методической комиссией химико-технологического факультета СПбГТУРП (протокол № 3 от 10.12.2013).

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом СПбГТУРП в качестве учебно-практического пособия.

Корректор Т.А.Смирнова

Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2014 г., поз 9

Подп. к печати 26.12.13 . Формат 60х84/16. Бумага тип. № 1. Печать офсетная. Объем 2,75 уч.-изд. л.; 2,75 печ. л. Тираж 100 экз. Изд. № 9. Цена «С». Заказ №

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, д. 4.

© Санкт-Петербургский государственный
технологический университет
растительных полимеров, 2013

© Иванов Ю.С., Никандров А.Б., 2013

1. Общие сведения о сульфатной варке целлюлозы

Сульфатную варку древесины проводят с варочным раствором, называемым белым щелок. Активной частью белого щелока, растворяющей лигнин, является смесь гидроксида натрия и сульфида натрия (NaOH и Na_2S) [1].

Структурная технологическая схема производства сульфатной целлюлозы представлена на рис. 1.

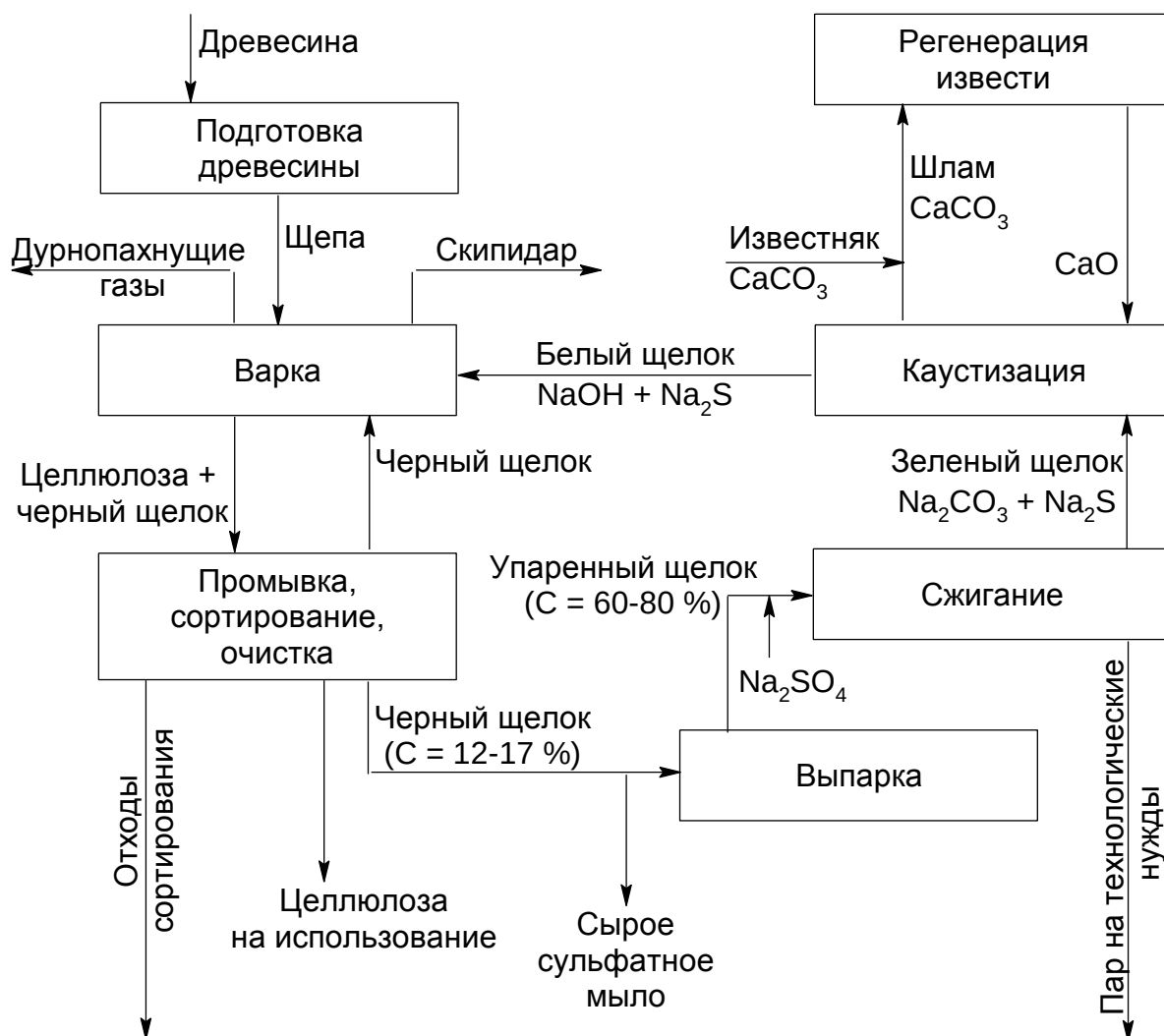


Рис. 1. Структурная технологическая схема производства сульфатной целлюлозы

В варочный котел (непрерывного или периодического действия) загружают технологическую щепу и закачивают белый щелок. Температуру в котле поднимают, прокачивая щелок через теплообменник, обогреваемый паром. В процессе подъема температуры, начиная со 120°C , проводят терпентинную (скипидарную) сдвuku, с которой из котла уходят пары скипидара, воздух, оставшийся в котле, некоторое количество органических

веществ и водяных паров. Сдвухи направляют на установку для утилизации тепла и получения скипидара. По достижении конечной температуры (160 – 170°C) устраивают стоянку – выдерживают при этой температуре котел в течение 0,5 – 2 ч, необходимых для получения целлюлозы.

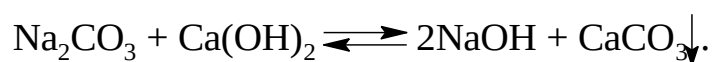
Во время стоянки основная масса лигнина растворяется в белом щелоке. Оставшаяся часть древесины представляет собой целлюлозу, содержащую некоторое количество гемицеллюлоз и лигнина [2]. Белый щелок после варки превращается в черный щелок, так как вещества древесины, перешедшие в раствор (лигнин, гемицеллюлозы), придают ему темно-коричневый цвет. Целлюлозная масса вместе с черным щелоком после варки поступает в выдувной резервуар, а затем направляется на сортирование (для отделения от целлюлозной массы отходов) и промывку (для отделения черного щелока от сваренной целлюлозы). Промытая целлюлоза может использоваться в небеленом виде (например, для производства мешочной бумаги) или после отбелки для производства высококачественных видов бумаги и картона.

Черный щелок после промывки направляется на регенерацию, которая включает три процесса: выпаривание, сжигание и каустизацию. Сжигание щелока возможно при концентрации сухих веществ не менее 60%. Поэтому вначале щелок поступает на выпарную станцию, где концентрируется с 12 – 17 до 60 – 80%. Чем выше будет концентрация сухих веществ в щелоке, тем легче он будет гореть. Сжигание упаренного щелока проводится в содорегенерационном котлоагрегате (СРК). Перед сжиганием к упаренному щелоку для восполнения потерь щелочи и серы в производственном цикле добавляют свежий сульфат натрия (Na_2SO_4).

В процессе сжигания щелока его органические вещества (продукты разрушения лигнина, гемицеллюлоз, смолистые вещества) полностью сгорают до простейших газообразных продуктов реакции (углекислого газа, паров воды и др.), а минеральная часть черного щелока, в которой содержатся химикаты, затраченные на варку, образует зольный остаток, так называемый жидкий плав. При горении органических веществ за счет выделения тепла в СРК развиваются высокие температуры (1000 – 1200°C). В этих условиях добавленный к упаренному щелоку перед сжиганием сульфат натрия Na_2SO_4 восстанавливается углеродом до сульфида натрия (Na_2S), а большинство других

соединений натрия под действием CO_2 превращается (карбонизируется) в Na_2CO_3 . Плав содержит главным образом Na_2CO_3 и Na_2S . Тепло, выделяющееся при сжигании щелока, используется для получения пара и электроэнергии.

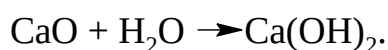
Жидкий плав, получаемый после сжигания, растворяют в воде (или в слабом белом щелоке). Этот раствор называют зеленым щелоком (зеленый оттенок ему придают примеси соединений железа). Зеленый щелок содержит в основном Na_2CO_3 и Na_2S и не может непосредственно использоваться для варки, поскольку Na_2CO_3 не растворяет лигнин. По этой причине зеленый щелок подвергают каустизации (реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$) для перевода в активный (растворяющий лигнин) NaOH :



Полученный после каустизации белый щелок, содержащий NaOH и Na_2S (не принимает участия в реакции каустизации), вновь используют для варки. Отделенный от белого щелока осадок CaCO_3 подвергают обжигу в известерегенерационных печах при температуре $1100 - 1200^\circ\text{C}$. При этом происходит следующая реакция:



Оксид кальция CaO снова используют для каустизации, получая $\text{Ca}(\text{OH})_2$ путем гашения (реакции с водой):



2. Состав белого щелока

Варочный раствор для сульфатной варки (белый щелок) содержит два реагента, растворяющих лигнин – NaOH и Na_2S . Кроме того, в белом щелоке вследствие неполноты реакций восстановления сульфата и каустизации обязательно присутствуют сульфат (Na_2SO_4) и карбонат (Na_2CO_3) натрия. В небольшом количестве белый щелок содержит тиосульфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), сульфит (Na_2SO_3), алюминат (NaAlO_2), силикат (Na_2SiO_3) и хлорид (NaCl) натрия.

Состав белого щелока принято характеризовать несколькими показателями. Содержание натриевых солей выражают в эквивалентных единицах Na_2SO_4 или NaOH (табл. 1).

Таблица 1. Соотношение молекулярных масс натриевых соединений

Соединение	Коэффициент перевода в Na_2O	Коэффициент перевода в NaOH	Коэффициент перевода в данное соединение из единиц Na_2O
Na_2O	1,0	1,29	1,0
NaOH	0,777	1,00	1,29
Na_2CO_3	0,585	0,754	1,71
Na_2S	0,795	1,025	1,258
Na_2SO_4	0,437	0,563	2,29

В белом щелоке различают:

- 1) активную щелочь $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$;
- 2) общую титруемую щелочь $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$;
- 3) всю щелочь, т.е. сумму всех присутствующих в белом щелоке соединений натрия.

Расходом активной щелочи на варку называют отношение суммарного количества активной щелочи к массе абсолютно-сухой древесины, выраженное в процентах.

Состав белого щелока характеризуется степенью сульфидности, степенью восстановления, степенью каустизации и степенью активности:

$$\text{степень сульфидности} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}} \cdot 100 \%;$$

$$\text{степень каустизации} = \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 100 \%;$$

$$\text{степень восстановления} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot 100 \%;$$

$$\text{степень активности} = \frac{\text{активная щелочь}}{\text{вся щелочь}} \cdot 100 \%.$$

В производственных условиях степень сульфидности составляет 15 – 35%, степень каустизации 75 – 85%, степень восстановления 90 – 98%, степень активности 70 – 90%.

3. Краткие сведения о сульфатной варке

Задачей варочного процесса является растворение лигнина (делигнификация) и выделение углеводного комплекса (целлюлозы и гемицеллюлоз) в неповрежденном виде [3].

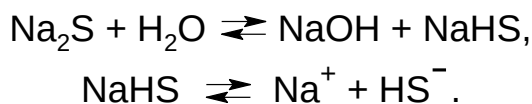
Обычно начальная концентрация активной щелочи в варочном котле составляет 30 – 60 г Na_2O /л, а pH 13 – 14. Процесс варки представляет собой совокупность сложных физических, физико-химических и химических процессов, которые проходят в несколько стадий и нередко накладываются друг на друга.

Начальной стадией варки является пропитка щепы варочным раствором, в результате которой активная щелочь проникает внутрь щепы. Пропитка идет в период подъема температуры до конечной. Одновременно с пропиткой под действием варочного раствора происходит набухание древесины, древесина адсорбирует (поглощает) щелочь. В дальнейшем, после проникновения варочного раствора в щепу происходит взаимодействие активной щелочи с лигнином, что приводит к его растворению.

Для перевода в раствор лигнина древесины необходимо разрушить его связи с гемицеллюлозами и другими компонентами древесины, осуществить щелочной гидролиз (деструкцию) трехмерных молекул лигнина, ввести в его состав гидрофильные группы, облегчающие растворение лигнина [2].

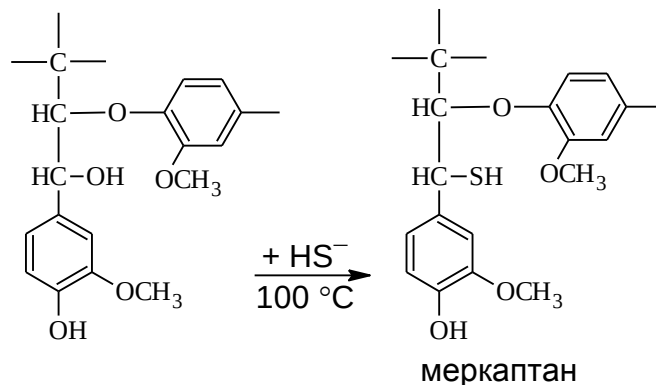
Наряду с деструкцией идет конкурирующая реакция конденсации лигнина, в результате которой его молекулярная масса увеличивается, а способность растворяться снижается. Режим варки должен обеспечить необходимую для растворения степень деструкции лигнина и защиту от конденсации.

При сульфатной варке процессы деструкции и растворения лигнина происходят под действием гидроксид- и гидросульфид-ионов (OH^- и HS^-). Последние образуются в результате гидролиза сульфида натрия:

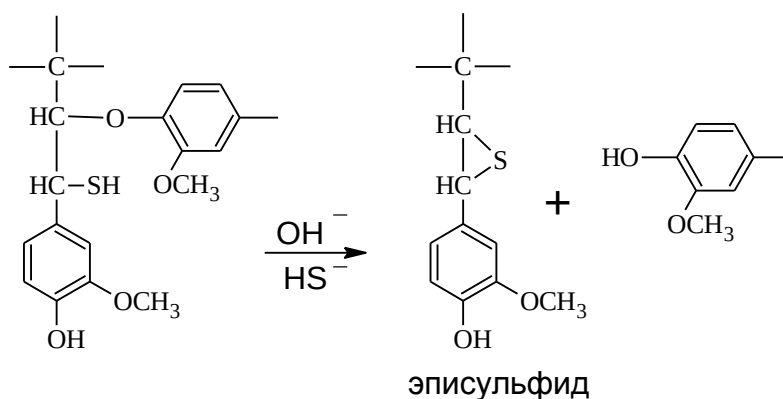


Гидросульфид-ионы с лигнином образуют структуры, в которых сера химически связана с лигнином. Это защищает лигнин от конденсации и способствует его растворению в щелоче [2].

Реакция сульфидирования лигнина начинается при температуре около 100°C и приводит к образованию меркаптанов:

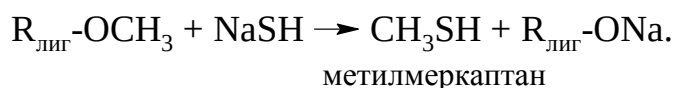


На следующих этапах варки рвутся эфирные связи и появляются эписульфидные структуры:



На начальных стадиях варки образуется лигнин, содержащий около 5% серы. При температуре выше 150°C происходит щелочной гидролиз и растворение сернистого лигнина, значительная часть серы отщепляется в виде элементарной серы, и образуется сульфатный лигнин, который переходит в раствор. Содержание органически связанной серы в лигнине, переходящем в раствор, и в лигнине, остающемся в технической целлюлозе, примерно одинаково и составляет 2 – 3%.

Из метоксильных групп лигнина при высокой температуре образуется метилмеркаптан:



Из метилмеркаптана путем окисления образуется диметилсульфид CH_3SCH_3 и другие метилсернистые соединения, которые обладают неприятным запахом и частично уходят из котла со сдувочными газами. Всего при сульфатной варке на 1 т в.с. целлюлозы образуется около 4 кг метилсернистых соединений.

Наряду с лигнином в процессе варки растворяются и углеводы, что нежелательно, так как в результате этого снижается выход и ухудшается прочность целлюлозы. Наиболее сильное разрушение углеводов происходит в конце варки, когда в твердой фазе остается мало лигнина, который защищает углеводы от деструкции. Среди полисахаридов древесины при сульфатной варке гемицеллюлозы растворяются в большей степени, чем целлюлоза: потери гексозанов составляют около 75%. Пентозаны более устойчивы – их потери около 50%.

При сульфатной варке растворяется до 10% целлюлозы (клетчатки), что в целом уменьшает выход целлюлозы на 3 – 5% по сравнению с сульфитным способом. Разрушение углеводов определяется многообразными реакциями [1], главными из которых являются:

- 1) отщепление ацетильных групп;
- 2) растворение углеводов без химического разрушения;
- 3) ступенчатое отщепление концевых звеньев, содержащих редуцирующую группу (пилинг, peeling);
- 4) стабилизация, в результате которой полисахариды приобретают устойчивость в щелочной среде (стопинг, stopping);
- 5) расщепление (щелочной гидролиз) β -глюкозидных связей.

Преобладающей реакцией является ступенчатое отщепление концевых звеньев, содержащих редуцирующую группу. Этот процесс начинается при температуре около 100°C и получил название peeling (отщепление, отслаивание). В результате отщепления растворяются 50 – 60 концевых звеньев, после чего на конце молекулы полисахарида образуется щелочестойкая группа метасахариновой кислоты и разрушение временно приостанавливается. Это явление получило название stopping (торможение).

Щелочной гидролиз β -глюкозидных связей происходит только при высокой температуре (более 150°C) и приводит к разрыву полисахаридных цепей в произвольном месте. В результате макромолекула распадается на две примерно равные по длине части, а в местах разрыва полисахаридных цепей появляются новые концевые звенья с редуцирующими группами, которые затем подвергаются ступенчатому отщеплению.

Растворившиеся углеводы уже в растворе претерпевают различные превращения. Конечными их продуктами становятся органические кислоты, лактоны, муравьиная кислота и другие низкомолекулярные соединения. На нейтрализацию образующихся кислых продуктов деструкции углеводов расходуется до 75% активной щелочи, и только 25% щелочи идет на растворение лигнина.

В процессе варки наряду с лигнином и углеводами с активной щелочью реагируют и другие компоненты древесины. Смолы и жиры древесины омыляются щелочью и растворяются в виде натриевых солей смоляных и жирных кислот [4]. Количество мыл составляет около 40 кг/т в.с. целлюлоз при варке древесины лиственных пород и до 160 кг/т при варке хвойной древесины. При отстаивании черного щелока, которое проводится перед выпаркой, мыла всплывают на поверхность. Их собирают (счерпывают) с поверхности щелока и перерабатывают, получая ценные продукты (талловое масло, стерины и др.).

Из метоксильных групп лигнина образуется метанол (CH_3OH) и метилмеркаптан (CH_3SH). Из последнего затем образуются:

- диметилсульфид (CH_3SCH_3) — 3 кг/т;
- диметилдисульфид (CH_3SSCH_3) — 0,3 кг/т;
- сероводород (H_2S) — 0,1 кг/т.

Смесь этих продуктов – сульфан выделяется при сдвках с парами вскипания и обладает неприятным запахом. Количество выделяющегося сульфана прямо пропорционально сульфидности белого щелока. Образование дурнопахнущих газов является одним из главных недостатков сульфатного способа варки.

Терпены, находящиеся в смоле древесины хвойных пород, при сульфатной варке химически не меняются. Они удаляются из варочных котлов

со сдвками. В сдувочном конденсате терпены образуют фракцию скипидара (4 – 10 кг/т в.с. целлюлозы). Скипидар получают в качестве побочного продукта.

В гемицеллюлозах содержится довольно много ацетильных групп. При варке они омыляются щелочью и превращаются в ацетат натрия (CH_3COONa). Ацетат натрия остается в варочном щелоке, вместе с которым поступает на регенерацию.

В настоящее время сульфатным способом производится около 95 % всей вырабатываемой в мире целлюлозы (на долю сульфитного способа приходится около 5%). Преимущества сульфатного способа заключаются:

- в возможности использования любых пород древесины, тростника, стеблей однолетних злаков;
- в наличии отработанной системы регенерации химикатов;
- в самообеспечении (за счет сжигания щелоков) технологическим паром (на 100%) и электроэнергией (на 75%);
- в высокой прочности сульфатной целлюлозы, из которой возможно получение любых видов бумаги и картона.

Недостатки сульфатного способа следующие:

- более низкий выход целлюлозы из древесины (на 3 – 4%) по сравнению с сульфитной целлюлозой равной степени делигнификации;
- образование дурнопахнущих газов, загрязняющих атмосферу;
- более темный цвет целлюлозы, следствием которого является трудная белимость сульфатной целлюлозы.

4. Краткие сведения об отбелке целлюлозы

Сваренная целлюлоза, отмытая после варки от щелока, имеет довольно темный цвет и по этой причине не годится для использования ее для получения большинства видов бумаги и для химической переработки. Темный цвет целлюлозы обуславливается присутствием в ней лигнина, наличием смол, красящих веществ.

Задачей процесса отбелки является повышение белизны целлюлозы, а в некоторых случаях и придание определенных физико-химических свойств. Оставшийся после варки лигнин в целлюлозе должен быть удален осторожно,

без повреждения волокна, чего нельзя сделать продолжением варки. Поэтому основным показателем целлюлозы, предназначенной для отбелки, является количество в ней лигнина, или жесткость целлюлозы. По этому показателю определяют расход отбеливающих реагентов, параметры процесса.

Наиболее распространенными реагентами, применяемыми в процессе отбелки на большинстве отечественных предприятий, являются хлор, соли хлорноватистой кислоты – гипохлориты, а также диоксид хлора. Идет внедрение и современных схем, где используются обработка кислородом в щелочной среде (КЩО), перекисью водорода, озоном [5].

Отбелку проводят многоступенчатым (комбинированным) методом. Целлюлоза попеременно подвергается воздействию различных отбеливающих реагентов с промежуточными промывками между отдельными ступенями. Рассмотрим классическую схему отбелки целлюлозы:



где X – хлорирование;

Щ – щелочная обработка;

ЩО – щелочное облагораживание;

Г – гипохлоритная отбелка;

Д – отбелка двуокисью хлора;

К – кисловка.

Первой ступенью классических схем многоступенчатой отбелки является **хлорирование** целлюлозы. В этом случае используется сильное восстановительное свойство лигнина, который легко связывается с хлором. Хлор является сравнительно дешевым реагентом, для реакции не требуется высокой температуры и повышенного давления. В процессе хлорирования хлор действует избирательно на лигнин, и образующийся хлорлигнин растворяется в водных растворах щелочей.

Хлор в водном растворе гидролизует по реакции:



С повышением температуры в растворе концентрация ионов H^+ , Cl^- и хлорноватистой кислоты увеличивается, и, следовательно, основными

реакциями будут реакции гидролиза и окисления, что является нежелательным из-за деструкции целлюлозы. Обычно хлорирование проводят при температуре 15 – 20°C, при низкой концентрации массы 3 – 3,5%, при pH 1,8 – 2,2. В таких условиях в растворе преобладает молекулярный хлор, и основной реакцией является реакция хлорирования. Взаимодействие хлора с лигнином можно схематично представить следующим образом:

1. Замещение водорода хлором в 5-м или 6-м положениях ароматического ядра, если фенольный гидроксил в пара-положении к боковой цепи свободен. Реакция завершается в течение 5 – 10 мин. На эту реакцию расходуется около 60% хлора, и, таким образом, она является определяющей в растворении лигнина.

2. Присоединение хлора по двойным связям пропановой цепи.

3. Гидролитическое расщепление простых эфирных связей между структурными единицами в молекуле лигнина с образованием низкомолекулярных фрагментов. Кроме того, в качестве побочных реакций имеет место отщепление метоксильных групп в молекуле хлорированного лигнина и образование пирокатехиновых группировок. В дальнейшем пирокатехиновые группировки окисляются до орто-хинонных, которые придают специфическую окраску целлюлозе – от оранжевой до светло-желтой.

При хлорировании происходит также взаимодействие хлора с целлюлозой, приводящее к ее некоторой деструкции. Деструкцию волокна можно уменьшить хлорированием смесью хлора и двуокиси хлора в соотношении (80 – 90%) : (20 – 10%).

Образовавшийся при хлорировании целлюлозы хлорлигнин особенно хорошо растворяется в щелочной среде. Поэтому за хлорированием следует **щелочная обработка целлюлозы**, которую проводят при температуре 50 – 60°C в течение 1 ч при pH 10 – 11.

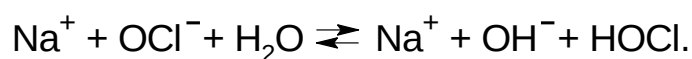
При получении целлюлозы для химической переработки целлюлозу после хлорирования подвергают **горячему или холодному облагораживанию**. При этом происходит повышение содержания α -целлюлозы за счет растворения низкомолекулярных фракций углеводов.

При горячем облагораживании целлюлозу обрабатывают раствором NaOH с концентрацией 0,6 – 1,0% при температуре 95 – 130°C, а при холодном

— 9 – 12%-м раствором NaOH при комнатной температуре. Очевидно, что для холодного облагораживания требуется повышение расхода щелочи примерно в 10 раз по сравнению с горячим облагораживанием, оно используется реже горячего, когда требуется достичь особо высокого содержания α -целлюлозы.

Целлюлоза после хлорирования и щелочной обработки имеет относительно темный цвет и еще содержит остаточный лигнин, окрашивающие вещества и другие примеси. Для удаления остатков лигнина, придания целлюлозе необходимой белизны, а в некоторых случаях для снижения вязкости и достижения определенной реакционной способности применяют *гипохлоритную* отбелку.

В растворе гипохлорита имеет место реакция гидролиза:



Состав отбельной ванны зависит от pH среды. В зависимости от pH в отбельной ванне преобладают либо ионы гипохлорита, либо хлорноватистая кислота.

Обычно отбелку гипохлоритом проводят при pH отбельной ванны 9 – 11, в этом случае в растворе преобладают ионы гипохлорита.

Особую роль играют образующиеся гидроксил-радикалы, которые инициируют окислительные процессы. Окисляются не только молекулы лигнина, но и целлюлозы, что выражается в снижении ее вязкости.

С целью снижения деструкции целлюлозы при отбелке температуру желательно поддерживать не выше 38 – 42°C. При гипохлоритной отбелке уменьшаются сорность, содержание смолы, увеличивается белизна целлюлозы, а также снижается ее вязкость.

Диоксид хлора ClO_2 применяется обычно на заключительной ступени отбелки после хлорирования, щелочной обработки и отбелки гипохлоритом. Диоксид хлора обладает избирательной способностью окислять лигнин и разрушать красящие вещества, практически не затрагивая целлюлозу.

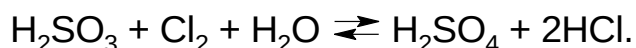
Окислительные свойства диоксида хлора связаны с присутствием в ее молекуле хлора, находящегося в состоянии окисления с положительной валентностью, равной четырем. Окисляя лигнин, диоксид хлора может последовательно восстанавливаться в различные соединения. Степень

восстановления зависит от pH. В кислой среде диоксид хлора восстанавливается до хлорида Cl^- , то есть окислительная способность диоксида хлора используется полностью. Отбелку диоксидом хлора проводят при pH 3 – 5, температуру поддерживают около 70°C. Расход хлора обычно составляет 10 – 15% от общего количества хлора, необходимого для всей отбелки.

Отбелка диоксидом хлора позволяет резко сократить количество хлорорганических соединений в сточных водах, т.к. расход двуокиси хлора на отбелку в 2,5 раза меньше из-за разности в окислительных потенциалах. Окислительный потенциал ClO_2 в 2,63 раза больше, чем у хлора.

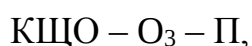
Заключительной стадией технологических схем отбелки целлюлозы является *кисловка*. Промытую массу обрабатывают водным раствором SO_2 или сульфитной кислотой.

Сернистая кислота, являясь сильным восстановителем, окисляется в присутствии хлора до серной кислоты, восстанавливая неизрасходованный хлор:



В настоящее время из схем отбелки стараются исключить молекулярный хлор, так как он образует с органическими веществами токсичные хлорированные органические соединения.

Из схем отбелки, отвечающих экологическим требованиям, можно рассмотреть схему, включающую только кислородосодержащие реагенты [3]:



где КЩО – кислородно-щелочная обработка;

O_3 – обработка озоном;

П – обработка перекисью водорода.

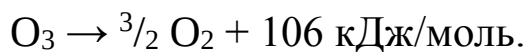
Делигнификация целлюлозы при кислородно-щелочной отбелке идет за счет окислительного воздействия на лигнин бирадикала кислорода, образующегося в щелочной среде $\cdot\text{O} - \text{O}\cdot$. Бирадикал реагирует с фенилпропановыми единицами лигнина с образованием феноксильных радикалов. Далее происходит ряд цепных превращений, в ходе которых возникают органические пероксидные ионы типа HOO^- и ROO^- , обладающие

мягким окислительным действием, и оксидные и пероксидные радикалы типа $RO\cdot$ и $ROO\cdot$, отличающиеся высокой окислительной активностью.

Факторами процесса делигнификации при КЩО являются температура обработки, расход $NaOH$ и кислорода, продолжительность. Повышение температуры до $130 - 140\text{ }^{\circ}C$ ускоряет процесс делигнификации, но уменьшает растворимость O_2 в щелочи и требует повышения давления. Обычно КЩО проводят при $0,7 - 1,0\text{ МПа}$, что позволяет повышать температуру до $120 - 130^{\circ}C$. Расход щелочи пропорционален количеству содержания лигнина в целлюлозе. Обычно расход щелочи составляет $2 - 6\%$ $NaOH$ от массы волокна. Для стабилизации углеводов в процессе КЩО применяют соли магния.

Обычно КЩО заменяют две ступени отбелки – хлорирование и щелочение. Это позволяет значительно снизить количество хлорорганических соединений в стоках отбельных цехов. Кроме того, сточные воды от промывки целлюлозы после КЩО можно утилизировать в цикле регенерации химикатов, использованных для варки.

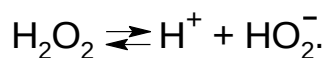
Действие озона на целлюлозу определяется большим избытком энергии его молекулы:



Современные генераторы озона позволяют получать до $3\text{ масс.}\%$ в воздухе и до 14% в кислороде.

Озон производится путем бесшумного электрического разряда в поле переменного высокого напряжения, действующего между двумя электродами, обычно изготавливаемыми в виде двух concentric трубок. Масса смешивается с озоном в динамическом смесителе и подается в трубу-реактор. Реакция происходит в кислой среде, при $pH\ 2,5 - 3$, температуре $50^{\circ}C$. Время реакции 5 мин.

Действие пероксида водорода в значительной степени зависит от величины pH среды. При pH менее 11 происходит электролитическая диссоциация пероксида на протон и гидропероксидный ион:



В этом случае активным bleaching реагентом является гидропероксидный ион, который реагирует с компонентами целлюлозы по окислительно-восстановительному механизму. Происходит лишь обесцвечивание хромофорных групп, практически не затрагивается ароматическая структура лигнина.

Для удаления лигнина из целлюлозы отбелку пероксидом необходимо проводить при pH более 11. В этом случае в сильнощелочной среде пероксид водорода находится в виде пероксидных радикалов $\text{HOO}^\bullet$ и радикалов $\text{HO}^\bullet$, которые жестко действуют на лигнин, растворяя его.

Пероксид водорода очень чувствителен к различным примесям и может разлагаться в присутствии, например, ионов железа, меди, марганца, кальция. Поэтому предварительно, перед пероксидной отбелкой, целлюлозу обрабатывают комплексоном типа трилона Б, который связывает нежелательные ионы металлов.

При самой пероксидной отбелке добавляют NaOH – для создания требуемого pH и жидкое стекло (силикат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$), которое не только способствует стабилизации раствора, но и служит для забуферирования среды до нужной щелочности.

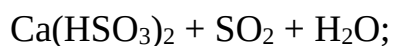
Кроме того, в присутствии силиката натрия ускоряется восстановление пероксида водорода. Температура отбелки $70 - 100^\circ\text{C}$, концентрация массы 20%, продолжительность 2 – 4 ч.

Отбелку целлюлозы, как и варку, ведут по основному показателю – степени делигнификации (жесткости целлюлозы).

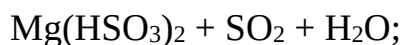
5. Общие сведения о сульфитных варочных растворах

При современных способах сульфитной варки применяются следующие варочные растворы:

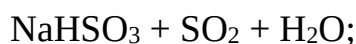
1. При сульфитных варках, проводимых в кислой среде (pH 1,5 – 2,8):
водный раствор SO_2 и бисульфита кальция



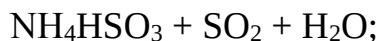
водный раствор SO_2 и бисульфита магния



водный раствор SO_2 и бисульфита натрия



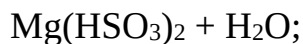
водный раствор SO_2 и бисульфита аммония



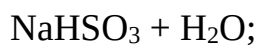
водный раствор SO_2 и смесь бисульфитов, например, кальция и натрия, магния и аммония, натрия и аммония.

2. При бисульфитных варках в слабокислой среде (pH 3,5 – 5):

водный раствор бисульфита магния



водный раствор бисульфита натрия

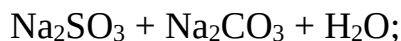


водный раствор бисульфита аммония



3. При нейтрально-сульфитных варках, проводимых в нейтральной и слабощелочной среде (pH 7 – 9):

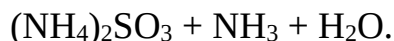
водный раствор сульфита натрия и кальцинированной соды:



водный раствор сульфита натрия, кальцинированной соды и сульфида натрия:

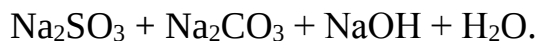


водный раствор сульфита аммония и аммиака

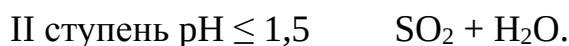


4. При щелочно-сульфитных варках в щелочной среде (pH 11 – 13):

водный раствор сульфита натрия, кальцинированной соды и едкого натра



При ступенчатых варках применяются растворы, отличающиеся в первую очередь значениями pH. Например, варки с понижающимися значениями pH растворов и ступенями:



Применяются также ступенчатые варки с повышающимися значениями pH растворов по ступеням:

I ступень pH = 1,5 $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O};$

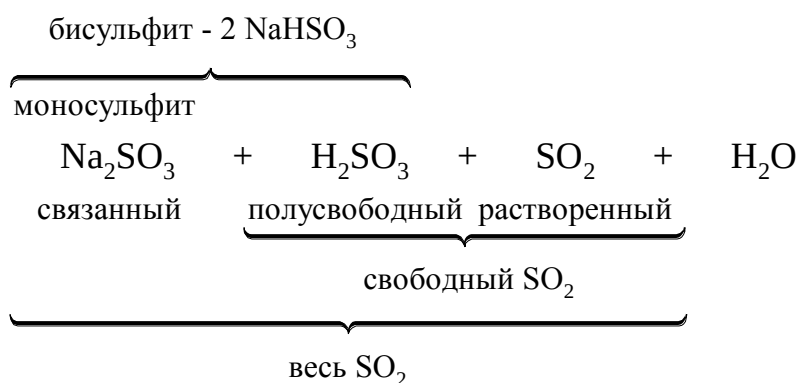
II ступень pH = 12 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$

Сульфитный варочный раствор (сульфитная кислота) характеризуется содержанием всего (общего) SO_2 , связанного SO_2 или основания, свободного SO_2 и величиной pH.

Под связанным SO_2 понимают количество SO_2 , находящееся в моносulfите, т.е. половину SO_2 , связанного в бисульфите. Под свободным SO_2 — вторую половину SO_2 , дополнительно связанную в бисульфите, вместе с избытком гидратированного (молекулярно-растворенного) SO_2 . Весь (общий) SO_2 — суммарное количество свободного и связанного SO_2 .

Основанием условно принято считать содержание кальция, магния, натрия или аммония, связанных с SO_2 , в пересчете на соответствующую окись CaO , MgO , Na_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{O}$.

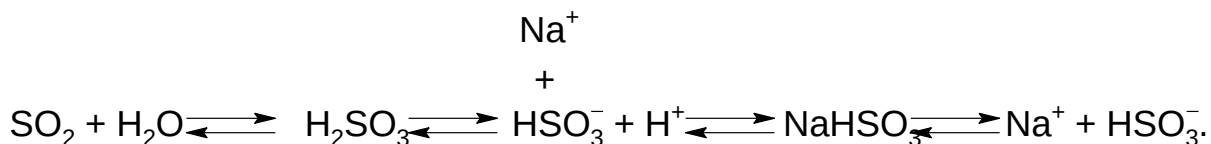
Состав сульфитной кислоты для ее характеристики по вышеуказанным представлениям можно представить в следующем виде (например, на натриевом основании):



Кислоту, полученную в кислотном отделе целлюлозного завода, называют **сырой**, в отличие от **регенерационной**, представляющей смесь сырой кислоты со сдувками, удаляемыми из котла в процессе варки. Сдувки состоят из избытка газа SO_2 , сопровождаемого некоторым количеством инертных газов (в основном азота), варочной жидкости, конденсата пара и летучих органических продуктов, образующихся при варке (метиловый спирт, цимол,

муравьиная и уксусная кислота, фурфурол, ацетон, углекислый газ и некоторые другие вещества).

Однако химизм основных реакций варочного процесса определяется наличием в кислоте основных ее компонентов, к числу которых относятся гидратированный SO_2 , сернистая кислота и бисульфит [6]. Соединения эти образуют в растворе равновесную систему, которая может быть представлена следующей схемой на примере натриевого основания:



Таким образом, в растворе одновременно присутствуют молекулы сернистого ангидрида (гидратированный SO_2), недиссоциированная сернистая кислота и бисульфит, ионы основания, бисульфит-ионы и ионы водорода.

Варку целлюлозы проводят с *варочной* кислотой, представляющей собой смесь регенерационной кислоты и перепускного щелока, удаляемого из котла после завершения процесса пропитки щепы.

Объем расходуемой на варку сырой кислоты зависит от выхода целлюлозы из древесины, величины уплотнения щепы, влажности щепы, способа нагрева содержимого котла, количества перепускного щелока и сдувочной жидкости. Обычно расход сырой кислоты составляет от 4,5 до 5 м³/т воздушно-сухой (в.с.) целлюлозы [7].

Жидкостный модуль (гидромодуль) при варке целлюлозы (отношение объема жидкости в котле к массе абсолютно сухой (а.с.) древесины) составляет от 3,5 : 1 до 5,0 : 1.

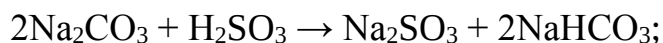
Содержание общего SO_2 в сырой кислоте обычно составляет 3,8 – 4,2%, связанного SO_2 1,0 – 1,5%. Для пересчета концентрации SO_2 в г/л необходимо учитывать плотность раствора, величина которой для сырой кислоты в среднем составляет 1,03 – 1,04 г/см³.

Состав регенерационной кислоты зависит от режима и условий поглощения SO_2 сырой кислотой в регенерационном отделе. Содержание всего SO_2 обычно составляет 7 – 11%, связанного SO_2 — 0,9 – 1,3%.

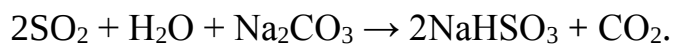
Варочная кислота обычно содержит всего SO_2 в пределах 5 – 8%, связанного SO_2 0,7 – 1,0%. Величина pH раствора 1,5 – 2,0.

Процесс получения сырой кислоты состоит в поглощении сернистого газа водой и взаимодействии образовавшейся H_2SO_3 с известняком – башенный способ, или известковым молоком ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), магнезиальным молоком ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), раствором кальцинированной каустической соды (NaOH), соды (Na_2CO_3), раствором аммиака (NH_4OH) – аппаратный способ (в барботажных, насадочных, турбулентно-контактных абсорберах или абсорберах Вентури) [8].

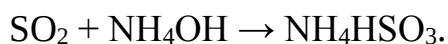
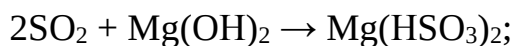
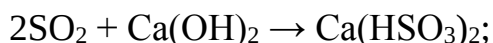
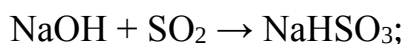
При приготовлении сульфитных варочных растворов на натриевом основании с использованием кальцинированной соды протекают следующие реакции:



Суммарная реакция образования бисульфита натрия из кальцинированной соды:



Суммарные реакции образования бисульфита из других химикатов, используемых в промышленности:



6. Лабораторная работа №1.

Сульфатная варка целлюлозы с анализом белого щелока

6.1. Анализ белого щелока

В белом щелоке определяют общую титруемую щелочь ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$), активную щелочь ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$), сульфид натрия (Na_2S) [9]. На основании полученных данных вычисляют степень сульфидности, степень активности, степень каустизации.

6.1.1. Определение общей титруемой щелочи

5 мл белого щелока помещают в коническую колбу на 250 мл, прибавляют 50 мл воды, 5 капель метилоранжа и титруют раствором HCl концентрацией 1 моль/дм³ до перехода светло-желтой окраски раствора в розовую.

По результатам титрования определяют концентрацию общей титруемой щелочи в граммах на литр в единицах Na_2O или NaOH (1 мл раствора HCl концентрацией 1 моль/дм³ соответствует 0,031 г Na_2O или 0,04 г NaOH):

$$\frac{a \cdot k \cdot 0,031 \cdot 1000}{5} \text{ г/л ед. Na}_2\text{O},$$

где a - количество мл раствора HCl , пошедшего на титрование;

k - поправка к раствору HCl концентрацией 1 моль/дм³.

6.1.2. Определение активной щелочи

5 мл белого щелока переносят в мерную колбу на 50 мл и приливают 2 мл 20%-го BaCl_2 (для вывода из реакции Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и Na_2SO_3).

Содержимое колбы доливают водой до метки, хорошо взбалтывают. После отстаивания пипеткой отбирают 20 мл прозрачной жидкости (содержит 2 мл щелока) и титруют раствором HCl концентрацией 1 моль/дм³ в присутствии метилоранжа.

По результатам титрования вычисляют концентрацию активной щелочи в граммах на литр в единицах Na_2O или NaOH :

$$\frac{a \cdot k \cdot 0,031 \cdot 1000}{2} \text{ г/л ед. Na}_2\text{O},$$

где a - количество мл 1 н раствора HCl, пошедшего на титрование;

k - поправка к 1 н раствору HCl.

6.1.3. Определение сульфида натрия

В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают 25 мл раствора йода концентрацией 0,1 моль/дм³, добавляют 5 мл 20%-го раствора H₂SO₄, 30 мл H₂O и вносят 1 мл белого щелока. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают, а потом титруют раствором Na₂S₂O₃ концентрацией 0,1 моль/дм³ до появления желтого окрашивания, затем добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

По результатам титрования вычисляют концентрацию Na₂S в щелоке в граммах на литр и выражают в единицах Na₂O или NaOH (1 мл раствора I₂ концентрацией 0,1 моль/дм³ соответствует 0,0031 г в единицах Na₂O или 0,004 г в единицах NaOH):

$$\frac{(25 \cdot k_1 - a \cdot k_2) \cdot 0,0031 \cdot 1000}{1} \text{ г/л в ед. Na}_2\text{O},$$

где a - количество мл раствора Na₂S₂O₃, пошедшего на титрование;

k_1 - поправка к раствору I₂ концентрацией 0,1 моль/дм³;

k_2 - поправка к раствору Na₂S₂O₃ концентрацией 0,1 моль/дм³.

Затем рассчитывают степень активности, степень сульфидности и степень каустизации.

Степень сульфидности:

$$C = \frac{Na_2S}{Na_2S + NaOH} \cdot 100 \%,$$

где Na₂S – концентрация Na₂S, г/л;

Na₂S + NaOH – концентрация активной щелочи, г/л.

Степень активности*:

* В лабораторном белом щелоке обычно отсутствует Na₂SO₄ и некоторые другие соли натрия, присутствующие в производственном белом щелоке.

$$A = \frac{\text{концентрация активной щелочи}}{\text{концентрация общей титруемой щелочи}} \cdot 100\%.$$

Степень каустизации:

$$K = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3} \cdot 100 \%,$$

где NaOH – разница концентраций активной щелочи и Na₂S, г/л;

Na₂CO₃ – разница концентраций общей титруемой щелочи и активной щелочи, г/л;

NaOH + Na₂CO₃ – разница концентраций общей титруемой щелочи и Na₂S, г/л.

6.2. Варка сульфатной целлюлозы

6.2.1. Расчет количеств щепы и варочного раствора

Задание: сварить 110 г а.с. щепы (Щ_{а.с}); влагосодержание щепы (В) 15%; гидромодуль варки (Г) 5:1; расход активной щелочи на варку (Р_{а.щ}) 18% от массы а.с. древесины (в ед. Na₂O); сульфидность щелока (С_щ) 25%; степень активности белого щелока (СА_щ) 90%. Концентрация активной щелочи в белом щелоке (C_{Na₂O}) – 60 г/л в ед. Na₂O.

1. Определяем количество влажной щепы W_{в.щ}, содержащее 110 г а.с. щепы:

$$W_{в.щ} = Щ_{а.с} \cdot \frac{100}{100 - B} = \frac{110 \cdot 100}{100 - 15} \approx 129,4 \text{ г.}$$

2. Вместе со щепой на варку поступит воды:

$$129,4 - 110 = 19,4 \text{ г.}$$

3. Количество активной щелочи (А_щ) в автоклаве составит:

$$A_{щ} = Щ_{а.с} \cdot \frac{P_{а.щ}}{100} = \frac{110 \cdot 18}{100} = 19,8 \text{ г ед. Na}_2\text{O}.$$

4. Объем белого щелока $V_{б.щ.}$, содержащий рассчитанное количество активной щелочи, составит:

$$V_{б.щ.} = \frac{A_{щ} \cdot 1000}{C_{Na_2O}} = \frac{19,8 \cdot 1000}{60} = 330 \text{ мл.}$$

5. Объем жидкости в автоклаве при гидромодуле 5:1 составит:

$$V_{жс} = Ш_{a.c} \cdot \Gamma = 110 \cdot 5 = 550 \text{ мл.}$$

6. Для обеспечения заданного гидромодуля необходимо добавить черного щелока или воды ($V_в$):

$$V_в = 550 - 19,4 - 330 = 200,6 \text{ мл.}$$

7. Варочный щелок готовят путем смешения расчетных количеств белого щелока (330 мл) и воды (200,6 мл).

6.2.2. Устройство автоклава

Лабораторную сульфатную варку проводят в автоклаве из кислотоупорной стали. Схема автоклава представлена на рис. 2.

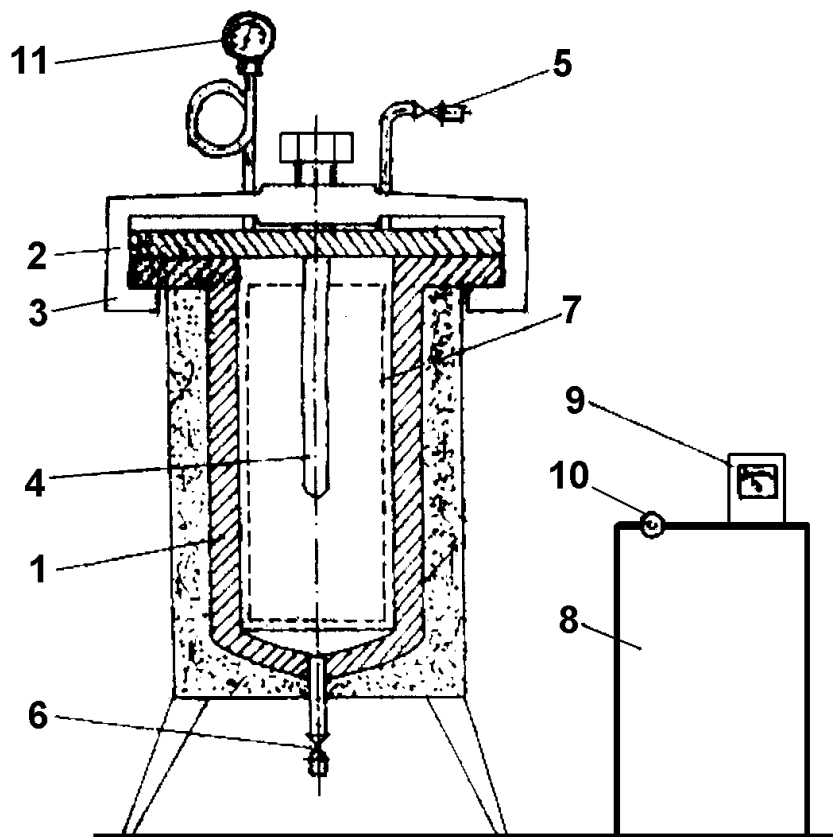


Рис. 2. Схема автоклава для сульфатной варки

Автоклав представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд (1) с полусферическим дном и плоской крышкой (2). Крышка с помощью накидной скобы (3) гайкой наглухо прибалчивается к корпусу автоклава. Крышка имеет карман для термометра (4), который представляет собой заглушенную трубку. В сосуд вставляется стакан для щепы (7) из кислотоупорной сетки.

В крышке имеется сдувочное отверстие, которое закрывается расположенным на крышке краном (5), и отверстие, к которому присоединен манометр (11). Для отбора щелока в процессе варки служит кран (6).

Автоклав имеет систему электрообогрева и заключен в кожух из листового железа, на поверхность которого выведены клеммы электрообогревательной обмотки, соединенной проводами с электрощитом.

На щите установлены выключатели электропитания. Для тонкой регулировки скорости нагрева автоклава имеется трансформатор (8) и амперметр (9), на циферблате которого есть контрольная отметка максимально допустимой силы тока при нагреве автоклава. Для поглощения продуктов сдувок имеется специальный сосуд с крышкой, наполненный холодной водой.

6.2.3. Выполнение варки и ее контроль

Для варки целлюлозы используется здоровая щепа без сучков и гнили, имеющая нормальные размеры (длина 20 – 30 мм, ширина 15 – 20 мм, толщина 2 – 4 мм). Порода древесины определяется заданием на варку.

При проверке исправности автоклава обращают внимание, прежде всего, на исправность сдувочного вентиля, вентиля для отбора щелока, а также манометра и прокладок.

Автоклав загружают следующим образом: вставляют в автоклав сетчатый стакан (7), закрывают нижний вентиль, засыпают половину отвешенной щепы, затем вставляют в центр цилиндрический стержень, создавая, таким образом, углубление в щепе для кармана термометра, после этого досыпают остальную щепу, а поверх ее кладут металлический груз (свинцовую перфорированную пластину). Щепу уплотняют. Стержень вынимают и в автоклав заливают варочный щелок. Надевают на фланец автоклава крышку (проверяют наличие

на крышке прокладки), затем надевают на крышку скобу. Проверяют, чтобы не было перекоса крышки. Затем гайку заворачивают сначала вручную, потом гаечным ключом. Шланг сдувочного вентиля помещают в сосуд с водой.

После этого проверяют, хорошо ли закрыт сдувочный вентиль, затем наливают в карман для термометра глицерин, помещают в карман термометр и включают нагрев, отмечая момент как начало варки.

Включение и выключение пускателя, а также выведение ручки трансформатора производят обязательно в резиновых перчатках.

Варку ведут по заданному технологическому режиму. Через каждые 10 мин записывают показания термометра и манометра в рапорт варки по форме, приведенной ниже (табл. 2). На основании температурного графика заранее вычисляют температуры, которые должны быть достигнуты в определенное время. Если фактическая температура будет отклоняться от заданной, то соответственно уменьшают или увеличивают силу тока путем поворота рукоятки (10) трансформатора.

После достижения температуры 120°C производят терпентинную сдувку. Для этого слегка открывают сдувочный вентиль на 30 – 40 с, обеспечивая слабое пробулькивание газов через слой воды в сосуде.

В течение варки необходимо тщательно следить за температурой и давлением, регулировать их и не допускать больших колебаний. Давление ни в коем случае не должно превышать 1 МПа (10 кгс/см²). В случае превышения данного предела надо осторожно осуществить сдувку.

Запрещается оставлять работающий автоклав без присмотра.

Во время варки студент составляет отчет, в котором фиксирует исходные данные, фактическую температуру и давление через определенные интервалы. Пример оформления представлен ниже.

Отчет варки

Загружено влажной щепы – 129,4 г, влагосодержание – 15%.

Загружено а. с. щепы – 110 г.

Залито щелока при заданном гидромодуле варки 5:1 – 530,6 мл, из них белого – 330 мл.

Вместо черного щелока к белому добавлено воды – 220,6 мл.

Расход активной щелочи, % к а. с. древесине в ед. Na_2O – 18.

Сульфидность белого щелока – 25%.

Начало варки 10 ч 00 мин.

Конец варки 12 ч 00 мин.

Продолжительность варки 2 ч 00 мин,

в том числе заварки 1 ч 15 мин.

Таблица 2. Температура и давление в автоклаве при варке

Время	Температура t , °C		Давление P , МПа	Примечание
	заданная	фактическая		
10-00	20	20	...	Заварка
10-10	30	35	...	
10-20	42	45	...	
...	...	...	...	
...	...	120	...	терпентинная сдужка
...	...	...	...	
11-15	180	180	0,85	собственно варка
...	...	...	...	
12-00	180	180	0,85	конец варки

По полученным данным строят графики $P = f(\tau_v)$ и $t = f(\tau_v)$.

На оси абсцисс откладывают время, на оси ординат – давление и температуру.

По истечении заданного времени варки электрический обогрев автоклава прекращают. Осторожно снимают термометр и приоткрывают сдужочный вентиль для снижения в автоклаве давления до атмосферного (за изменением давления следят по показаниям манометра). После этого отворачивают гайку скобы автоклава и снимают скобу, а затем и крышку.

Из автоклава вынимают прижимной груз, вынимают стакан с проваренной массой (она сохраняет форму щепы) и переносят в сцежу (устройство для промывки и сортирования). Автоклав и крышку промывают водой. Целлюлозную массу из стакана вымывают струей воды в сцежу.

Сцежа представляет собой ящик (деревянный или металлический) с сетчатым дном. Обычно для сортирования и промывки целлюлозы используют

набор из двух сжез, вставленных одна в другую. Верхняя сжеза имеет сито с диаметром отверстий 2 – 3 мм, диаметр отверстий нижней сжезы меньше. Массу переносят в сжезу с крупными отверстиями и промывают из резинового шланга сильной струей воды до тех пор, пока на верхней сетке останутся лишь сучки и непровар. Целлюлоза проходит через верхнее сито и собирается на сетке нижней сжезы.

После промывки и сортирования целлюлозу и непровар отжимают. Целлюлозу раздвигают на небольшие кусочки, перемешивают и взвешивают на технических весах. Затем берут примерно 5 г целлюлозы для определения сухости. Эту навеску высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°C (или экспресс-методом на сушильной горке).

Непровар после пятикратной экстракции горячей водой (разбавления горячей с последующим отжимом) высушивают до абсолютно сухого состояния. Иногда принимают сухость непровара 20%, а экстракцию не проводят.

По полученным данным рассчитывают (в процентах к абсолютно сухой древесине):

- выход сортированной целлюлозы;
- выход непровара;
- общий выход волокнистого материала.

Например,

масса а.с. сортированной целлюлозы – 49,5 г,

масса а.с. непровара – 4,95 г.

Выход сортированной целлюлозы

$$\frac{49,5 \cdot 100}{110} = 45 \%$$

Выход непровара

$$\frac{4,95 \cdot 100}{110} = 4,5 \%$$

Общий выход

$$45 + 4,5 = 49,5 \%$$

В отчете по работе входят: задание на варку, отчет варки, графики изменения температуры и давления в автоклаве, результаты определения выхода продуктов.

7. Лабораторная работа №2.

Определение степени делигнификации (жесткости) целлюлозы

Содержание лигнина или отвечающая ему степень делигнификации (жесткость) целлюлозы – один из основных показателей, определяющих пригодность небеленой целлюлозы к отбелке. Жесткость целлюлозы или степень провара (делигнификации) целлюлозы определяют методом, основанным на установлении расхода 0,1 моль/дм³ раствора перманганата калия KMnO_4 на обработку 1 г абсолютно сухой целлюлозы. Единицей ее измерения является перманганатное число. За рубежом этот показатель называют числом Каппа.

Из подготовленной средней пробы целлюлозы берут навеску массой от 0,1 до 10 г с таким расчетом, чтобы расход KMnO_4 составлял примерно $50 \pm 20\%$ от заданного на реакцию. Если известно приблизительное содержание лигнина в целлюлозе и если на реакцию задается 100 см³ раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм³, то навеску можно найти по табл. 3.

Таблица 3. Навеска абсолютно сухой целлюлозы
при известном содержании лигнина

Поглощение KMnO_4 , %	Лиг- нин, %	Навеска (г) при содержании лигнина, %									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0			2,35	1,55	1,15	0,92	0,76	0,65	0,57	0,50
50				4,10	2,67	2,00	1,60	1,34	1,14	0,99	0,88
70				6,20	4,10	3,05	2,45	2,00	1,73	1,50	1,35
30	10	0,45	0,41	0,37	0,35	0,32	0,30	0,28	0,26	0,25	0,24
50		0,79	0,71	0,65	0,60	0,56	0,52	0,49	0,46	0,43	0,41
70		1,20	1,09	0,99	0,92	0,85	0,79	0,74	0,70	0,66	0,62
30	20	0,22	0,21	0,20							
50		0,39	0,37	0,35							
70		0,59	0,56	0,53							

Пересчет влажной целлюлозы на абсолютно сухую производят по следующей формуле:

$$M_{\text{с}} = \frac{M \cdot 100}{100 - W}, \text{ г},$$

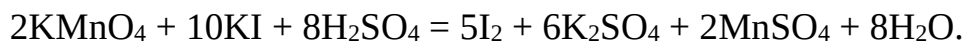
где М – навеска абсолютно сухой целлюлозы, г;

W – влагосодержание целлюлозы, %;

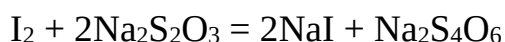
M_с – подготовленная навеска в зависимости от влагосодержания, г.

Подготовленную навеску целлюлозы, взятую с точностью до 0,001 г, помещают в реакционный стакан с мешалкой вместимостью 1000 см³, заливают 370 см³ дистиллированной воды и размешивают до исчезновения комочков массы.

Далее не прерывая размешивания массы, приливают к ней смесь, состоящую из 50 см³ раствора KMnO₄ концентрацией 0,1 моль/дм³ и 50 см³ раствора серной кислоты концентрацией 4 моль/дм³, предварительно отмеренных пипетками в отдельный стакан. Одновременно с приливанием смеси в реакционный стакан из-под смеси ополаскивают 30 см³ дистиллированной воды, которую также выливают в реакционный стакан, после чего общий объем жидкости в последнем должен составить 500 см³. Через 5 мин с момента приливания смеси измеряют температуру содержимого стакана. Реакция должна протекать при температуре (25 ± 5) °С. Точно через 10 мин от начала реакции в реакционный стакан добавляют мерным цилиндром 10 см³ раствора иодида калия (KI) концентрацией 1 моль/дм³ для прекращения реакции окисления лигнина:



Не прерывая размешивания, выделившийся свободный йод титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,2 моль/дм³ до соломенного цвета, затем добавляют 5...10 капель 0,5%-го раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания смеси. При этом протекает реакция:



Параллельно определяют расход Na₂S₂O₃ на титрование холостой пробы (без целлюлозы и без 10 мин выдержки). Для этого в реакционный стакан

наливают 370 см³ дистиллированной воды и смесь, состоящую из 50 см³ раствора КМnО₄ концентрацией 0,1 моль/дм³ и 50 см³ раствора серной кислоты концентрацией 4 моль/дм³, предварительно отмеренные пипетками в стакан. Стакан из-под смеси ополаскивают 30 см³ дистиллированной воды, которую также выливают в реакционный стакан. Включают мешалку, затем сразу же добавляют 10 см³ раствора иодида калия (KI) концентрацией 1 моль/дм³ и оттитровывают выделившийся йод раствором Na₂S₂O₃ с индикатором крахмалом.

Жесткость целлюлозы по перманганатному числу вычисляют по формуле:

$$Ж = \frac{V \cdot \alpha}{m} \cdot [1 + 0,013(25 - t)],$$

где α – коэффициент пересчета на 50 %-й расход КМnО₄, зависящий от величины V (определяют по табл. 4);

m – навеска абсолютно сухой целлюлозы, г;

$[1 + 0,013(25 - t)]$ – температурная поправка;

t – средняя температура реакционной смеси, измеряемая через 5 мин после начала реакции, °C;

V – расход раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм³, см³, определяемый по формуле:

$$V = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C}{0,1},$$

где V_1 – расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,2 моль/дм³ на титрование холостой пробы, см³;

V_2 – расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,2 моль/дм³ на титрование анализируемой пробы с навеской целлюлозы, см³;

C – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³.

Жёсткость целлюлозы можно пересчитать на остаточный лигнин. Для этого полученное значение жёсткости целлюлозы надо умножить на коэффициент 0,15 (для сульфатной целлюлозы) или коэффициент 0,17 (для сульфитной целлюлозы).

Таблица 4. Коэффициент пересчета на 50%-й расход перманганата калия α в зависимости от V , см³

V , см ³	α	V , см ³	α	V , см ³	α	V , см ³	α
15	0,958	20	0,979	25	1,000	30	1,022
15,5	0,960	20,5	0,981	25,5	1,002	30,5	1,024
16	0,962	21	0,983	26	1,004	31	1,026
16,5	0,964	21,5	0,985	26,5	1,006	31,5	1,028
17	0,966	22	0,987	27	1,009	32	1,030
17,5	0,968	22,5	0,989	27,5	1,011	32,5	1,033
18	0,970	23	0,991	28	1,013	33	1,035
18,5	0,972	23,5	0,993	28,5	1,015	33,5	1,037
19	0,975	24	0,996	29	1,017	34	1,039
19,5	0,977	24,5	0,998	29,5	1,019	34,5	1,042

8. Лабораторная работа №3.

Отбелка целлюлозы

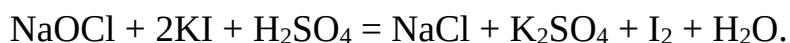
В отличие от производства целлюлозы, где применяются различные комбинированные способы отбелки, в лабораторный практикум включена упрощенная одноступенчатая отбелка с использованием готового, выпускаемого химической промышленностью реагента – гипохлорита натрия (NaOCl).

Ход работы контролируется изменением концентрации активного хлора в отбираемых пробах фильтрата.

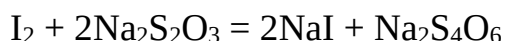
8.1. Определение содержания активного хлора в фильтратах

Приготавливают смесь из 5 см³ раствора иодида калия концентрацией 100 г/дм³, 1 см³ раствора крахмала концентрацией 10 г/дм³ и 10 см³ раствора серной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм³. К смеси добавляют 1 мл испытуемого раствора.

При этом протекает реакция:



Выделяющийся свободный йод титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм³ до обесцвечивания по реакции:



Результат титрования позволяет рассчитать содержание хлора в растворе:

$$C_{\Gamma} = a \cdot 0,00355 \cdot 1000, \text{ г/дм}^3,$$

где a – количество см³ раствора Na₂S₂O₃ с концентрацией 0,1 моль/дм³, пошедшего на титрование;

0,00355 – количество хлора, эквивалентное 1 см³ раствора с концентрацией 0,1 моль/дм³, г.

8.2. Проведение отбелки

Количество хлора, необходимое на отбелку целлюлозы, определяют по табл. 5, в которой указан расход хлора в процентах к массе волокна в зависимости от содержания лигнина в целлюлозе и способа варки.

Таблица 5. Расход хлора на отбелку в зависимости от жесткости и способа варки

Жесткость Ж, п. е.		Содержание лигнина, Л, %	Расход хлора, % к целлюлозе, Р	
сульфитная целлюлоза	сульфатная целлюлоза		сульфитная целлюлоза	сульфатная целлюлоза
1	2	3	4	5
3,5	4,0	0,6	1,2	1,4
5,9	6,6	1,0	1,9	2,1
6,5	7,3	1,1	2,2	2,3
7,1	8,0	1,2	2,5	2,6
8,2	9,3	1,4	2,8	2,9
10,0	11,3	1,7	3,2	3,4
11,7	13,3	2,0	3,8	4,7
14,0	16,0	2,4	4,6	5,5
15,5	18,6	2,8	5,4	7,3
18,7	21,3	3,2	6,2	9,0
21,2	24,0	3,6	7,0	10,6
23,5	25,5	4,0	7,8	12,1
25,8	29,2	4,4	8,7	13,5
28,2	32,0	4,8	9,5	14,3

1	2	3	4	5
0,5	34,5	5,2	10,3	15,0
32,9	37,1	5,6	11,1	15,4
35,2	40,0	6,0	12,0	15,8
37,5	42,5	6,4	12,8	16,2
40,0	45,1	6,8	13,6	16,6
42,3	48,0	7,2	14,5	17,0
44,6	50,6	7,6	15,3	17 4
47,0	53,5	8,0	16,1	17,8
49,6	56,0	8,4	16,9	18,2
51,6	58,5	8,8	17,7	18,6
54,1	61,4	9,2	18,5	19,0

Зная жесткость по перманганатному числу и количество отбеливаемой целлюлозы, схему отбелики и условия для отдельных ступеней (задание студент получает у руководителя лабораторного практикума), производят необходимые расчеты.

Пример расчета

Задание: отбелить сульфитную целлюлозу в одну ступень гипохлоритом.

Масса целлюлозы, а.с. волокна - m , г
 жесткость по перманганатному числу - $Ж$, п. ед.
 влагосодержание целлюлозы - W , %
 концентрация массы в отдельной ванне - C , %
 температура отбелики - t , °C

1. Для отбелики следует взять влажной целлюлозы:

$$m_g = \frac{m \cdot 100}{100 - W}, \text{ г},$$

$V = m_g - m$ – вода в целлюлозе, см³.

2. Содержание лигнина в целлюлозе:

$$Ж \cdot K = Л, \%$$

где K - коэффициент пересчета жесткости в % лигнина, для сульфитных целлюлоз $K=0,17$, сульфатных $K=0,15$.

Расход хлора по табл. 5 составляет P , %.

3. Общий расход хлора, P_{Cl}

$$P_{Cl} = m \cdot P / 100, \text{ г.}$$

4. Объем заливаемого раствора гипохлорита:

$$V_{\Gamma} = P_{Cl} \cdot 1000 / C_{\Gamma}, \text{ см}^3,$$

где C_{Γ} – концентрация гипохлорита, определенная при анализе в лаборатории, г/дм³ активного хлора.

5. Объем жидкости в отбельной ванне при концентрации массы C , %:

$$V = m \cdot (100 - C) / C, \text{ см}^3.$$

6. Объем свежей воды, которую необходимо добавить в массу для поддержания нужной концентрации:

$$V_B = V - V_{\Gamma} - B, \text{ см}^3.$$

Отбелка целлюлозы проводится в фарфоровом стакане емкостью 1000 – 2000 см³. В фарфоровый стакан помещают навеску целлюлозы, рассчитанное количество воды и, энергично перемешивая, нагревают на водяной бане до заданной температуры 38 – 39°C, после чего приливают раствор гипохлорита.

Перемешивание и контроль температуры осуществляют в течение всей отбелки. Через 5 мин после заливки гипохлорита отбирают 1-ю пробу раствора из стакана, а затем с интервалами 10 мин 2 и 3 пробы.

Для отбора пробы используют фарфоровый тигель с перфорированным дном (тигель Гуча), который вставляют в массу. Пипеткой из тигля отбирают 1 см³ жидкости, которую оттитровывают раствором Na₂S₂O₃ с концентрацией 0,1 моль/дм³ по методике анализа раствора гипохлорита. После того как на титрование будет расходоваться меньше 0,5 см³ раствора тиосульфата с концентрацией 0,1 моль/дм³, титрование проводят раствором Na₂S₂O₃ с концентрацией 0,01 моль/дм³.

В этом случае вносят коррективы в формулу для определения концентрации гипохлорита в исходном растворе, после чего она принимает вид:

$$C_{\Gamma}^1 = a \cdot 0,000355 \cdot 1000, \text{ г/дм}^3.$$

Определяют содержание гипохлорита в отбельной ванне (стакане) по формуле:

$$\Gamma_1 = \frac{C_{\Gamma}^1 \cdot V}{1000}, \text{ г,}$$

где C_{Γ}^1 – концентрация гипохлорита в отбельной ванне, г/дм³;

V – объем жидкости в отбельной ванне, см³.

Далее подсчитывают количество оставшегося хлора в отбельной ванне по формуле в первой точке в % от исходного количества гипохлорита на отбелку:

$$\frac{\Gamma_1 \cdot 100}{P_{Cl}}, \%$$

Затем определяют Γ_2 , Γ_3 и т.д.

При необходимости контролируют pH отбельной ванны с помощью pH-метра или кислотно-щелочной многоцветной индикаторной бумаги.

Результаты анализов и вычислений записываются в отчет отбелки по нижеследующей форме (табл. 6).

Таблица 6. Отчет отбелки

Время, мин	Температура, °C	pH раствора	Расход хлора на отбелку, % от задания	Примечание
---------------	--------------------	----------------	--	------------

По табличным данным строятся графики расхода хлора в процессе отбелки, а также изменения pH (в случае контроля его при отбелке). На оси абсцисс откладывается время, на оси ординат – остаточный хлор в ванне и величина pH.

Процесс отбелки заканчивается, когда израсходовано не менее 95% заданного на отбелку хлора.

Целлюлозу тщательно промывают на полотняном фильтре, который уложен на отсасывающей воронке. Далее целлюлозу отжимают и взвешивают: 5 – 10 г целлюлозы высушивают на горке до постоянной массы и определяют выход беленой целлюлозы

$$\frac{Ц_6 \cdot 100}{Ц}, \%$$

Затем вычисляют потери волокна при отбелке

$$Ц - Ц_6 = Ц_x;$$

$$\frac{Ц_x \cdot 100}{Ц}, \%$$

Расход хлора в % к небеленой целлюлозе вычисляется аналогично.

В отчет по работе помещают задание на отбелку, результаты титрования растворов и происходящие при этом реакции, отчет отбелки, график расхода хлора, результаты определения потерь волокна и расхода хлора при отбелке.

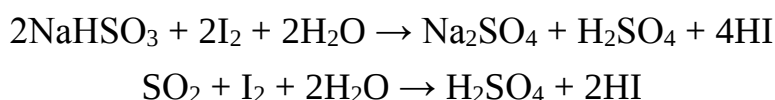
9. Лабораторная работа №4

Анализ варочной кислоты для сульфитной варки

В варочной кислоте определяют содержание всего SO₂, свободного SO₂, связанного SO₂ (основания).

9.1. Определение всего SO₂. Йодометрический метод анализа

При взаимодействии йода с бисульфитом в присутствии серной кислотой происходят следующие реакции:



В колбу емкостью 100 см³ наливают 50 см³ дистиллированной воды и 2 – 3 капли крахмала, сюда же вводят пипеткой 1 см³ испытуемой кислоты и титруют раствором I₂ с концентрацией 0,1 моль/дм³, приливая последний сначала быстро, а затем по каплям до тех пор, пока не появится устойчивая синяя окраска. 1 см³ раствора I₂ с концентрацией 0,1 моль/дм³ соответствует 0,0032 г SO₂.

Содержание всего SO₂ рассчитывают по формуле:

$$X = a_1 \cdot \kappa_1 \cdot 0,0032 \cdot 1000, \text{ г/л},$$

где X – количество всего SO₂;

a₁ – количество см³ раствора I₂, пошедшего на титрование;

κ_1 – поправка к раствору йода с концентрацией 0,1 моль/дм³.

9.2. Определение связанного SO₂. Сернокислотный метод

Метод основан на взаимодействии серной кислоты с бисульфитами по реакции:



Количество связанного SO₂ определяется по количеству серной кислоты, вступившей в реакцию с бисульфитом.

Для определения связанного SO₂ в колбу или стакан объемом 250 – 300 см³ наливают 100 см³ дистиллированной воды и точно (пипеткой) 10 см³ раствора серной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм³. Содержимое колбы нагревают до кипения (в течение 2 – 4 мин), после чего в колбу вносят пипеткой 1 см³ анализируемой кислоты. При этом один конец пипетки с кислотой погружается в кипящую жидкость, а другой конец пипетки закрывается слегка указательным пальцем во избежание выбрасывания кислоты.

Полученный раствор кипятят в течение 10 мин до полного удаления растворенного SO₂ и SO₂, выделившегося в результате взаимодействия серной кислоты и бисульфита.

Затем содержимое колбы быстро охлаждают до комнатной температуры, добавляют 2 – 3 капли метилового оранжевого и титруют раствором едкого натра с концентрацией 0,1 моль/дм³ до перехода цвета раствора от розового до желтого. 1 см³ раствора H₂SO₄ с концентрацией 0,1 моль/дм³ соответствует 0,0032 г связанного SO₂.

Расчет содержания связанного SO₂ в сульфитном или бисульфитном растворе производится по формуле:

$$X = \frac{(a \cdot \kappa_1 - v \cdot \kappa_2) \cdot 0,0032 \cdot 1000}{1} = (a \cdot \kappa_1 - v \cdot \kappa_2) \cdot 3,2, \text{ г/дм}^3,$$

где X – количество связанного SO₂, г/дм³;

a – количество раствора H₂SO₄, прилитого к пробе, см³;

κ_1 – поправка к раствору H₂SO₄ концентрацией 0,1 моль/дм³;

v – количество раствора NaOH, пошедшего на титрование избытка H₂SO₄, см³;

κ_2 – поправка к раствору NaOH концентрацией 0,1 моль/дм³.

Библиографический список

1. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. - М.: Лесная промышленность, 1990. Т. 2. – 600 с.
2. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник. - 2-е изд., испр. – СПб.: «Лань», 2010. – 624с.: – (Учебники для вузов. Специальная литература).
3. Смирнов Р. Е., Иванов Ю. С. Технология целлюлозы. Варка и отбелка целлюлозы: методические указания к лабораторным работам. - СПб.: СПбГТУРП, 2006. – 43 с.
4. Иванов Ю. С. Производство сульфатной целлюлозы: учеб. пособие. – СПб.: СПбГТУРП, 2010. – 77 с.
5. Технология целлюлозы. В 3 т. Т. I. Непенин Ю.Н. Производство сульфитной целлюлозы. М.: Лесная пром-сть, 1976. – 624 с.
6. Технология целлюлозы. В 3 т. Т. II. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. - 2-е изд. - М.: Экология, 1994. – 592 с.
7. Смирнов Р.Е. Производство сульфитных волокнистых полуфабрикатов: учеб. пособие. – СПб.: СПбГТУРП, 2010. – 146 с.
8. Пен Р.З. Технология целлюлозы. 3-изд., перераб. – Красноярск: СибГТУ, 2006. В 2 т. – 694 с.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы. В 3 т. - СПб.: Политехника, ВНИИБ, 2003. Т. I. Ч. 2. – 633 с.

Содержание

1. Общие сведения о сульфатной варке целлюлозы	3
2. Состав белого щелока	5
3. Краткие сведения о сульфатной варке	7
4. Краткие сведения об отбелке целлюлозы	11
5. Общие сведения о сульфитных варочных растворах	17
6. Лабораторная работа №1. Сульфатная варка целлюлозы с анализом белого щелока	22
7. Лабораторная работа №2. Определение степени делигнификации (жесткости) целлюлозы	30
8. Лабораторная работа №3. Отбелка целлюлозы	33
9. Лабораторная работа №4. Анализ варочной кислоты для сульфитной варки	38
Библиографический список.....	40
