

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Кафедра технологии целлюлозы и композиционных материалов

Технология ЦБП

Методические указания

Санкт-Петербург
2020

УДК 676.02(075)

Технология ЦБП: методические указания/сост.: Ю.С.Иванов,
Н.К. Удовенко., Д.Ю. Уварова., Э.П. Терентьева; -СПб.:ВШТЭ
СПбГУПТД.2020. - 50 с.

В методических указаниях описаны способы анализа для выполнения лабораторного практикума по курсу «Технология ЦБП», а также кратко изложены теоретические вопросы, раскрывающие суть химических процессов, происходящих в ходе данного анализа.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 15.03.02.
«Технологические машины и оборудование» всех форм обучения.

Рецензент: зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения ВШТЭ СПбГУПТД, доцент, канд. хим. наук Евдокимов А.Н.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой технологии целлюлозы и композиционных материалов ВШТЭ СПбГУПТД.

Утверждены к изданию методической комиссией Института технологии ВШТЭ СПбГУПТД.

© Высшая школа технологии
и энергетики, СПбГУПТД, 2020

Оглавление

Предисловие.....	3
Часть 1. Строение и химия древесины	4
1.1. Макроскопическое строение.....	5
1.2. Микроскопическое строение древесины.....	6
1.2.1. Исследование срезов древесины хвойных пород.....	7
1.2.2. Исследование срезов древесины лиственных пород.....	9
1.3. Определение содержания хвойных и лиственных пород древесины ...	10
1.4. Определение степени набухания технических целлюлоз.....	11
1.5. Определение адсорбционной активности угля	12
1.6. Определение дубильных веществ коры.....	13
1.7. Анализ экстрактивных веществ древесной зелени.....	14
1.8. Определение кислотного числа	15
Часть 2. Технология производства целлюлозы	17
2.1. Общие сведения о сульфатной варке целлюлозы.....	17
2.1.1. Состав белого щелока	19
2.1.2. Краткие сведения о сульфатной варке и её химизм	22
2.2. Степень делигнификации (жесткости) целлюлозы	31
2.3. Краткие сведения об отбелке целлюлозы.....	34
2.4. Общие сведения о сульфитных варочных растворах	44
Библиографический список	49

Предисловие

В настоящих методических указаниях изложены методики выполнения лабораторных работ и теоретический материал по дисциплине «Технология ЦБП».

Подбор методик позволяет выполнить лабораторный практикум для студентов – бакалавров специальности 15.03.02. «Технологические машины и оборудование».

В данных методических указаниях содержится раздел по изучению макро- и микроструктурному строению древесины хвойных и лиственных пород. Также описаны некоторые химические методы анализа волокнистых полуфабрикатов целлюлозно – бумажного производства (степень набухания технических целлюлоз, определение жесткости целлюлозы по перманганатному числу, определение степени отбелки целлюлозы и т.д.).

В разделе комплексной химической переработки древесины описываются методики анализа древесного сырья, коры, древесной зелени и некоторых побочных продуктов целлюлозного производства.

Вторая часть пособия посвящена технологии производства целлюлозы из древесины (приготовление и анализ варочных растворов, варка древесины, промывка целлюлозы, определение степени делигнификации, отбелка).

В целях лучшего выполнения студентами лабораторного практикума конкретным методикам анализа предшествует краткое изложение теоретических вопросов, раскрывающих суть химических процессов, происходящих в ходе данного анализа.

Часть 1. Строение и химия древесины

Как правило, изучают, как макроскопическое, так и микроскопическое строение древесины. При изучении макроскопического строения древесины рассматривают части ствола дерева, видимые невооруженным глазом. При изучении микроскопического строения древесины рассматривают анатомические элементы древесины (клетки), видимые только под микроскопом.

Строение ствола дерева изучают на 3-х срезах: *поперечном*, секущем дерево поперек ствола, *продольно-радиальном*, секущем дерево по радиусу или диаметру, *продольно-тангенциальном*, секущем дерево по хорде (рис. 1).

1.1. Макроскопическое строение

Невооруженным глазом на поперечном срезе ствола дерева различают следующие части: сердцевину, собственно древесину (ксилему), камбий и кору (рис.2).

Сердцевина – центральная часть ствола, появляющаяся при росте дерева из семени в первый год и называемая *первичной древесиной* (рыхлая первичная ткань диаметром в несколько миллиметров).

Ксилема – *вторичная древесина* (вторичная древесная ткань), которая образуется в результате деления живых клеток *камбия*, благодаря чему обеспечивается прирост ствола в толщину. Рост дерева в толщину происходит неравномерно, возобновляясь весной и прекращаясь осенью, образуя годовичные слои (годовичные кольца). В каждом годовичном кольце наблюдается две части ранней (весенней) и поздней (осенней) древесины.

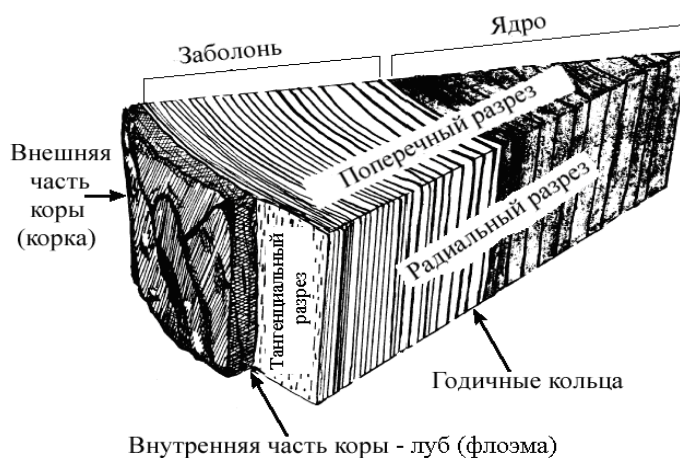


Рис. 1. Три разреза ствола

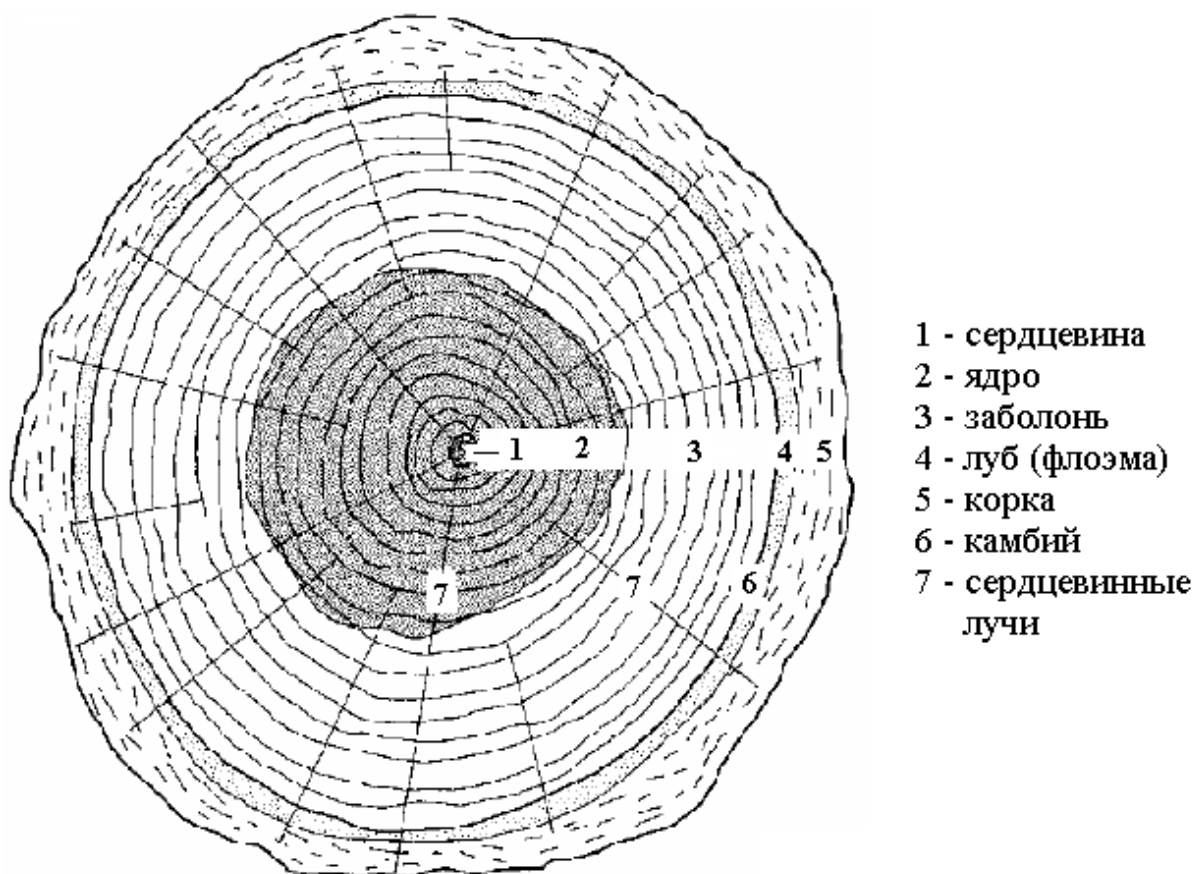


Рис. 2. Поперечный разрез ствола сосны

Кора – наружная часть ствола дерева состоящая из двух частей:

- а) внутренняя часть – луб (флоэма);
- б) наружная часть – корка (пробка).

Луб (флоэма) образуется, как и ксилема за счет деления клеток камбия. По строению представляет собой ситовидные трубки. Функционирующие один вегетационный период. Луб выполняет проводящую функцию (нисходящий ток), то есть проводит продукты реакции фотосинтеза, протекающей в кроне к ксилеме и корням, затем клетки луба отмирают и переходят в кору.

Корка (пробка) выполняет защитную функцию от перепада температур и механических повреждений.

1.2. Микроскопическое строение древесины

Микроскопическое исследование древесины показывает, что она состоит из плотно соединенных между собой разных по форме и размерам клеток. Различают два основных типа клеток: паренхимные и прозенхимные. *Паренхимные*, в основном, живые клетки примерно одинакового размера по всем направлениям (от 0,01 до 0,1 мм), в большинстве случаев они

имеют тонкие клеточные стенки и большую внутреннюю полость. Паренхимные клетки находятся в сердцевинных лучах, сердцевине, смоляных ходах.

Прозенхимные – мертвые клетки, сильно вытянутые, напоминающие по форме волокно, имеют в той или иной мере утолщенные стенки и внутреннюю полость (диаметр 0,01 – 0,05 мм, длина 0,5 – 4,5 мм, иногда до 8 мм). Из прозенхимных клеток состоят годовичные слои собственно древесины.

Совокупность клеток одинакового строения, выполняющих одни и те же функции, образуют ткани. Ткань, образуемая паренхимными клетками, называется паренхимой, а прозенхимными – прозенхимой. По выполняемым функциям, ткани следует разделить на три основных типа: механические (опорные), проводящие и запасные.

Для микроскопического изучения строения древесины пользуются тремя срезами в трех взаимно перпендикулярных плоскостях: *поперечным* и двух продольных – *радиальным* (в плоскости радиуса, под прямым углом к границам годовичных слоев) и *тангенциальным*, параллельным касательной окружности дерева. Так как в микроскопическом строении древесины хвойных и лиственных пород имеются различия, изучать их срезы следует отдельно.

1.2.1. Исследование срезов древесины хвойных пород

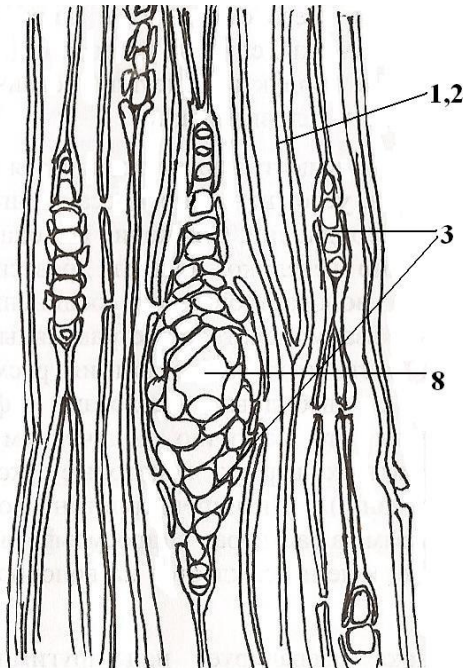
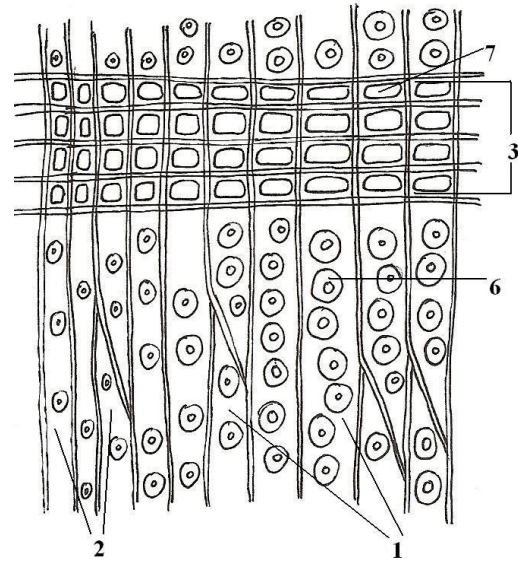
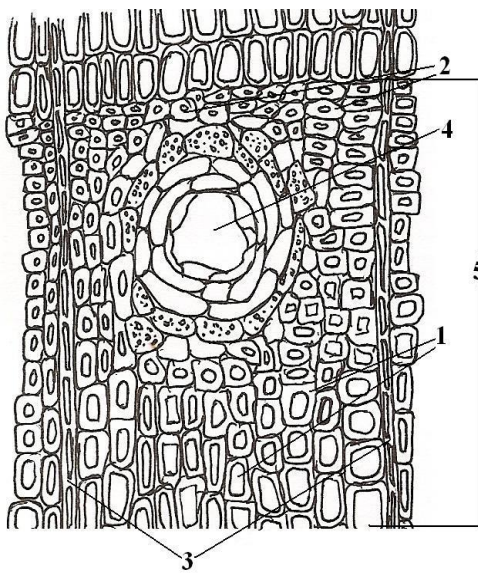
Древесина хвойных пород имеет сравнительно простое строение. Основным анатомическим элементом древесины всех хвойных пород являются трахеиды, которые занимают свыше 90% от общего объема.

Трахеиды – прозенхимные клетки, имеющих форму сильно вытянутых в длину лентовидных волокон с утолщенными одревесневшими стенками и косо срезанными концами. Длина трахеид обычно составляет 1,5 - 5 мм при ширине 0,02 – 0,04 мм. Различают трахеиды весеннего (ранние) и осеннего (поздние) периода образования. *Ранние трахеиды* имеют широкие полости и тонкие стенки с многочисленными порами, выполняют проводящие функции.

Поздние трахеиды – это толстостенные клетки с узкими полостями. Они длиннее ранних, имеют меньшее число пор и выполняют механическую функцию. Вторым анатомическим элементом древесины хвойных пород являются *серцевинные лучи*, которые образованы паренхимными клетками и служат для распределения органических веществ по стволу и для хранения запасных питательных веществ. В древесине некоторых хвойных пород (сосна, ель, лиственница) имеются *смоляные ходы* – вертикальные и горизонтальные. Они представляют собой заполненные смолой межклеточные каналы, выстланные по периферии паренхимными клетками (рис.3).

а

б



в

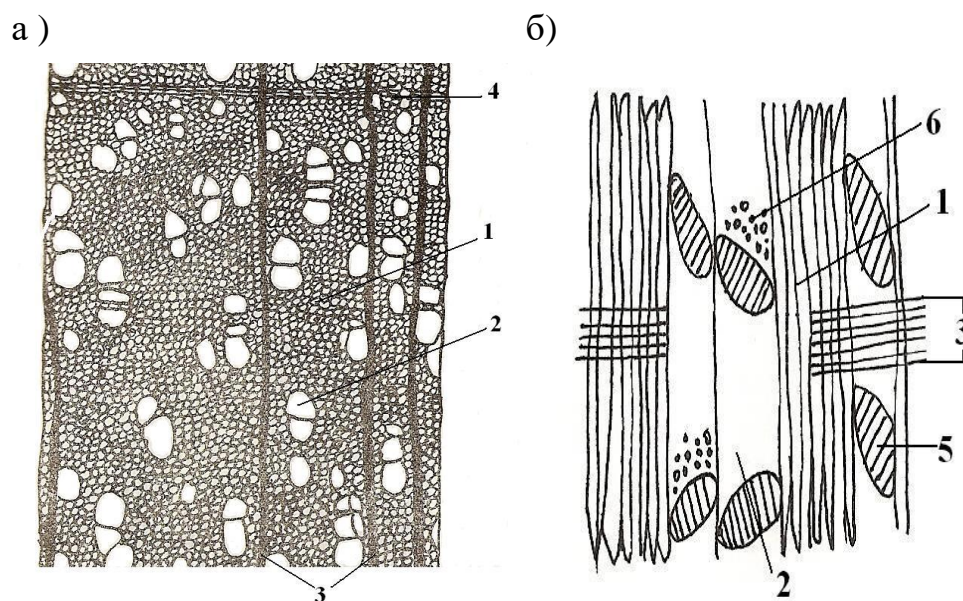
Рис.3. Микроскопическое строение древесины сосны
 а - поперечный срез; б - радиальный срез; в - тангенциальный срез; 1 - ранние трахеиды; 2 - поздние трахеиды; 3 - сердцевинные лучи; 4 - вертикальный смоляной ход; 5 - годичный слой; 6 - окаймленные поры; 7 - оконцевые поры; 8 - горизонтальный смоляной ход.

1.2.2. Исследование срезов древесины лиственных пород

Древесина лиственных пород по сравнению с древесиной хвойных имеет наиболее сложное строение. Основные анатомические элементы древесины лиственных пород образованы, как и древесина хвойных пород, прозенхимными и паренхимными клетками. Механическую функцию выполняют прозенхимные клетки – *волокна либриформа*. Их объем в древесине приблизительно 60 – 70 %. Волокна либриформа представляют собой сильно вытянутые по длине клетки с заостренными концами и толстыми одревесневшими стенками. Длина волокон в два раза меньше трахеид хвойных пород и колеблется от 0,3 до 2,6 мм. Поры на стенках немногочисленные, узкие, щелевидные.

Водопроводящие ткани состоят из сосудов и занимают от объема древесины 20 -30 %. *Сосуды* представляют собой тонкостенные трубки длиной около 2 см, а в отдельных породах до 10 см и более. Сосуды, в свою очередь, состоят из прозенхимных клеток – *члеников сосудов*. Их длина может быть от 0,2 до 1,3 мм. Диаметр крупных сосудов колеблется в пределах 0,2 – 0,4 мм, а мелких – от 0,016 до 0,1 мм. На концах члеников сосуда имеется *перфорация*, образованная, вследствие, растворения перегородок между клетками сосуда. Если при этом в перегородке образуется одно большое округлое отверстие, то такая перфорация называется *простая*. Если же после растворения перегородки в ней остается ряд полос, между которыми расположены щелевидные отверстия, то такая перфорация называется *лестничной*.

Паренхимные клетки образуют сердцевинные лучи, которые выполняют запасную функцию. Они развиты значительно сильнее, чем в хвойных породах (рис. 4).



в)

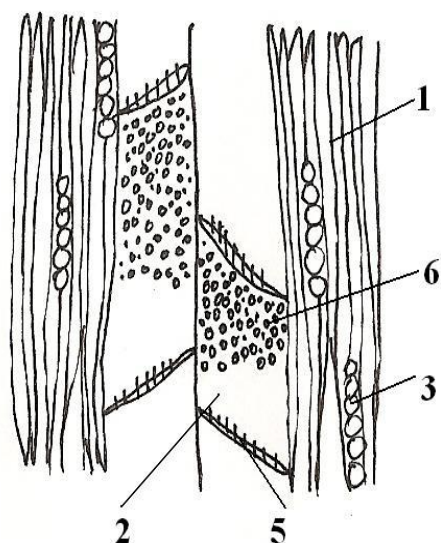
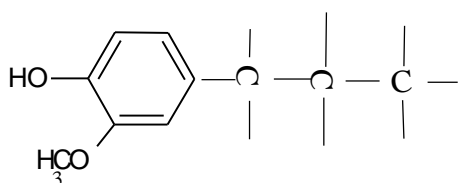


Рис. 4. Микроскопическое строение древесины березы

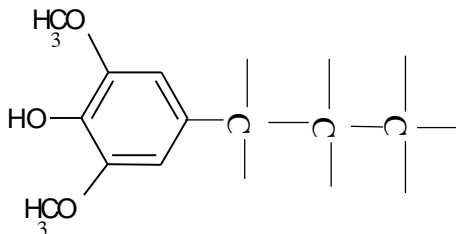
а - поперечный срез; б - радиальный срез; в – тангенциальный срез; 1 – волокна либриформа; 2 – сосуд (членик сосуда); 3 – сердцевинные лучи; 4 – граница годичного слоя; 5 – лестничная перфорация; 6 – окаймленные поры.

1.3. Определение содержания хвойных и лиственных пород древесины

В структурные компоненты клеточной стенки древесины входят углеводная и ароматическая части. У ароматической части относится: лигнин, представляющий собой смесь полимеров родственного строения. Основным структурным элементом лигнина являются финилпропановые единицы, соединенные между собой простыми эфирными и углерод-углеродными связями. По сравнению с полисахаридами лигнин более легко окисляется, неорганическими реагентами, так как имеет в своем составе различные функциональные группы (метоксильные, гидроксильные, карбонильные, двойные связи). Лигнин хвойных пород древесины состоит в основном из гваяцилпропановых единиц (до 95 %).



В состав лигнина лиственных пород древесины входят как гваяцилпропановые единицы, так и сирингилпропановые единицы (от 40 % до 60 %, иногда и выше).



Для анализа сырья на содержание в нем древесины лиственных или хвойных пород является метод, включающий последовательную обработку древесины 1 %-м раствором перманганата калия (KMnO₄), 12 %-м раствором соляной кислоты (HCl) и 1 %-м раствором аммиака (NH₄OH). Перманганат калия реагирует с соляной кислотой, и выделившийся хлор окисляет метоксильные группы лигнина. В слабой щелочной среде, которая образуется за счет водного раствора аммиака, продукты окисления дают красное окрашивание. Так как в лигнине лиственных пород преобладают сирингилпропановые единицы (содержание метоксильных групп больше, чем в лигнине хвойных пород), поэтому древесина лиственных пород после обработки окрашивается в характерный красный цвет. Хвойные породы не окрашиваются.

Методика анализа. Небольшое количество древесины в виде спичек помещают в стакан вместимостью 100-200 см³ и заливают 50 см³ 1 %-ного раствора перманганата калия. Через 2 мин раствор перманганата сливают в специальную емкость через стеклянную воронку и промывают водой до тех пор, пока слив промывных не будет бесцветным. Затем заливают 50 см³ 12 %-ного раствора соляной кислоты, ждут 2 мин., кислоту сливают в специальную емкость для слива кислоты и пробу опять промывают большим количеством воды до нейтральной реакции по метилоранжу.

Пробу древесины, отмытую от кислоты, заливают 1 %-ным раствором аммиака (50 см³), выдерживают 1 мин и сливают раствор также в специальную емкость. Древесина хвойных пород не окрашивается, а лиственных окрашивается в красный цвет. Древесину сортируют по цветам, подсчитывают количество спичек хвойных и лиственных пород древесины.

Исходя из этого. Делают расчет содержания лиственных и хвойных пород древесины.

1.4. Определение степени набухания технической целлюлозы

Процесс взаимодействия целлюлозы с водными растворами гидроксида натрия (NaOH) всегда сопровождается набуханием целлюлозных волокон,

приводящим к изменению физической структуры целлюлозного материала. Надмолекулярная структура целлюлозного волокна, наличие в ней кристаллических и аморфных участков, приводит к набуханию двух типов: межкристаллитному и внутрикристаллитному.

Для характеристики способности целлюлозы к набуханию в растворах гидроксида натрия наиболее часто используют так называемую степень набухания. Этот показатель качества технической целлюлозы, характеризующий ее способность к набуханию, условно определяется по приращению массы образцов целлюлозы в 17,5 %-м растворе NaOH в процентах.

Важными факторами, оказывающими влияние на степень набухания, являются: концентрация щелочи, температура обработки, анатомическое строение волокна, а также структура испытуемого целлюлозного листа, его толщина и пористость.

Методика анализа. Из листа исследуемой воздушно-сухой целлюлозы вырезают два образца размером 1,5x1,5 см, взвешивают каждый образец и помещают один из них в кристаллизатор, наполненный дистиллированной водой (25 см³), а другой – в кристаллизатор с 17,5%-м раствором NaOH (25 см³). Продолжительность набухания в воде 1 ч, в щелочи – 10 мин. По истечении указанного времени образцы осторожно вынимают пинцетом и держат в наклонном положении для стекания жидкости. Оставшуюся на весу каплю осторожно снимают фильтровальной бумагой, затем набухшую целлюлозу взвешивают на предметном стекле (предварительно взвешенном). Степень набухания целлюлозы по массе (X_M), %, рассчитывают по формуле

$$X_M = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m – масса образца до набухания, г;

m_1 – масса образца после набухания, г.

1.5. Определение адсорбционной активности угля

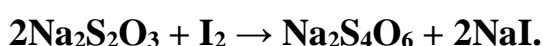
Древесный уголь является основным товарным продуктом пиролиза древесины. По внешнему виду – это хрупкое высокопористое вещество блестящего черного цвета. Древесный уголь сохраняет анатомическое строение исходной древесины и по микроструктуре угля. Можно определить породу древесины, из которой он выжжен. По химическому составу древесный уголь – это органическое вещество, состоящее из углерода (70 – 90%), водорода (до 3 %) и кислорода (до 5 %). В угле также содержится до 3 % минеральных примесей.

Даже обычный уголь является хорошим адсорбентом. Для повышения его сорбционных свойств производится активирование обработкой водяным паром или углекислым газом при температуре 800 – 900 °С. При такой

обработке из пор угля удаляются летучие продукты, и разрыхляется его поверхность. Удельная поверхность после активации сильно возрастает до 1000 м²/г вместо 160 – 400 м²/г у обычного угля.

Методика анализа. Пробу угля 0,25 грамм помещают в коническую колбу, добавляют 25 см³ раствора йода в йодистом калии, закрывают пробкой и вручную встряхивают в течение 20 минут. Затем раствор отфильтровывают и отбирают пробу 5 см³ раствора, помещают его в коническую колбу и титруют 0,1 моль/дм³ раствором тиосульфата натрия, в конце титрования добавляют 1 см³ крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

При титровании йода тиосульфатом натрия происходит следующая реакция:



Расчет производят по формуле:

$$X = ((V_1 - V_2) * 0,0127 * 25 * 100) / (m * 5) \quad \text{гр. йода/100 гр. угля}$$

где: V_1 – объем 0,1 моль/дм³ раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 5 см³ раствора йода, см³;

V_2 – объем 0,1 моль/дм³ раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 5 см³ раствора йода, после обработки, см³;

0,0127 – масса йода, соответствующая 1 см³ точно 0,1 моль/дм³ раствора тиосульфата натрия, г;

25 – объем раствора йода в йодистом калии, взятого для опыта, см³;

m – масса угля, г.

1.6. Определение дубильных веществ коры

Кора представляет собой вторую важнейшую ткань дерева и составляет примерно, 10-20 % ствола.

По химическому составу кора характеризуется сравнительно небольшим содержанием лигнина, минеральных и особенно, экстрактивных веществ. Экстрактивные вещества, экстрагируемые горячей водой из коры многих деревьев, называются таннинами или дубильными веществами. Растительные таннины представляют собой многоатомные фенолы различной молекулярной массы. Они способны превращать кожевенное сырье в выделанную кожу.

В коре ели содержание дубильных веществ составляет до 15 %, в коре сосны до 15 %, лиственницы до 19 %, дуб до 21 %.

Методика выделения дубильных веществ и определение их выхода

1 г измельченной коры помещают в коническую колбу на 250 см³ и заливают 50 см³ кипящей дистиллированной водой. Колбу кипятят на плитке в течение 30 мин. Чтобы уменьшить испарение воды, колбу накрывают воронкой. По истечении этого времени содержимому колбы дают отстояться в течение 2 – 3 мин. Окрашенный экстракт сливают через бумажный фильтр в мерную колбу на 200 – 250 см³. Попавшие на фильтр частицы коры смывают 50 см³ горячей дистиллированной водой в коническую колбу и снова помещают на плитку на 30 мин. По истечении времени полученный экстракт снова фильтруют через бумажный фильтр в ту же мерную колбу. Объем экстракта доводят дистиллированной водой до метки (200 – 250 см³) и тщательно перемешивают.

Для проведения испытания дальнейшего испытания применяют фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, обеспечивающие возможность работы при эффективной длине волны 430 нм. По показаниям оптической плотности с помощью графика определяют содержание таннинов в испытуемой пробе экстракта.

Расчет содержания таннинов в коре ведут по формуле:

$$T = \frac{C \cdot V \cdot 100}{1000 \cdot M \cdot (100 - W)} \cdot 100\%$$

где,

C – концентрация таннинов в пробе, мг/см³;

V – общий объем экстракта, см³;

M – Масса исходной воздушно-сухой коры, г;

W – относительная влажность коры, %.

1.7. Анализ экстрактивных веществ древесной зелени

Древесная зелень представляет собой смесь хвои, листьев и неодревесневших побегов. В древесной зелени содержится много различных ценных веществ, например: белки, углеводы, жиры и воски, витамины, эфирные масла, а также биологически-активные вещества – каротин и хлорофилл, которые входят в класс липидов, то есть веществ, не растворимых в воде, но растворимых в органических растворителях. Поэтому древесная зелень является ценным сырьем для различных отраслей промышленности, таких как медицинская, пищевая, парфюмерная, кормовая и др. Из древесной зелени можно получить: кормовую хвойно-витаминную муку, хлорофиллокаротиновую пасту, хлорофиллин натрия, провитаминный концентрат,

пасту бальзамическую, воск хвойный, эфирные масла, и другие ценные продукты.

Целью данной работы является, извлечение, и количественное определение содержания в древесной зелени ценных биологически активных веществ: каротина и хлорофилла.

Сущность метода состоит в экстрагировании каротина и хлорофилла из древесной зелени этанолом и определение оптической плотности полученного экстракта на фотоэлектроколориметре.

Методика анализа. Навеску абсолютно сухого сырья (древесной зелени) массой 1 г (с точностью до 0,01 г) измельчают и растирают в фарфоровой ступке. Измельченный образец помещают в коническую колбу и добавляют 100 см³ этанола. Проводят экстрагирование в течение двух недель. Полученный экстракт отфильтровывают. Затем отбирают пробу от 1 до 4,5 см³ в мерную пробирку. И доводят объем до 10 см³ дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Этот раствор помещают в кювету и определяют показания оптической плотности (Д) на фотоэлектроколориметре при соответствующих длинах волн: каротин – 430 нм, хлорофилл – 610 нм. Затем по калибровочному графику определяют значение концентраций каротина и хлорофилла в зависимости от полученных значений оптической плотности. Расчет содержания пигментов в древесной зелени осуществляется по формуле:

$$П = \frac{С \cdot V_1 \cdot V_2}{M \cdot V_3} \quad \text{мкг/ г абсолютно сухой зелени}$$

где,

С - концентрация пигментов в мкг/см³;

V₁ – объем в мерной пробирке, см³;

V₂ – общий объем экстракта (100 см³), см³;

V₃ – объем отбираемой пробы экстракта, см³.

1.8. Определение кислотного числа

Древесные смолы можно разделить на омыляемые и неомыляемые вещества. К омыляемым веществам относятся высшие жирные кислоты и смоляные кислоты, как в свободном виде, так и в виде сложных эфиров (воски, жиры). При обработке древесных смол спиртовым раствором КОН при нагревании происходит щелочной гидролиз сложноэфирных связей восков и жиров с выделением кислот, которые вместе с присутствовавшими в смоле свободными кислотами нейтрализуются щелочью с образованием мыла – водорастворимых солей этих кислот.

Кислотное число – одна из важных характеристик талловых продуктов. Талловые продукты получают при переработке сульфатного мыла. Суль-

фатное мыло (смесь натриевых солей жирных и смоляных кислот и нейтральных веществ) отделяют от черного щелока для улучшения процесса упаривания щелока. Затем сульфатное мыло обрабатывают 30 % H_2SO_4 получая сырое талловое масло (от шведского tall – сосна). Вакуумной перегонкой и ректификацией из него выделяют такие талловые продукты, как талловые жирные кислоты, талловую канифоль, дистиллированное талловое масло, легкое талловое масло, талловый пек. Качество этих продуктов и эффективность их разделения, в первую очередь, определяется содержанием в них кислот, которое и оценивается по значению кислотного числа. Кислотное число выражается числом миллиграммов гидроксида калия, затраченных на взаимодействие с 1 г продукта.

Методика анализа. Для определения кислотного числа в коническую колбу объемом 150 см³ наливают 20 см³ этилового спирта, добавляют 1 каплю индикатора α -нафтолфталеина и нейтрализуют его 0,5 н спиртовым раствором КОН до бледно голубовато – зеленоватой окраски (1 – 2 капли). Затем в реакционную колбу добавляют 1,1 см³ (1 г) таллового масла и 4 капли α -нафтолфталеина. Титруют 0,5 н спиртовым раствором КОН до отчетливой зеленой окраски. Раствор оставляют для последующего определения числа омыления.

Расчет кислотного числа:

$$K.C. = 28,05 \cdot a / P \cdot (1 - 0,01w)$$

где,

28,05 – масса едкого калия, содержащегося в 1 см³ 0,5 н раствора, мг;

a – объем 0,5 н спиртового раствора КОН, пошедшего на титрование, см³;

P – навеска таллового масла, г;

W – влажность таллового масла, 1,2%.

Часть 2. Технология производства целлюлозы

2.1. Общие сведения о сульфатной варке целлюлозы

Сульфатную варку древесины проводят с варочным раствором, называемым белым щелоком. 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. 5.

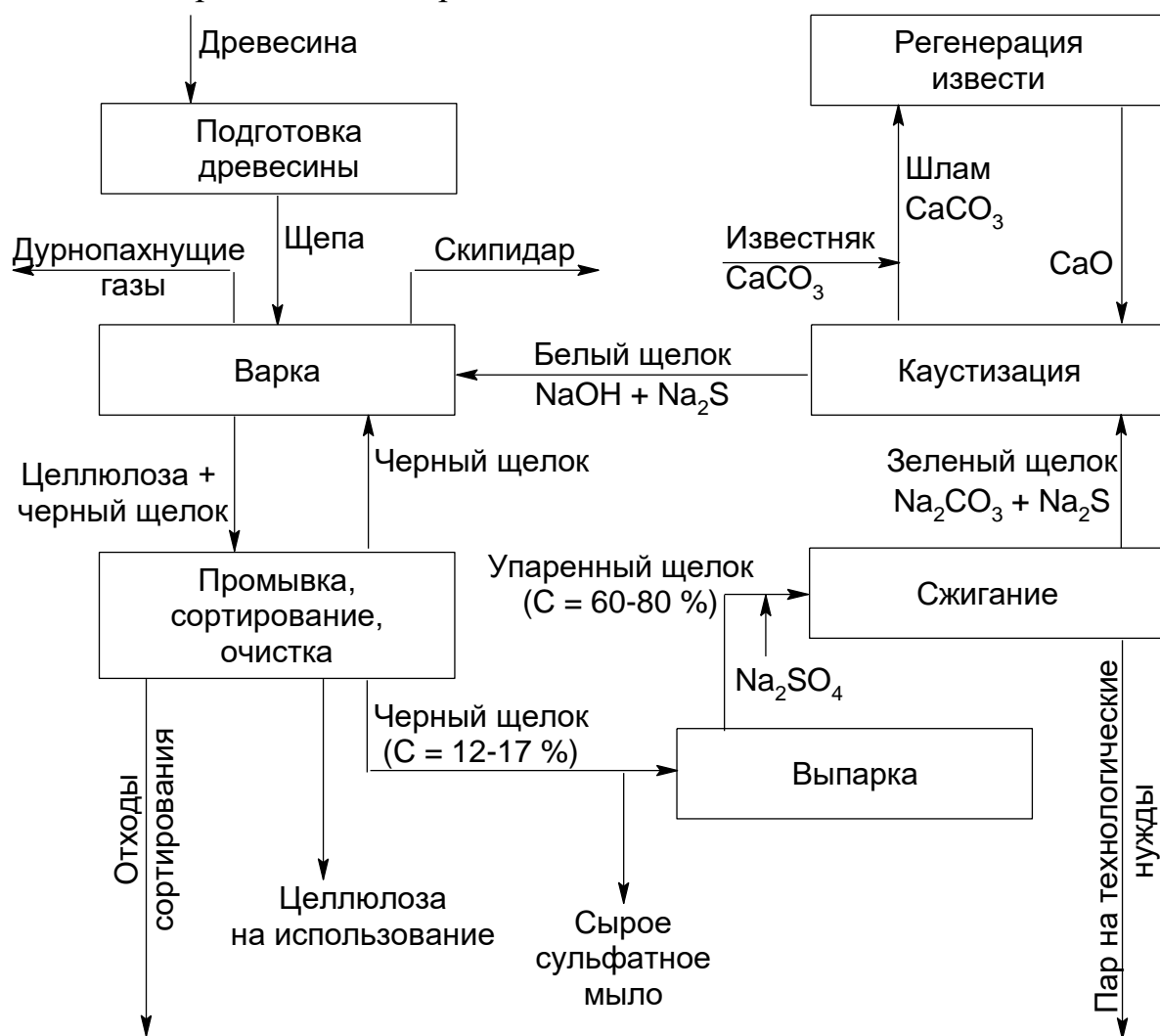


Рис. 5. Структурная технологическая схема производства сульфатной целлюлозы

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) сдувку, с которой из котла уходят пары скипидара, воздух, оставшийся в котле, некоторое количество органических веществ и водяных паров. Сдувки направляют на установку для утилизации тепла и получения скипидара. По достижении конечной температуры (160 – 170 °С) устраивают стоянку – выдерживают при этой температуре котел в течение 0,5 – 2 ч, необходимых для получения целлюлозы.

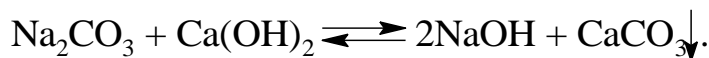
Во время стоянки основная масса лигнина растворяется в белом щелоке. Оставшаяся часть древесины представляет собой целлюлозу, содержащую некоторое количество гемицеллюлоз и лигнина [2]. Белый щелок после варки превращается в черный щелок, так как вещества древесины, перешедшие в раствор (лигнин, гемицеллюлозы) 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 отбеливания 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).

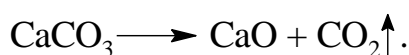
В процессе сжигания щелока его органические вещества (продукты разрушения лигнина, гемицеллюлоз, смолистые вещества) полностью сгорают до простейших газообразных продуктов реакции (углекислого газа, паров воды и др.), а минеральная часть черного щелока, в которой содержатся химикаты, затраченные на варку, образует зольный остаток, так называемый жидкий плав. При горении органических веществ за счет выделения тепла в СРК развиваются высокие температуры (1000 – 1200 °С). 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

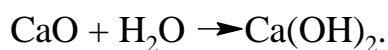
содержит в основном Na_2CO_3 и Na_2S и не может непосредственно использоваться для варки, поскольку Na_2CO_3 не растворяет лигнин. По этой причине зеленый щелок подвергают каустизации (реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$) для перевода в активный (растворяющий лигнин) NaOH :



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 °С. При этом происходит следующая реакция:



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



2.1.1. 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:

$$\begin{aligned}\text{степень сульфидности} &= \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}} \cdot 100 \% ; \\ \text{степень каустизации} &= \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 100 \% ; \\ \text{степень восстановления} &= \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot 100 \% ; \\ \text{степень активности} &= \frac{\text{активная щелочь}}{\text{вся щелочь}} \cdot 100 \% .\end{aligned}$$

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

Методика анализа 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). На основании полученных данных вычисляют степень сульфидности, степень активности, степень каустизации.

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 Na₂O 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.

Определение активной щелочи

5 мл белого щелока переносят в мерную колбу на 50 мл и приливают 2 мл 20 %-го BaCl₂ (для вывода из реакции Na₂CO₃, Na₂SO₄ и Na₂SO₃).

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 Na₂O 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.

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 Na_2S – концентрация Na_2S , г/л;

$Na_2S + NaOH$ – концентрация активной щелочи, г/л.

Степень активности*:

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

Степень каустизации

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

где $NaOH$ – разница концентраций активной щелочи и Na_2S , г/л;

Na_2CO_3 – разница концентраций общей титруемой щелочи и активной щелочи, г/л;

$NaOH + Na_2CO_3$ – разница концентраций общей титруемой щелочи и Na_2S , г/л.

2.1.2. Краткие сведения о сульфатной варке и её химизм

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 рН 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

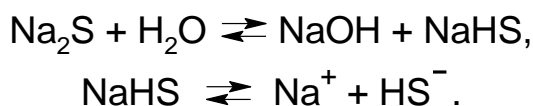
* В лабораторном белом щелоке обычно отсутствует Na_2SO_4 и некоторые другие соли натрия, присутствующие в производственном белом щелоке.

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].

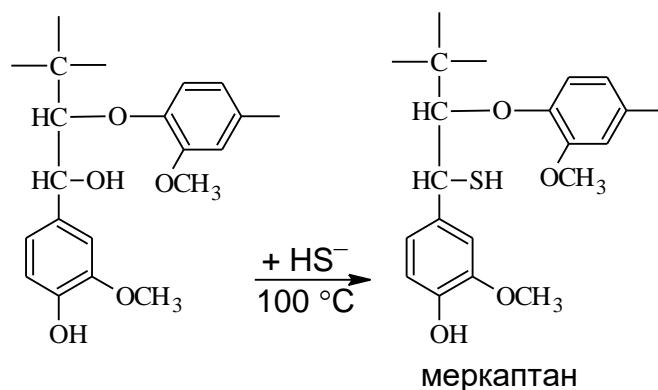
Наряду с деструкцией идет конкурирующая реакция конденсации лигнина, в результате которой его молекулярная масса увеличивается, а способность растворяться снижается. Режим варки должен обеспечить необходимую для растворения степень деструкции лигнина и защиту от конденсации.

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

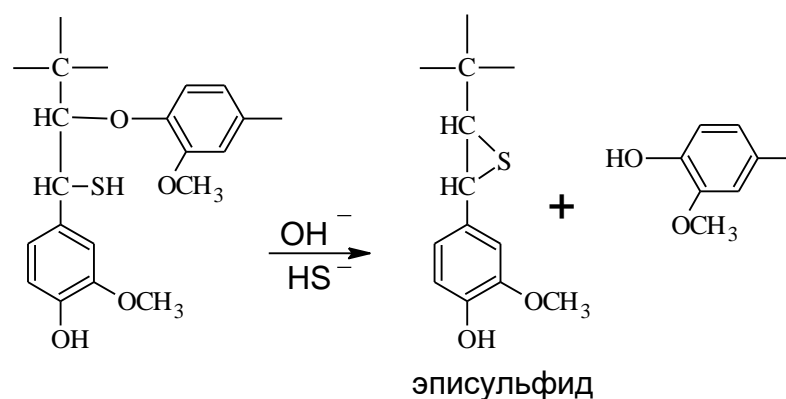


Гидросульфид-ионы с лигнином образуют структуры, в которых сера химически связана с лигнином. Это защищает лигнин от конденсации и способствует его растворению в щелоче [2].

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

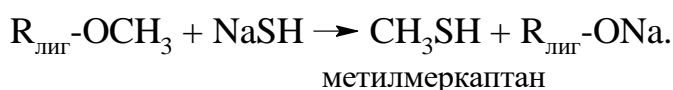


На следующих этапах варки рвутся эфирные связи и появляются эписульфидные структуры:



На начальных стадиях варки образуется лигнин, содержащий около 5 % серы. При температуре выше 150 °С 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 -гликозидных связей.

Преобладающей реакцией является ступенчатое отщепление концевых звеньев, содержащих редуцирующую группу. Этот процесс начинается при температуре около 100 °С 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 -гликозидных связей происходит только при высокой температуре (более 150 °С) 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 (таловое 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 – сульфид выделяется при сдвухах с парами вскипания и обладает неприятным запахом. Количество выделяющегося сульфидана 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 сдудками. В сдудочном 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.

Методика выполнения лабораторной сульфатной варки целлюлозы

Расчет количеств щепы и варочного раствора

Задание: сварить 110 г а.с. щепы ($\text{Щ}_{\text{а.с}}$); влагосодержание щепы (B) 15 %; гидромодуль варки (Γ) 5:1; расход активной щелочи на варку ($P_{\text{а.щ}}$) 18 % от массы а.с. древесины (в ед. Na_2O); сульфидность щелока ($C_{\text{щ}}$) 25 %; степень активности белого щелока ($CA_{\text{щ}}$) 90 %. Концентрация активной щелочи в белом щелоке ($C_{\text{Na}_2\text{O}}$) – 60 г/л в ед. Na_2O .

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

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

2. Вместе со щепой на варку поступит воды

$$129,4 - 110 = 19,4 \text{ г.}$$

3. Количество активной щелочи ($A_{щ}$) в автоклаве составит:

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

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:

$$V_{ж} = Щ_{a.c} \cdot Г = 110 \cdot 5 = 550 \text{ мл.}$$

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).

Устройство автоклава

Автоклав представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд (1) с полусферическим дном и плоской крышкой (2). Крышка с помощью накладной 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 слуховое 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 электроцитом.

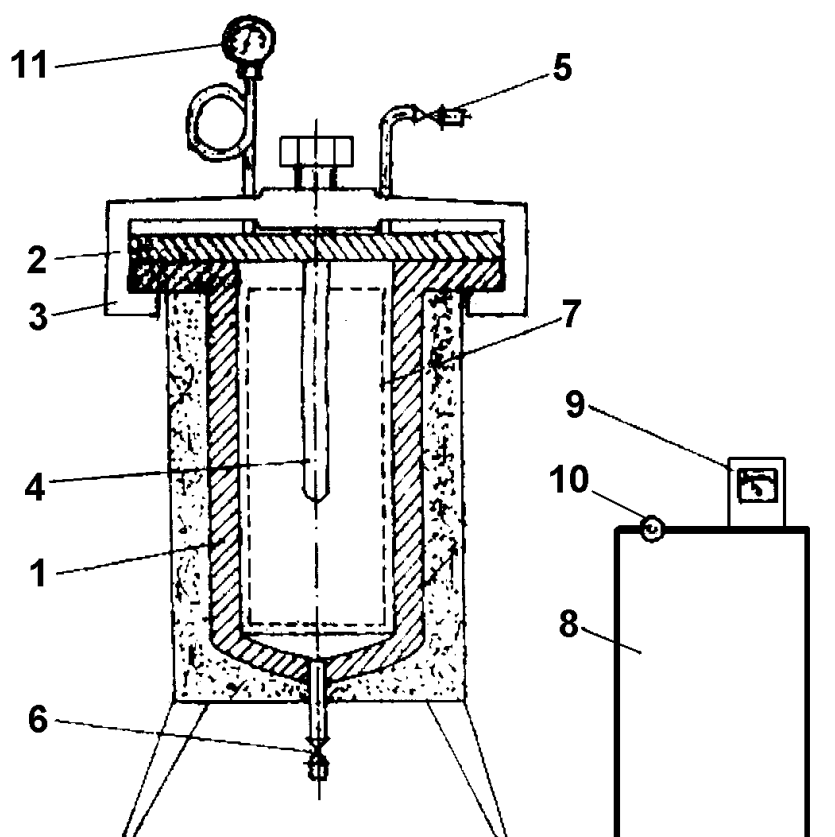


Рис. 6. Схема автоклава для сульфатной варки

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.

Выполнение варки и ее контроль

Для варки целлюлозы используется здоровая щепка 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 завинчивают 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 °С 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 рапорт, в котором фиксирует исходные данные, фактическую температуру и давление через определенные интервалы. Пример оформления представлен ниже.

Рапорт 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. Na₂O – 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, °С		Давление P, МПа	Примечание
	заданная	фактическая		
10-00	20	20	...	Заварка
10-10	30	35	...	
10-20	42	45	...	
...	
...	...	120	...	терпентинная сдвухка
...	
11-15	180	180	0,85	собственно варка
...	
12-00	180	180	0,85	конец варки

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

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 сдвухочный 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 сжежу (устройство для промывки и сортирования). Автоклав и крышку промывают водой. Целлюлозную массу из стакана вымывают струей воды в сжежу.

Сжежа представляет собой ящик (деревянный или металлический) с сетчатым дном. Обычно для сортирования и промывки целлюлозы используют набор из двух сжеж, вставленных одна в другую. Верхняя сжежа имеет сито с диаметром отверстий 2 – 3 мм, диаметр отверстий нижней сжежи меньше. Массу переносят в сжежу 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 сжежи.

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 °С (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, рапорт варки, графики изменения температуры и давления в автоклаве, результаты определения выхода продуктов.

2.2. Степень 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 KMnO₄ на обработку 1 г абсолютно сухой целлюлозы. Единицей ее измерения является перманганатное число. За рубежом этот показатель называют числом Каппа.

Методика анализа. Из подготовленной средней пробы целлюлозы берут навеску массой от 0,1 до 10 г с таким расчетом, чтобы расход KMnO₄ составлял примерно 50 ± 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:

$$M_6 = \frac{M \cdot 100}{100 - W}, \text{ г,}$$

где M – навеска абсолютно сухой целлюлозы, г;

W – влагосодержание целлюлозы, %;

M₆ – подготовленная навеска в зависимости от влагосодержания, г.

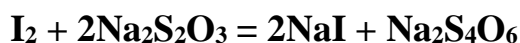
Подготовленную навеску целлюлозы, взятую с точностью до 0,001 г, помещают в реакционный стакан с мешалкой вместимостью 1000 см³, заливают 370 см³ дистиллированной воды и размешивают до исчезновения комочков массы.

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 KMnO₄ 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 KMnO₄, 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, °С;

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

2.3. Краткие сведения об отбелке целлюлозы

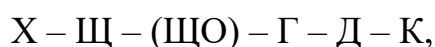
Сваренная целлюлоза, отмытая после варки от щелока, имеет довольно темный цвет и по этой причине не годится для использования ее для получения большинства видов бумаги и для химической переработки. Темный цвет целлюлозы обуславливается присутствием в ней лигнина, наличием смол, красящих веществ.

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 [6].

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 °С, при низкой концентрации массы 3 – 3,5 %, при рН 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 ортохинонных, 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 %).

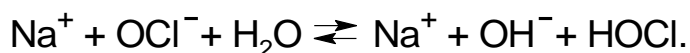
Образовавшийся при хлорировании целлюлозы хлорлигнин особенно хорошо растворяется в щелочной среде. Поэтому за хлорированием следует щелочная обработка целлюлозы, которую проводят при температуре 50 – 60 °С в течение 1 ч при pH 10 – 11.

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 °С, 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 рН отбелочной 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 °С. При гипохлоритной отбелке уменьшаются сорность, содержание смолы, увеличивается белизна целлюлозы, а также снижается ее вязкость.

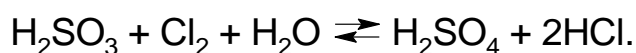
Диоксид хлора ClO₂ применяется обычно на заключительной ступени добели после хлорирования, щелочной обработки и отбели гипохлоритом. Диоксид хлора обладает избирательной способностью окислять лигнин и разрушать красящие вещества, практически не затрагивая целлюлозу.

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 рН. В кислой среде диоксид хлора восстанавливается до хлорида Cl⁻, то есть окислительная способность диоксида хлора используется полностью. Отбелку диоксидом хлора проводят при рН 3 – 5, температуру поддерживают около 70 °С. Расход хлора обычно составляет 10 – 15 % от общего количества хлора, необходимого для всей отбели.

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 ClO₂ в 2,63 раза больше, чем у хлора.

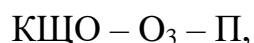
Заключительной стадией технологических схем отбели целлюлозы является кисловка. Промытую массу обрабатывают водным раствором SO₂ или сульфитной кислотой.

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



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

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



где КЩО – кислородно-щелочная обработка;

O₃ – обработка озоном;

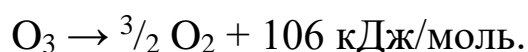
П – обработка перекисью водорода.

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 $\text{RO}\cdot$ и $\text{ROO}\cdot$, отличающиеся высокой окислительной активностью.

Факторами процесса делигнификации при КЩО являются температура обработки, расход NaOH и кислорода, продолжительность. Повышение температуры до 130 – 140 °С ускоряет процесс делигнификации, но уменьшает растворимость O₂ в щелочи и требует повышения давления. Обычно КЩО проводят при 0,7 – 1,0 МПа, что позволяет повышать температуру до 120 – 130 °С. 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.

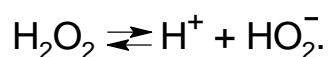
Действие озона на целлюлозу определяется большим избытком энергии его молекулы:



Современные генераторы озона позволяют получать до 3 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 концентрических 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 °С. 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 белящим 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 сильно щелочной среде пероксид водорода находится в виде пероксидных радикалов $\text{HO}\cdot$ и радикалов $\text{HO}\cdot$, 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 комплексом 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 °С, концентрация массы 20 %, продолжительность 2 – 4 ч.

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

Методика лабораторной одноступенчатой отбелки гипохлоритом натрия. 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.

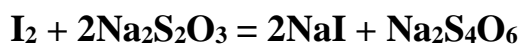
Определение содержания активного хлора в фильтратах

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.

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
30,5	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

1	2	3	4	5
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 , °С

1. Для отбелики следует взять влажной целлюлозы:

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

$V = m_{\text{в}} - m$ – 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 °С, 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-ю и 3-ю 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 рН отбелочной ванны с помощью рН-метра или кислотно-щелочной многоцветной индикаторной бумаги.

Результата анализов и вычислений записываются в рапорт отбелки по нижеследующей форме (табл. 6).

Таблица 6. Рапорт отбелки

Время, мин	Температура, °С	рН раствора	Расход хлора на отбелку, % от задания	Примечание

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

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

$$Ц - Ц_6 = Ц_x;$$

$$\frac{Ц_x \cdot 100}{Ц}, \%$$

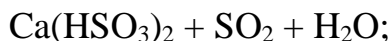
Расход хлора в % к небеленой целлюлозе вычисляется аналогично.

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

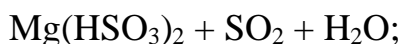
2.4. Общие сведения о сульфитных варочных растворах

При современных способах сульфитной варки применяются следующие варочные растворы:

1. При сульфитных варках, проводимых в кислой среде (pH 1,5 – 2,8):
водный раствор SO₂ и бисульфита кальция



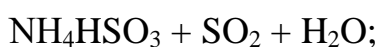
водный раствор SO₂ и бисульфита магния



водный раствор SO₂ и бисульфита натрия

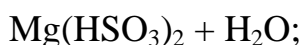


водный раствор SO₂ и бисульфита аммония

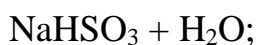


водный раствор SO₂ и смесь бисульфитов, например, кальция и натрия, магния и аммония, натрия и аммония.

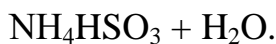
2. При бисульфитных варках в слабокислой среде (pH 3,5 – 5):
водный раствор бисульфита магния



водный раствор бисульфита натрия



водный раствор бисульфита аммония



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

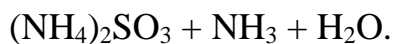
водный раствор сульфита натрия и кальцинированной соды:



водный раствор сульфита натрия, кальцинированной соды и сульфида натрия:

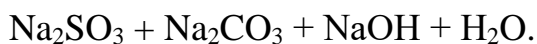


водный раствор сульфита аммония и аммиака



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

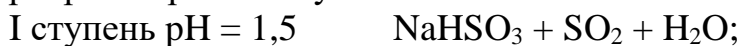
водный раствор сульфита натрия, кальцинированной соды и едкого натра



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:

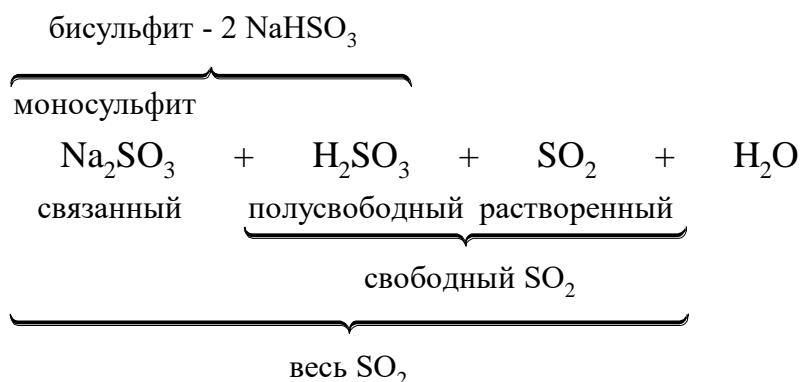


Сульфитный варочный раствор (сульфитная кислота) характеризуется содержанием всего (общего) SO_2 , связанного SO_2 или основания, свободного SO_2 и величиной pH.

Под связанным SO_2 понимают количество SO_2 , находящееся в моносульфите, 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 , $(\text{NH}_4)_2\text{O}$.

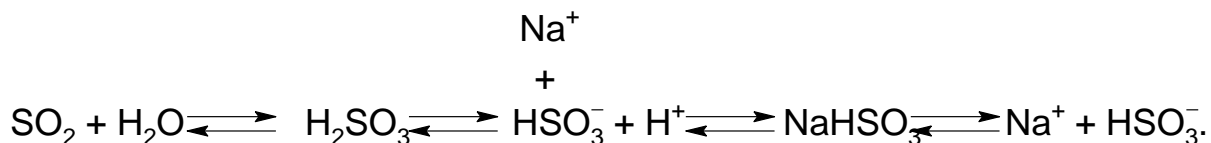
Состав сульфитной кислоты для ее характеристики по вышеуказанным представлениям можно представить в следующем виде (например, на натриевом основании):



Кислоту, полученную в кислотном отделе целлюлозного завода, называют сырой, в отличие от регенерационной, представляющей смесь сырой кислоты со сдвками, удаляемыми из котла в процессе варки. Сдвдки 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 SO₂, сернистая кислота и бисульфит [5]. 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 SO₂), 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 SO₂ в сырой кислоте обычно составляет 3,8 – 4,2 %, связанного SO₂ 1,0 – 1,5 %. Для пересчета концентрации SO₂ в г/л необходимо учитывать плотность раствора, величина которой для сырой кислоты в среднем составляет 1,03 – 1,04 г/см³.

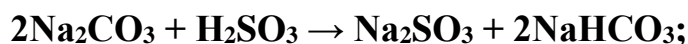
Состав регенерационной кислоты зависит от режима и условий поглощения SO₂ сырой кислотой в регенерационном отделе. Содержание всего SO₂ обычно составляет 7 – 11 %, связанного SO₂ — 0,9 – 1,3 %.

Варочная кислота обычно содержит всего SO₂ в пределах 5 – 8 %, связанного SO₂ 0,7 – 1,0 %. Величина pH раствора 1,5 – 2,0.

Процесс получения сырой кислоты состоит в поглощении сернистого газа водой и взаимодействии образовавшейся H₂SO₃ с известняком – башенный способ, или известковым молоком (Ca(OH)₂), магниезиальным молоком (Mg(OH)₂), раствором кальцинированной каустической соды (NaOH), соды (Na₂CO₃), раствором аммиака (NH₄OH) – 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:

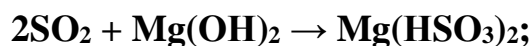
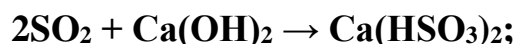
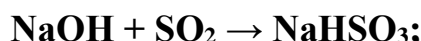




Суммарная реакция образования бисульфита натрия из кальцинированной соды:



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

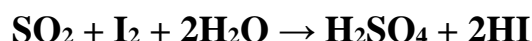
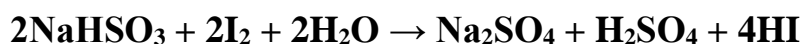


Методика анализ варочной кислоты для сульфитной варки

В варочной кислоте определяют содержание всего SO_2 , свободного SO_2 , связанного SO_2 (основания).

Определение всего SO_2 . Йодометрический метод анализа

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



В колбу емкостью 100 см^3 наливают 50 см^3 дистиллированной воды и 2 – 3 капли крахмала, сюда же вводят пипеткой 1 см^3 испытуемой кислоты и титруют раствором I_2 с концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$, приливая последний сначала быстро, а затем по каплям до тех пор, пока не появится устойчивая синяя окраска. 1 см^3 раствора I_2 с концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ соответствует $0,0032 \text{ г SO}_2$.

Содержание всего SO_2 рассчитывают по формуле:

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

где X – количество всего SO_2 ;

a_1 – количество см^3 раствора I_2 , пошедшего на титрование;

κ_1 – поправка к раствору йода с концентрацией $0,1$ моль/ дм^3 .

Определение связанного SO_2 . Сернокислотный метод

Метод основан на взаимодействии серной кислоты с бисульфитами по реакции: $2\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Количество связанного SO_2 определяется по количеству серной кислоты, вступившей в реакцию с бисульфитом.

Для определения связанного SO_2 в колбу или стакан объемом $250 - 300$ см^3 наливают 100 см^3 дистиллированной воды и точно (пипеткой) 10 см^3 раствора серной кислоты концентрацией $0,1$ моль/ дм^3 . Содержимое колбы нагревают до кипения (в течение $2 - 4$ мин), после чего в колбу вносят пипеткой 1 см^3 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 SO_2 и SO_2 , 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/ дм^3 до перехода цвета раствора от розового до желтого. 1 см^3 раствора H_2SO_4 с концентрацией $0,1$ моль/ дм^3 соответствует $0,0032$ г связанного SO_2 .

Расчет содержания связанного SO_2 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 SO_2 , г/ дм^3 ;

a – количество раствора H_2SO_4 , прилитого к пробе, см^3 ;

κ_1 – поправка к раствору H_2SO_4 концентрацией $0,1$ моль/ дм^3 ;

v – количество раствора NaOH , пошедшего на титрование избытка H_2SO_4 , см^3 ;

κ_2 – поправка к раствору NaOH концентрацией $0,1$ моль/ дм^3 .

Библиографический список

1. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. - М.: Лесная промышленность, 1990. Т. 2.
2. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов- СПб.; Изд-во Лана, 2010.
3. Технология целлюлозы. Варка и отбелка целлюлозы: методические указания к лабораторным работам /Р.Е. Смирнов, Ю.С.Иванов. - СПб.: СПбГТУРП, 2006.
4. Иванов Ю.С. Производство сульфатной целлюлозы. Часть 1. Учебное пособие. – СПб.: СПбГТУРП, 2010.
5. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. - М.: Лесная промышленность, 1976. Т. 1.
6. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. - М.: Экология, 1994. Т. 3.
7. Смирнов Р.Е. Производство сульфитных волокнистых полуфабрикатов. Учебное пособие. – СПб.:СПбГТУРП, 2010.
8. Пен Р.З. Технология целлюлозы. Красноярск: Сиб, 2006.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы.– СПб.: Политехника. Т.1. Часть 2; 2003.

Юрий Сергеевич Иванов
Нина Константиновна Удовенко
Уварова Дарья Юрьевна
Терентьева Эльвира Петровна

Технология ЦБП

Методические указания

Редактор и корректор В. А. Басова
Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2020 г., поз. 44

Подп. к печати 20.05.2020. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.
Печать офсетная. Объём 3,0 уч.-изд. л.; 3,0 усл.-печ. л. Тираж 50 экз.
Изд. №44. Цена «С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,
Санкт - Петербург, ул. Ивана Черных, 4.