

WPLYW OZONOWANIA ŚCIERU ŚWIERKOWEGO NA JEGO WŁAŚCIWOŚCI

Ryszard Szopiński, Anna M. Płonka, Jan Rutkowski

Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych Politechniki Łódzkiej

Omówiono laboratoryjne wyniki badań wpływu ozonowania ścieru świerkowego na niektóre jego właściwości oraz mechanizm zmian białości towarzyszący usuwaniu ze ścieru ligniny.

WPROWADZENIE

Ozon – wysoce aktywny utleniacz, zastosowany w odniesieniu do mas celulozowych powoduje efektywną ich delignifikację, umożliwiając uzyskiwanie w wielostopniowym procesie bielenia, z użyciem w końcowych stopniach konwencjonalnych środków bielących, wybielonego do wysokiego poziomu białości półproduktu o dobrej charakterystyce użytkowej, przy radykalnie obniżonym ładunku zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych z celulozowni [4, 5].

Mniej jednoznaczne pod względem efektów technologicznych okazały się dotychczasowe badania nad wpływem ozonu na właściwości mas mechanicznych – w tym ścieru konwencjonalnego. Opublikowane prace, mimo istniejących różnic w stwierdzeniach i wnioskach, przemawiają za następującymi ogólnymi tendencjami w zakresie wpływu ozonu na wskaźniki jakości ścieru świerkowego [6 - 8]:

- poprawa wskaźników wytrzymałościowych,
- pogorszenie wskaźników optycznych, w tym białości oraz współczynnika rozproszenia światła.

Celem prezentowanej pracy badawczej było zweryfikowanie i jednocześnie rozwiniecie zagranicznych badań nad wpływem ozonu na właściwości ścieru świerkowego, w zmienianych warunkach procesu.

ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto ścier świerkowy wyprodukowany w Zakładach Celulozy i Papieru we Włocławku.

Ozonowanie ścieru prowadzono przy stężeniu włókna 35%, w temperaturze 25°C, zmienianymi w przedziale 1 - 3% (w stosunku do włókna) ilościami ozonu, przy początkowym pH środowiska 7 i 2 oraz w czasie 10 i 30 minut.

Eksperymenty ozonowania wykonywano w szklanym reaktorze w postaci ustawionej pochyło okrągłodennej kolby o pojemności 2 dm³, wprawianej w powolny ruch obrotowy. Do rozdrobnionej w laboratoryjnym młynie tarczowym typu Bauer, przy odstępach tarcz 0,3 mm, próbki ścieru odpowiadającej 40 g suchego półproduktu, umieszczonej w reaktorze, doprowadzano wytworzony w generatorze firmy Trailgaz – ozon w ilościach odpowiadających założeniom eksperymentów. Po zakończeniu ozonowania ścier przemycano w standardowych warunkach na lejku ze szklanym dnem porowatym – wodą destylowaną.

Oznaczano wydajność procesu, smarność i odwadniałość ścieru, jego potencjał elektrokinetyczny, stopień hydratacji (wskaźnik WRV), wytrzymałość w stanie mokrym, a po wysuszeniu próbek – zawartość ligniny nierozpuszczalnej i rozpuszczalnej w kwasach [2], zawartość substancji ekstrakcyjnych (ekstrakt acetonowy), właściwości optyczne oraz wskaźniki wytrzymałościowe (samozerwalność, przepuklenie, przedarcie) arkusików uformowanych w aparacie Rapid-Koethen. Wszystkie typowe oznaczenia wykonywano zgodnie z przyjętymi w kraju metodami analitycznymi [1].

Badaniami analitycznymi objęto także zmiany układów chromoforowych ścieru z zastosowaniem spektrofotometrii w ultrafiolecie i świetle widzialnym. Sposób przygotowania próbek do tych badań oraz technikę pomiarów spektrofotometrycznych zachowano identyczne, jak w przypadku badań układów chromoforowych w masie celulozowej traktowanej ozonem, opisanych w odrębnej publikacji [3].

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Właściwe eksperymenty poprzedzono badaniami wpływu mycia ścieru w standardowych warunkach oraz wpływu zakwaszania jego próbek do pH 2, na wydajność i właściwości użytkowe półproduktu. Stwierdzono, że mycie powoduje straty wydajności wynoszące 1,3%, spadek smarności o 4°SR, polepszenie odwadniałość o 80 sekund, niewielki wzrost białości, a także obniżenie współczynnika rozproszenia światła.

Zakwaszanie ścieru do pH 2 wywierało wpływ na smarność, odwadniałość, stopień spęcznienia włókien (WRV), białość po starzeniu, współczynnik rozproszenia światła oraz samozerwalność.

Właściwości ścieru przed ozonowaniem i po ozonowaniu zestawiono w tabelach 1 - 4.

Analiza danych tabel 1 i 2 pozwala stwierdzić, że ozonowanie ścieru świerkowego powoduje zmiany wielu jego istotnych właściwości w stopniu zależnym od warunków procesu. Wydajność procesu oraz zawartość ligniny w ścierze zależą przede wszystkim od ilości użytego ozonu, w mniejszym stopniu od czasu reakcji i pH środowiska. Dla obu zakresów pH spadek wydajności ścieru wynosi 1 - 3% i odpowiada w przybliżeniu spadkowi zawartości w nim ligniny celulozowej. Obserwuje się przy tym wzrost zawartości ligniny rozpuszczalnej w kwasach o około 1%.

Tabela 1

Podstawowe wskaźniki procesu oraz właściwości ścieru świerkowego traktowanego ozonem w zmienianych warunkach przy początkowym pH 7
Essential indices of the process and properties of groundwood treated with ozone at initial pH 7

Symbol próby Sample index	Ilość ozonu w stos. do włókna Charge of ozone	Czas procesu Time	Wydajność Yield	Zawartość ligniny Lignin content		Białość Bright ness	Nieprze- źroczystość Opacity	Współczyn- nik rozpro- szenia światła Scattering coefficient
				nierozpusz. w kwasie acid insoluble	rozpusz. w kwasie acid soluble			
-	%	min	%	%	%	%	%	cm ² /g
SW1	-	-	98,7	29,0	0,6	60,9	99,2	773
S1	1	10	98,9	27,8	1,2	60,7	98,9	769
S3		30	98,4	27,9	1,4	60,3	99,5	772
S4	2	10	98,6	26,4	1,0	60,7	99,2	722
S6	1	30	97,9	26,4	1,6	60,5	98,9	694
S7	3	10	97,0	25,9	1,2	60,1	98,7	666
S9		30	96,4	25,2	1,7	60,0	99,0	679

SW1 - ścier wyjściowy przemyty wodą

SW1 - original groundwood washed with water

Stałe warunki procesu: stężenie włókna 35%, temperatura 25°C, pH początkowe 7

Tabela 2

Podstawowe wskaźniki procesu oraz właściwości ścieru świerkowego traktowanego ozonem w zmienianych warunkach przy początkowym pH 2
Essential indices of the process and properties of groundwood treated with ozone at the initial pH

Symbol próby Sample index	Ilość ozonu w stos. do włókna Charge of ozone	Czas procesu Time	Wydajność Yield	Zawartość ligniny Lignin content		Białość Bright ness	Nieprze- źroczystość Opacity	Współczyn- nik rozpro- szenia światła Scattering coefficient
				nierozp. w kwasie acid insoluble	rozpu- szczal. w kwasie acid soluble			
-	%	min	%	%	%	%	%	cm ² /g
SW2	-	-	98,7	28,2	0,6	60,6	99,8	739
S10	1	10	98,8	28,2	1,1	59,3	99,8	739
S12		30	98,2	26,7	1,5	59,0	99,7	723
S13	2	10	97,5	26,6	1,1	58,8	99,5	694
S15		30	96,2	25,9	1,5	58,5	99,7	690
S16	3	10	96,9	25,1	1,1	58,6	99,7	704
S18		30	95,8	24,3	1,5	58,1	99,3	702

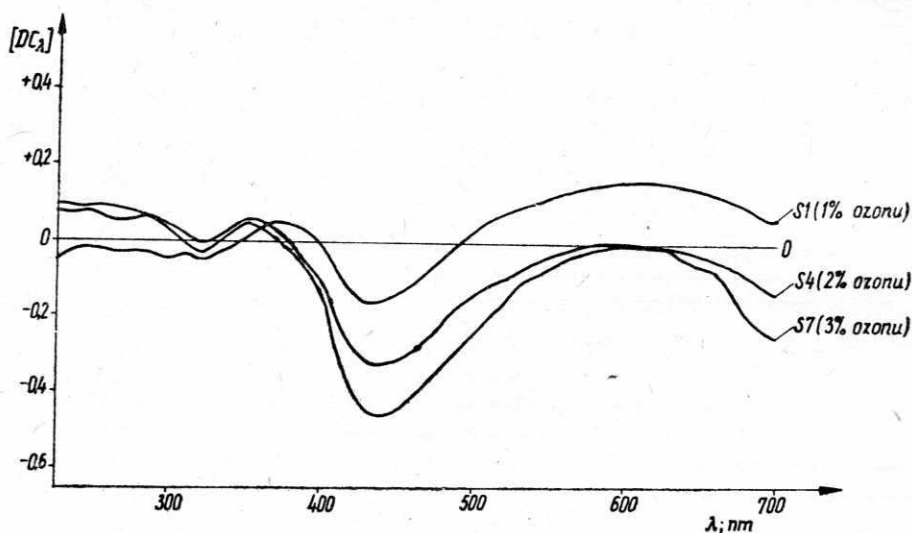
SW2 - ścier wyjściowy zakwaszony do pH 2, a następnie przemyty wodą

SW2 - original groundwood acidified to pH 2, followed by washing with water

Stałe warunki procesu: stężenie włókna 35%, temperatura 25°C, pH początkowe 2

Zmiany chemiczne zachodzące w ścierze poddanym ozonowaniu powodują jego „ciemnienie”. Wielkość spadku wskaźnika białości ścieru zależy przede wszystkim od ilości utleniacza i czasu procesu; stosunkowo niewielkie obniżenie białości (o około 0,6 jednostki) występuje przy początkowym pH reakcji równym 7, krótkim czasie i najmniejszej ilości użytego ozonu.

Zastosowanie spektroskopii refleksyjnej w nadfiolecie i świetle widzialnym pozwoliło stwierdzić, że proces zmian barwy ścieru świerkowego traktowanego ozonem, prawdopodobnie ze względu na dużą zawartość ligniny, jest bardziej złożony i przebiega inaczej niż w przypadku masy celulozowej [3]. Analizując wpływ ozonowania ścieru na zmiany jego barwy w zakresie nadfioletu, można wyodrębnić dwa charakterystyczne obszary: jeden przy długości fali światła 300 - 320 nm, drugi – między 350 - 375 nm. Ozonowanie przy pH 7, przez 10 minut, powoduje niewielki wzrost liczby jego odbarwienia przy długości fali 300 - 320 nm (rys. 1). Przedłuże-

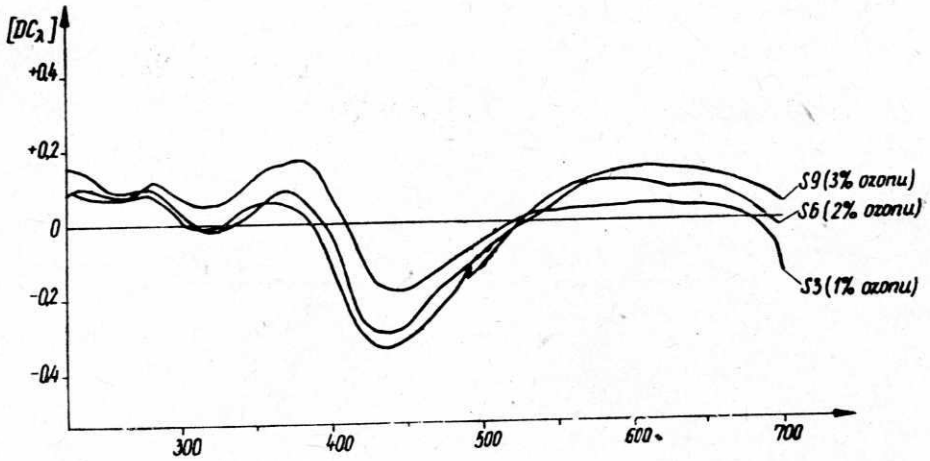


Rys. 1. Względna liczba odbarwienia ścieru świerkowego traktowanego 1, 2 i 3% ozonu przy pH 7, w czasie 10 minut, w funkcji długości fali światła

Fig. 1. Relative decoloration number of groundwood from spruce treated during 10 minutes with 1 - 3% of ozone, at pH 7 v. s the wavelength of the light

nie do 30 minut czasu procesu tylko w przypadku dozowania 1% ozonu spowodowało wzrost względnej liczby odbarwienia; dla 3% ozonu liczba ta jest równa zero (rys. 2). Przy początkowym pH środowiska reakcji obniżonym do 2 tendencje zmian w układach chromoforowych są podobne do opisanych powyżej, z tą różnicą, iż mimo przedłużonego do 30 minut czasu procesu – dla 3% dozowanego ozonu nadal występuje niewielkie jego „zabarwienie” w obszarze długości fali światła 300 - 320 nm (rys. 3, 4). Należy wnioskować, że w wyniku wtórnych reakcji utlenionej ozonem ligniny tworzą się w większych ilościach nowe grupy chromoforowe, absorbujące światło o długości fali 300 - 320 nm. 30-minutowy czas procesu jest w tym przypadku za krótki na to, aby ozon zniszczył, jak to miało miejsce w środowisku obojętnym, powstające wtórne układy chromoforowe.

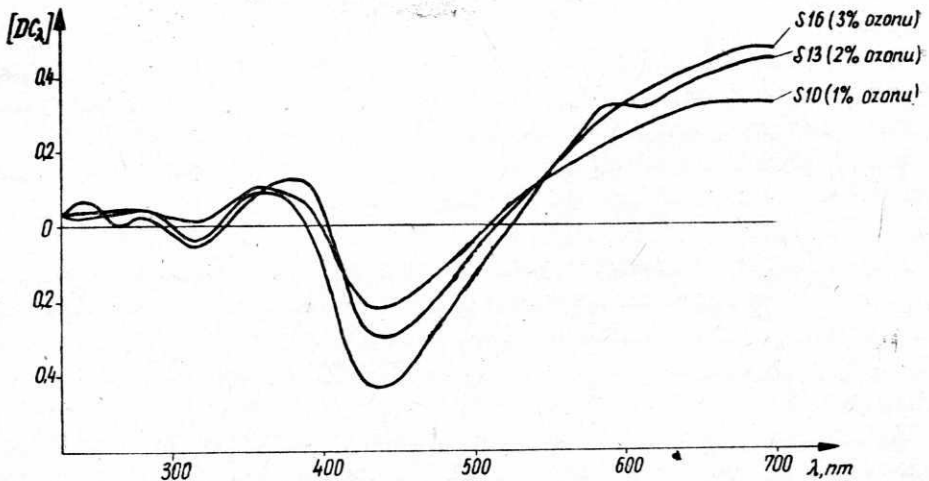
Niezależnie od stosowanych w badaniach warunków procesu, ozonowanie ścieru świerkowego przyczynia się do usunięcia od 4 do 16% chromoforów z obszaru 350 - 370 nm.



Rys. 2. Względna liczba odbarwienia ścieru świerkowego traktowanego 1, 2 i 3% ozonu przy pH 7, w czasie 30 minut w funkcji długości fali światła

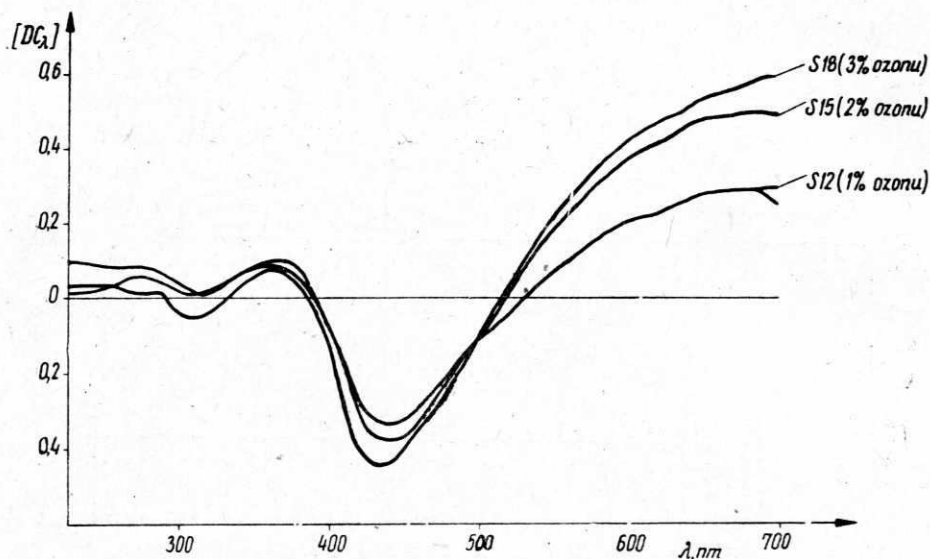
Fig. 2. Relative decoloration number of groundwood from spruce treated during 30 minutes with 1 - 3% of ozone at pH 7 v. s the wavelength of the light

Z technologicznego punktu widzenia najbardziej interesujący jest układ chromoforów w zakresie długości fali światła 400 - 700 nm, a szczególnie 457 nm, przy której oznacza się wskaźnik białości. Silna absorpcja światła niebieskiego i niebieskozielonego przez układ chromoforów ozonowanego ścieru powoduje, że uzyskuje on zabarwienie żółtopomarańczowe. W zależności od warunków procesu ozonowany



Rys. 3. Względna liczba odbarwienia ścieru świerkowego traktowanego 1, 2 i 3% ozonu przy pH 2, w czasie 10 minut w funkcji długości fali światła

Fig. 3. Relative decoloration number of groundwood from spruce treated during 10 minutes with 1 - 3% of ozone at pH 2 v. s the wavelength of the light



Rys. 4. Względna liczba odbarwienia ścieru świerkowego traktowanego 1, 2 i 3% ozonu przy pH 2, w czasie 30 minut w funkcji długości fali światła

Fig. 4. Relative decoloration number of groundwood from spruce treated during 30 minutes with 1 - 3% of ozone at pH 2 v. s the wavelength of the light

ścier zyskuje zwiększoną o 15 - 45% w porównaniu z wyjściowym półproduktem, liczba grup chromoforowych absorbujących światło niebieskie i niebieskozielone; przedłużenie czasu procesu z 10 do 30 minut w bardzo niewielkim stopniu wpływa na zawartość grup chromoforowych absorbujących światło w omawianym obszarze widma.

W przedziale długości fali światła 500 - 700 nm ozonowanie powoduje „odbarwienie” ścieru świerkowego, przy czym przebieg zmian względnych liczb odbarwienia zależy głównie od pH środowiska reakcji (rys. 1 - 4).

W niniejszych badaniach nie znalazły potwierdzenia dane literaturowe [6] o ujemnym wpływie traktowania ścieru świerkowego ozonem na jego nieprzeźroczystość (tab. 1 i 2).

Nie stwierdzono jednoznacznego kierunkowo wpływu warunków ozonowania ścieru na jego współczynnik rozproszenia światła — ozonowanie bądź nie miało wpływu na omawiany wskaźnik, bądź też powodowało jego spadek maksymalnie o 7 - 14%, przy początkowym pH równym 7 i o 5 - 7%, w przypadku początkowego pH równego 2 (tab. 1 i 2).

Traktowanie ścieru świerkowego ozonem powoduje obniżenie stopnia hydratacji włókien (WRV); w przypadku dozowania 3% ozonu, w ciągu 30 minut i przy pH równym 2 wynosi ono około 20%, a przy pH 7 — około 90%, w porównaniu z wyjściowym ściernem. Spadkowi stopnia hydratacji włókien ozonowanego ścieru, oprócz zmian jego smarności, towarzyszy polepszenie odwadnialności, wynoszące 11 - 34% dla początkowego pH równego 7 i 8 - 23% przy pH 2 (tab. 3 i 4).

Tabela 3

Smarność, odwadnialność, potencjał zeta, stopień hydratacji i właściwości wytrzymałościowe ścieru ozonowanego przy początkowym pH 7
 Freeness, drainage time, zeta potential, WRV and strength properties of groundwood treated with ozone at the initial pH 7

Symbol próby Sample index	Smarność Freeness	Owadnialność Drainage time	Potencjał Zeta Zeta potential	WRV	Wytrzymałość na mokro Wet strength	Właściwości wytrzymałościowe Strength properties		
						samozerwalność breaking length	przepuklenie burst factor	przedarcie tear factor
-	°SR	s	mV	%	m	m	$\frac{\text{mPam}^2}{\text{g}}$	$\frac{\text{mN m}^2}{\text{g}}$
SW1	72	440	-21	180	6	3200	2,0	4,4
S1	69	390	-13	149	9	3200	2,1	4,2
S3	72	380	-11	148	9	3400	2,1	4,5
S4	72	330	-14	145	9	3200	2,0	4,1
S6	74	340	-12	143	11	3900	2,0	4,3
S7	74	320	-14	147	8	3300	2,1	4,2
S9	77	290	-11	141	10	4000	2,0	4,7

SW1 - ścier wyjściowy przemyty wodą
 SW1 - original groundwood washed with water
 Warunki procesu ozonowania podano w tabeli 1.

Tabela 4

Smarność, odwadnialność, potencjał zeta, stopień hydratacji i właściwości wytrzymałościowe ścieru ozonowanego przy początkowym pH 2
 Freeness, drainage time, zeta potential, WRV and strength properties of groundwood treated with ozone at the initial pH 2

Symbol próby Sample index	Smarność Freeness	Owadnialność Drainage time	Potencjał zeta Zeta potential	WRV	Wytrzymałość na mokro Wet strength	Właściwości wytrzymałościowe Strength properties		
						samozerwalność breaking length	przepuklenie burst factor	przedarcie tear factor
-	°SR	s	mV	%	m	m	$\frac{\text{mPam}^2}{\text{g}}$	$\frac{\text{mN m}^2}{\text{g}}$
SW2	68	380	-19	138	8	2900	1,5	4,5
S10	65	350	-19	135	10	3200	1,9	4,3
S12	69	310	-17	130	9	3600	2,0	4,7
S13	65	320	-19	136	11	3300	2,0	4,0
S15	70	300	-17	131	10	3700	2,0	4,2
S16	69	380	-19	135	11	3300	2,1	4,3
S18	73	320	-17	125	11	3800	2,6	4,8

SW2 - ścier wyjściowy zakwaszony do pH 2, a następnie przemyty wodą
 SW2 - original groundwood acidified to pH 2, followed by washing with water
 Warunki procesu ozonowania podano w tabeli 2

Delignifikujące działanie ozonu, przyczyniające się do polepszenia elastyczności włókien (a tym samym poprawy ich zdolności do spłśniania się) i obniżenia ich ujemnego potencjału elektrokinetycznego, powoduje znaczne polepszenie wytrzymałości ścieru świerkowego w stanie mokrym. Wskaźnik ten wzrasta, niezależnie

od ilości dozowanego utleniacza i czasu procesu, o około 60% – przy początkowym pH środowiska równym 7 i o około 30% – przy początkowym pH równym 2. Wzrost wskaźnika wytrzymałości na mokro oraz obniżenie ujemnego potencjału elektrokinetycznego włókien ozonowanego ścieru znajdują odbicie w polepszeniu samozerwalności uformowanych z niego arkusików. Przy 3% dozowanego ozonu, czasie reakcji 30 minut i początkowym pH równym 7, samozerwalność ścieru wzrosła o około 25%, przy pH równym 2 – o 30%. W wykonanych badaniach nie stwierdzono jednoznacznego wpływu warunków procesu ozonowania ścieru świerkowego na wskaźniki przepuklenia i przedarcia.

STWIERDZENIA I WNIOSKI

1. Traktowanie ścieru świerkowego niewielkimi ilościami ozonu (1 - 3%) powoduje jego delignifikację. Towarzyszy temu spadkowa tendencja wskaźnika białości ścieru w granicach 1 - 2%. Silne kwaśne środowisko reakcji (pH 2), ilość dozowanego ozonu równa 3% oraz dłuższy czas procesu (30 minut) sprzyjają zarówno delignifikacji, jak też „ciemnieniu” ścieru. Ozonowany ścier zawiera zwiększoną, w porównaniu z wyjściowym półproduktem, liczbę grup chromoforowych absorbujących światło niebieskie i niebieskozielone, na skutek czego uzyskuje on barwę uzupełniającą żółto-pomarańczową.

2. Nie znalazły potwierdzenia dane literaturowe o ujemnym wpływie traktowania ścieru ozonem na jego nieprzeźroczystość.

3. Obniżony w wyniku traktowania ozonem stopień spęcznienia włókien ścieru świerkowego znalazł odbicie w zmianach jego smarności oraz polepszeniu odwadnialności.

4. Zwiększona w wyniku delignifikującego działania ozonu elastyczność włókien oraz obniżony ich ujemny potencjał elektrokinetyczny powodują znaczny wzrost (30 - 60%) wytrzymałości ścieru w stanie mokrym. Może to być wykorzystane dla zwiększenia wydajności maszyn papierniczych wytwarzających, np. papier gazetowy, bądź zwiększenia udziału ścieru w składzie recepturowym produkowanego papieru.

5. W wyniku traktowania ścieru 1 - 3% ozonu następuje znaczna poprawa jego samozerwalności, sięgająca 30%. Wyniki badań nie pozwalają natomiast na ustalenie jednoznacznego wpływu warunków procesu ozonowania ścieru świerkowego na wskaźniki przepuklenia i przedarcia.

6. Mając na względzie obniżenie do minimum tendencji spadkowej białości ozonowanego ścieru przy możliwie dużej poprawie wytrzymałości półproduktu, za optymalne dla ścieru świerkowego warunki ozonowania należy przyjąć: pH początkowe 7, ilość ozonu do 2% w stosunku do włókna oraz czas 30 minut.

LITERATURA

1. Modrzejewski K., Olszewski J., Rutkowski J.: Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym. Łódź 1985.
2. Płonka A. M., Surewicz W., Wandelt P.: Die Bestimmung des gesamtligningehalts in Faserstoffen. Zellstoff u. Papier 1974 t. 23 nr 11, s. 327 - 332.
3. Płonka A. M., Rutkowski J., Szopiński R.: Spektrofotometryczne badania (UV, VIS) chromoforów „in situ” w masie celulozowej siarczanowej bielonej ozonem. Folia Forestalia Polonica — w druku.
4. Rutkowski J., Szopiński R.: Investigations on Bleaching of Sulfate Pine Pulp with Ozone. Cellulose Chem. Technol. 1984 t. 18 nr 3 s. 323 - 333.
5. Rutkowski J., Szopiński R.: Delignifikacja i bielenie masy celulozowej siarczynowej z zastosowaniem ozonu. Prz. papiern. 1984 t. 40 nr 1 s. 8 - 11.
6. Soteland N.: The Effect of Ozone on Some Properties of Groundwood of Four Species. Norsk Skogind. 1971 t. 25 nr 3 s. 61 - 66.
7. Soteland N.: The Effect of Ozone on Mechanical Pulps. Pulp Pap. Mag. Can. 1977 t. 78 nr 7 s. T157 - T160.
8. Soteland N., Lovas V.: The Effect of Ozone on Mechanical Pulps. Norsk Skogind 1974 t. 28 nr 6 s. 165 - 169.

ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ НА ЕЁ СВОЙСТВА

Резюме

Исследовано влияние факторов озонирования древесной массы: количества O_3 , pH и времени процесса на его ход и показатели. Установлено, что в результате озонирования с употреблением 1 - 3% O_3 по отношению к древесной массе следует увеличение механической прочности древесной массы, во влажном состоянии, достигающее уровня 60% и повышение показателя разрывной длины на свыше 30%.

Констатируется, что устранение лигнина сопровождается тенденцией понижения белизны древесной массы в степени зависимой прежде всего от pH среды процесса.

Используя метод рефлексной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, показано механизм изменений цвета древесной массы вследствие её озонирования.

Оптимальными признаны следующие условия озонирования еловой древесной массы: начальное pH 7, количество озона до 2%, время процесса 30 мин.

THE EFFECT OF OZONE TREATMENT ON SOME PROPERTIES OF GROUNDWOOD FROM SPRUCE

Summary

The effect of ozone treatment parameters (charge of ozone, initial pH, time) of groundwood from spruce on the development of the process and properties of pulp was investigated. The increase of wet strength as high as 60% and over 30% of breaking length was stated when the groundwood was treated with 1 - 3% of ozone.

The removal of lignin from groundwood treated with ozone was accompanied by the decrease in brightness which mainly depended on the initial pH of reaction.

The mechanism of brightness changes occurring in groundwood during ozonization was investigated using IR and visible spectroscopic method, ART-technique.

The optimum parameters of ozone treatment of groundwood from spruce were found as followed: charge of ozone – to 2%, initial pH 7, time – 30 minutes.

Adres autorów

dr inż. Ryszard Szopiński

dr inż. Anna M. Pionka

prof. dr hab. Jan Rutkowski

Politechnika Łódzka

Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych

ul. F. Żwirki 36, 90-924 Łódź