

BIELENIE MAS CELULOZOWYCH SIARCZANOWYCH BEZCHLOROWYMI ŚRODKAMI TIENOWYMI*

Jan Rutkowski, Katarzyna Perlińska-Sipa

Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych
Politechnika Łódzka

Zbadano wpływ podstawowych parametrów tlenowej oraz ozonowej delignifikacji typowych mas celulozowych siarczanowych sosnowej (l.kappa 29) i liściastej (l.kappa 18) na technologiczne efekty procesów. Przeprowadzono wielostopniowe bielenie tych mas według różnych krótkoczasowych schematów z zastosowaniem w pełni bezchlorowych reagentów: tlenu, ozonu i nadtlenu wodoru.

Słowa kluczowe: masa celulozowa siarczanowa, bielenie bezchlorowe (TCF), delignifikacja tlenowa i ozonowa, bielenie nadtlakiem wodoru

WSTĘP

Podstawowy współczesny nurt rozwojowy technologii bielenia mas celulozowych koncentruje się na metodach przyjaznych wobec środowiska, ograniczających bądź całkowicie eliminujących emisję wysoce toksycznych związków chloroorganicznych: chlorofenoli i chlorodioksyn (Gilman 1989, Berry 1991, Lachenal i in. 1992, Luthé i in. 1992). Nowe metody polegają na zastąpieniu tradycyjnych środków delignifikująco-bielących: chloru elementarnego i podchlorynu ekologicznie mniej szkodliwym dwutlenkiem chloru, a także – w coraz większym zakresie – w pełni bezchlorowymi środkami tlenowymi: tlenem, ozonem, nadtlakiem wodoru (Idner 1988, Liebergott i in. 1992, Andtabacka i Tibbling 1994).

Technologiczne metody wielostopniowego bielenia z zastosowaniem, obok bezchlorowych środków bielących, także dwutlenku chloru (ECF = elemental chlorine free), jak również metody posługujące się wyłącznie czysto tlenowymi, całkowicie

* Pracę wykonano w ramach projektu badawczego finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

bezhlorowymi środkami tlenowymi (TCF = totally chlorine free) są przedmiotem prac badawczych, które torują drogę przemysłowym wdrożeniom. Największe perspektywiczne nadzieje należy wiązać z technologią posługującą się wyłącznie czysto tlenowymi środkami delignifikująco-bielącymi, ponieważ zapewniają one nie tylko pełną eliminację zawartości w ściekach pobielarnianych toksycznych związków chłoroorganicznych i wynikającego z tej zawartości ładunku AOX (adsorbable organic halogens), lecz także przybliżają wizję bielarni bezściekowej. W celulozowni siarczanowej wolne od związków chloru ścieki po poszczególnych stopniach bielenia mogą być zawrócone do obiegu regeneracji chemikaliów, z wykorzystaniem związków sodu.

Dla otrzymania wybielonych mas celulozowych o wymaganej białości i odpowiednich wskaźnikach wytrzymałościowych, konieczne są określone optymalne warunki w poszczególnych stopniach delignifikacji i bielenia z użyciem wymienionych bezchlorowych chemikaliów.

Opracowanie ekologicznie racjonalnych, technologicznie efektywnych, wielostopniowych procesów bielenia mas celulozowych czysto tlenowymi środkami przyjęto jako cel badań omówionych w prezentowanej publikacji.

METODYKA

Do badań użyto dwie otrzymane w celulozowniach siarczanowych, typowe dla konwencjonalnych warunków roztwarzania, masy celulozowe: sosnową o liczbie kappa 29 i liściastą o liczbie kappa 18 (tabela 1).

Masy celulozowe poddano w odrębnych doświadczeniach działaniu tlenu oraz ozonu, zmierzając do optymalizacji technologicznych warunków obu procesów (przy zastosowanym krótkim czasie reakcji). Następnie – uwzględniając ustalone w pierwszej części badań optymalne warunki – przeprowadzano wielostopniowe bielenie z włączeniem w określonych stopniach nadtlenu wodoru jako środka bielącego.

Po każdym stopniu bielenia masy celulozowe poddawano myciu wodą destylowaną do zaniku reakcji filtratu na zawartość chemikaliów użytych w bieleniu.

Delignifikacja tlenem. Doświadczenia przeprowadzono z użyciem elektrycznie ogrzewanego obrotowego autoklawu o objętości 5 dm³. Jako stałe warunki procesu przyjęto: stężenie zawiesiny masy celulozowej 10%, ciśnienie tlenu 0,3 MPa, ilość dodanego stabilizatora w postaci siarczanu magnezu 0,5%, czas podgrzewania do temperatury maksymalnej 30 min, czas utrzymywania temperatury maksymalnej 30 min.

Badano wpływ na efekty procesu następujących parametrów: ilość NaOH 1,8-2,5%, ilość H₂O₂ 0-0,8%, temperatura maksymalna 90-105°C.

Celowość włączenia do doświadczeń badania wpływu dodatku nadtlenu wodoru na rezultaty delignifikacji tlenowej wynikała z Parthasarathy'ego i in. 1990. Punktem wyjścia przy przyjęciu przedziału zmiennych parametrów procesu alkalicznej delignifikacji przyjęto prace Idnera 1988, 1989 oraz Tencha i Harpera 1987.

Tabela 1

Table 1

Charakterystyka niebielonych mas celulozowych

Characteristic of unbleached pulps

Właściwość Property	Rodzaj masy / Kind of pulp	
	Siarczanowa sosnowa Kraft pine	Siarczanowa liściasta Kraft hardwood
Liczba kappa – Kappa number	29	18
Lepkość – Viscosity (dm ³ /kg)	980	1050
Średnia długość włókien (mm) Fibres middle length	2,49	1,05
Udział włókien – Share of fibres (%)		
o długości ≤ 0,82 mm with length ≤ 0,41 mm	52,3	29,7
≥ 1,64 mm ≥ 0,82 mm	25,5	50,6
Białość – Brightness (%)	34	42
Wskaźniki wytrzymałościowe przy 50°SR Strength properties at 50°SR		
Samozerwalność - Breaking length (m)	10 380	10 570
Wskaźnik przedarcia – Tear index (mN x m ² /g)	9,6	8,5

Badaniom poddano także wpływ dodatku (0,2-0,5%) określonych związków aminowych.

Delignifikacja ozonem. W badaniach użyto laboratoryjny generator ozonu francuskiej firmy Trailgaz typu Labo 76 o maksymalnej wydajności 8 g O₃ na godzinę; zestaw aparaturowy poza generatorem ozonu i reaktorem, obejmował 2 połączone szeregowo płuczki, zawierające roztwór jodku potasowego, służące do skalowania wydajności generatora ozonu w określonym czasie, w zależności od ilości zasilającego generator powietrza (podawanego przez kompresor) oraz napięcia prądu elektrycznego. Ozon wytwarzany przez generator utleniał jodek potasu do jodu, który był następnie oznaczany miareczkowo i przeliczany na równoważną ilość ozonu; w ten sam sposób oznaczano nadmiar nieprzereagowanego ozonu w procesie ozonowania mas celulozowych.

Efekty ozonowania masy celulozowej określano posługując się dwoma różnymi typami rektorów. Pierwszy z nich to skonstruowany w Instytucie Papiernictwa i Maszyn Papierniczych PŁ cylindryczny pojemnik (o pojemności 2 dm³) ze stali kwasood-

pornej wyposażony w wymienne mieszadła (1000-1500 obr/min). Drugi typ reaktora to okrągłodenna kolba o pojemności 2 dm³ stanowiąca część zestawu szklanego, wprawiana w powolny ruch obrotowy (2 obr/min).

Pierwszy z reaktorów umożliwiał ustalenie efektów ozonowania w temperaturze pokojowej i podwyższonej (60-80°C), drugi - w temperaturze pokojowej a także - obniżonej do poziomu <10°C.

Przygotowane do ozonowania próby masy celulozowej doprowadzone do założonego ich stężenia w środowisku wodnym i pH środowiska (2,5), przenoszono do reaktora, włączano generator ozonu i przepuszczano mieszaninę ozonu z powietrzem przez reaktor. Po zakończeniu ozonowania, masę celulozową wydobytą z reaktora przemycano wodą destylowaną, a pobrany roztwór z płuczek, po określeniu jego ilości, zakwaszano 1n kwasem siarkowym i miareczkowano 0,1 n tiosiarczanem sodu w obecności skrobi, co pozwalało na obliczenie zużycia ozonu, według monografii Horvatha i in. 1985.

Przemytą po ozonowaniu masę celulozową poddawano ekstrakcji alkalicznej w stałych warunkach: stężenie włókna 10%, temperatura 60°C, czas 60 min. Alkaliczację przeprowadzano z użyciem woreczków z folii polietylenowej, umieszczonych w termostacie o założonej temperaturze; zawartość woreczków okresowo mieszano przez wygniatanie.

Badano wpływ następujących zmiennych procesu ozonowania: ilość dozowanego ozonu, stężenie masy, temperatura i czas reakcji.

Wielostopniowe bielenie z udziałem tlenu, ozonu i nadtlenu wodoru. Masy celulozowe poddane delignifikacji tlenowej (z udziałem nadtlenu wodoru), bądź ozonowaniu w uprzednio ustalonych optymalnych warunkach, użyte były w wielostopniowym procesie bielenia, obejmującym, poza wymienionymi stopniami delignifikującymi, także bielenie końcowe w stopniach z użyciem w środowisku alkalicznym bądź samego nadtlenu wodoru, bądź mieszaniny utleniaczy: tlenu i nadtlenu wodoru.

Celem tych doświadczeń było ustalenie takich schematów i warunków bielenia, które zapewniałyby otrzymanie całkowicie wybielonych mas celulozowych o końcowej białości >84%, przy odpowiedniej wydajności i wymaganych wskaźnikach wytrzymałościowych. Zakładany był całkowity czas bielenia nie przekraczający 180 min.

Zastosowano schematy:

- w przypadku masy celulozowej sosnowej (OP)ZPZP oraz (OP)Z(OP)Z(OP)
- w przypadku masy celulozowej liściastej (OP)ZQP oraz (OP)Z(OP)(OP).

Znaczenie symboli: (OP) bielenie tlenem z udziałem nadtlenu wodoru; Z - ozonowanie; P - bielenie nadtlakiem wodoru; Q - traktowanie związkiem chelatującym - solą sodową kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA).

Całkowicie wybielone masy celulozowe, po końcowym stopniu bielenia, traktowano wodnym roztworem SO₂ w warunkach: stężenie masy 10%, ilość SO₂ 0,5%, temperatura pokojowa, czas 10 min.

Wskaźniki oceny efektywności delignifikacji i bielenia.

Jako technologiczne wskaźniki efektywności określonych odrębnych delignifikujących stopni bielenia (traktowanie tlenem oraz ozonem) przyjęto: wydajność, licząc

bę kappa, lepkość i białość mas celulozowych; w przypadku wielostopniowo wybielonych mas celulozowych, poza wydajnością, lepkością i białością określano także odporność mas na sztuczne starzenie z użyciem lampy kwarcowej i oznaczeniu liczby pc (post color number). Podstawowe technologiczne wskaźniki procesu bielenia określano według obowiązujących w Polsce norm analitycznych (Modrzejewski i in. 1985). Liczbę pc określano stosując wzór zaproponowany przez Kubelkę i Munka (Rollinson 1955).

Masy wyjściowe oraz wybielone wielostopniowo analizowano, z uwzględnieniem średniej długości włókien, a także udziału poszczególnych klas włókien o określonej długości, posługując się skomputeryzowanym aparatem fińskiej firmy Kajaani FS-100.

Dla syntetycznej oceny efektów pojedynczych stopni delignifikacji, poza bezpośrednimi oznaczeniami, poszczególnych właściwości mas celulozowych traktowanych utleniaczami, wprowadzono pochodne chemiczno-technologiczne wskaźniki, a mianowicie:

- poziom delignifikacji, wyrażający spadek liczby kappa odniesiony do wyjściowej jej wartości

$$\frac{\Delta L. \text{ kappa}}{L. \text{ kappa}_{\text{pocz}}} \times 100(\%);$$

- selektywność delignifikacji, wyrażająca spadek zawartości ligniny odniesiony do chemicznych strat wydajności masy celulozowej, przy przyjęciu współczynnika przeliczeniowego liczby kappa na zawartość ligniny w masie celulozowej równego - 0,13 [Rydholm (1965)]

$$\frac{\Delta L. (\%)}{\Delta W. (\%)},$$

- spadek lepkości masy celulozowej odniesiony do spadku liczby kappa

$$\frac{\Delta \text{Lepk. (dm}^3 \text{ / kg)}}{\Delta L. \text{ kappa}},$$

- wzrost białości odniesiony do spadku liczby kappa

$$\frac{\Delta \text{Biał.}}{\Delta L. \text{ kappa}} (\%)$$

Porównanie wymienionych wskaźników pozwalało na wyznaczenie określonych warunków technologicznych jako optymalne.

WYNIKI BADAŃ

Delignifikacja tlenowa

Wyniki doświadczeń z tlenową delignifikacją mas celulozowych siarczanowych sosnowej i liściastej prowadzonych w stałych warunkach średniego stężenia tych mas,

Tabela 2
Table 2

Efekty tlenowej delignifikacji masy celulozowej sosnowej bez dodania oraz z dodaniem nadtlenu wodoru

Effects of pine pulp oxygen delignification without, and with hydrogen peroxide addition

Warunki stałe: stężenie masy 10%, ciśnienie tlenu 0,3 MPa, ilość MgSO_4 0,5%, czas 30 min

Constant conditions: pulp consistency 10%, oxygen pressure 0.3 MPa, MgSO_4 charge 0.5%, time 30 min

Warunki delignifikacji Delignification conditions			Właściwości masy celulozowej Pulp properties					Δ L.kappa L.kappa pocz.	Δ W. Δ Y.	Δ Lepk. Δ L.kappa Δ Viscoś. Δ Kappa no	Δ Biał. Δ L.kappa Δ Bright. Δ Kappa no
Temperatura Temperature (°C)	NaOH (%)	H ₂ O ₂ (%)	Wydajność Yield (%)	L.kappa Kappa no.	Lepkość Viscosity (dm ³ /kg)	Białość Brightness (%)	Δ L.kappa L.kappa pocz.	Δ Kappa no Kappa no initial (%)	Δ W. Δ Y.	Δ Lepk. Δ L.kappa Δ Viscoś. Δ Kappa no	Δ Biał. Δ L.kappa Δ Bright. Δ Kappa no
90	2,5	-	96,6	18,9	780	39	34	34	0,38	20	0,49
		0,2	96,8	18,5	790	39	36	36	0,43	18	0,48
		0,5	96,6	17,8	780	42	39	39	0,43	18	0,71
		0,8	96,7	17,4	780	44	40	40	0,46	17	0,86
100	1,8	-	96,5	18,5	780	40	36	36	0,39	19	0,57
		0,2	96,5	17,8	790	41	39	39	0,38	17	0,62
		0,5	96,9	17,0	780	43	41	41	0,50	17	0,75
		0,8	96,4	16,4	790	44	43	43	0,45	15	0,79
	2,0	-	95,2	16,9	770	43	42	42	0,33	17	0,74
		0,2	96,3	15,8	790	43	45	45	0,46	14	0,68
		0,5	96,0	15,6	790	45	46	46	0,44	14	0,83
		0,8	95,9	14,8	780	46	49	49	0,45	14	0,83
105	2,5	-	94,8	15,8	770	43	45	45	0,33	16	0,68
		0,2	94,7	15,6	770	44	46	46	0,33	16	0,75
		0,5	94,8	14,5	790	44	49	49	0,36	13	0,69
		0,8	94,4	15,0	790	45	48	48	0,33	14	0,79
	2,5	-	94,5	15,7	730	43	46	46	0,31	19	0,68
		0,2	94,6	13,8	740	44	52	52	0,36	16	0,66
		0,5	95,0	13,7	740	46	54	54	0,40	15	0,78
		0,8	95,2	13,3	660	47	54	54	0,42	20	0,83

stałego ciśnienia tlenu 0,3 MPa, z użyciem 0,5% siarczanu magnezu jako stabilizatora i czasie reakcji 30 min zawarte są w tabelach 2 i 3.

Tabela 3

Table 3

Efekty tlenowej delignifikacji masy celulozowej liściastej bez dodania oraz z dodaniem nadtlenu wodoru

Effects of hardwood pulps oxygen delignification without, and with hydrogen peroxide addition

Warunki stałe: stężenie masy 10%, ciśnienie tlenu 0,3 MPa, ilość NaOH 2,5%, ilość MgSO₄ 0,5%, temperatura 100°C, czas 30 min

Constant conditions: pulp consistency 10%, oxygen pressure 0.3 MPa, NaOH charge 2.5%, MgSO₄ charge 0.5%, temperature 100°C, time 30 min

H ₂ O ₂ (%)	Właściwości masy celulozowej Pulp properties				ΔL . kappa L.kappa _{pocz}	ΔL . ΔW .	$\Delta Lepk$. ΔL . kappa	$\Delta Biał$. ΔL . kappa
	Wydaj- ność Yield (%)	L.kappa Kappa no.	Lepkość Viscosity (dm ³ /kg)	Białość Brightness (%)	$\Delta Kappa$ no Kappa no _{initial} (%)	ΔL . ΔY .	$\Delta Viscos$. $\Delta Kappa$ no	$\Delta Bright$. $\Delta Kappa$ no
-	96,4	12,8	840	51	29	0,19	40	1,73
0,3	96,2	11,8	830	52	34	0,21	35	1,61
0,5	96,4	11,6	800	53	36	0,23	39	1,72

W objętych badaniami przedziałach zmienianych warunków procesu otrzymywa- no masy celulozowe sosnowe z wydajnością 94,4-96,9%, o liczbie kappa 13,3-18,9, lepkości 660-790 dm³/kg, białości 39-47%. Intensyfikacja warunków procesu, spowodowała polepszenie wskaźników liczby kappa i białości mas celulozowych, któremu towarzyszył spadek ich wydajności. Zwiększenie ilości wodorotlenku sodu z 1,8 do 2,5%, w delignifikacji tlenowej bez udziału nadtlenu wodoru w temperaturze 100°C, spowodowało obniżenie liczby kappa o 2,7 jednostki (15%), wzrost wskaźnika białości o 3 jednostki (7%) z minimalną tendencją spadku lepkości; wydajność spadła przy tym o 1,7%.

Podniesienie temperatury z 90 do 100°C, przy dozowaniu 2,5% NaOH, wywołało obniżenie liczby kappa masy celulozowej o 3,1 jednostki (16%), wzrost białości o 4 jednostki (ponad 10%) i niewielki spadek lepkości o ok.10 dm³/kg (ok.1%); spadek wydajności wyniósł ok.2%.

Podwyższenie temperatury procesu tlenowej delignifikacji masy celulozowej sosnowej ze 100 do 105°C wywołało tendencję zmniejszania zmian niektórych wskaźni- ków, w tym – spadku liczby kappa, zahamowania wzrostu białości, przy jednoczesnym nasileniu spadku jej lepkości. Z tych powodów, a także – uwzględniając

problem energochłonności, przekroczenie temperatury procesu delignifikacji 100°C należy uznać za nieuzasadnione.

Potwierdzeniem wyników badań Parthasarathy'ego i in. (1990), było ustalenie korzystnego wpływu niewielkiego dodatku nadtlenu wodoru do środowiska reakcji alkalicznej delignifikacji mas celulozowych tlenem. Udział H_2O_2 w procesie utleniania przyniósł pogłębienie delignifikacji oraz wzrost białości bez dodatkowych strat produktu włóknistego, a także bez obniżenia lepkości. Ilość 0,5% H_2O_2 w stosunku do masy celulozowej, wprowadzoną jako dodatek do gazowego reagenta tlenowego, należy uznać za optymalną, gdyż przekroczenie tej ilości nie pociągnęło za sobą istotnej poprawy technologicznych wskaźników procesu.

Rozpatrując pochodne wskaźniki, wyliczone z oznaczonych na drodze standardowych manualnych metod analizy poszczególnych właściwości mas celulozowych, za optymalne warunki tlenowej delignifikacji masy celulozowej sosnowej, w obrębie przyjętych stałych parametrów stężenia włókna, ciśnienia tlenu i czasu reakcji, należy przyjąć: ilość NaOH 2,5%, ilość H_2O_2 0,5% i temperaturę 100°C. We wspomnianych warunkach osiągnięto wysoki poziom delignifikacji, wynoszący 49%, przy technologicznie korzystnej proporcji spadku lepkości masy celulozowej do obniżenia jej liczby kapp. Jedynie wskaźniki selektywności delignifikacji i proporcji wzrostu białości mas do zmian liczby kapp nie należą do najwyższych w obrębie objętych badaniami zmienianych parametrów lecz ta tendencja może być naturalnym następstwem wysokiego poziomu delignifikacji.

Cykl doświadczeń, dotyczący wpływu na wskaźniki tlenowej delignifikacji masy celulozowej sosnowej niewielkiego dodatku (0,2-0,8%) wybranych związków aminowych (monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, kwas amidosulfonowy, kwas aminooctowy, sól dwusodowa kwasu etylenoaminotetraoctowego – EDTA), nie wykazał pozytywnego ich oddziaływania. Jedynie chlorowodorek hydroksyloaminy, dodatnio, choć w niewielkim stopniu, wpłynął na poziom delignifikacji (obniżenie liczby kapp o 3%) i jej białość (wzrost o 7%).

Mniejsze efekty technologiczne, w porównaniu z tlenową delignifikacją z udziałem nadtlenu wodoru, zastosowaną wobec masy sosnowej, osiągnięto w tych samych warunkach delignifikacji masy celulozowej liściastej (tabela 3). Uzyskany poziom delignifikacji wyniósł 36% (a więc był o ponad 1/4 mniejszy niż w przypadku masy sosnowej), wskaźnik selektywności delignifikacji wyniósł 0,23 (o 1/3 niższy niż w przypadku masy sosnowej), a odniesiony do liczby kapp spadek lepkości był trzykrotnie wyższy. Jedynie przyrost białości odpowiadający jednostce obniżenia liczby kapp, był ponad dwukrotnie wyższy, niż dotyczący masy sosnowej.

Różnice można wyjaśnić mniejszą zawartością ligniny i wyższą zawartością hemiceluloz w masie celulozowej liściastej niż w sosnowej, podatnych na degradację w alkaliczno-tlenowym środowisku w podwyższonej temperaturze.

Wydaje się, że można przyjąć następującą hipotezę: alkaliczno-tlenowa delignifikacja mas celulozowych staje się coraz słabsza i mniej selektywna, im materiał jest uboższy w ligninę, niezależnie od rodzaju surowca, z którego otrzymano warnikową,

kierowaną do bielenia masę celulozową. Mniejsza zawartość ligniny osłabia jej działanie ochronne wobec węglowodanów w trakcie alkaliczno-tlenowej obróbki.

Delignifikacja ozonowa

Chociaż delignifikacja i bielenie mas celulozowych z zastosowaniem ozonu jest procesem technologicznym, który wzbudził powszechne zainteresowanie później niż delignifikacja tlenowa, to w ciągu ostatnich kilkunastu lat ozon stał się środkiem chemicznym, stosowanym nie tylko w badaniach doświadczalnych, lecz coraz szerzej wchodzącym do praktyki produkcyjnej przemysłu celulozowo-papierniczego.

W badaniach, stanowiących rozwinięcie prac doświadczalnych, uprzednio wykonanych za granicą (Liebergott i in. 1992) oraz w Instytucie Papiernictwa i Maszyn Papierniczych Politechniki Łódzkiej przez Rutkowskiego i Szopińskiego 1984, dążono do dalszej optymalizacji procesu ozonowania mas celulozowych, ustalając wpływ ilości utleniacza, stężenia masy, temperatury i czasu reakcji chemicznych na efekty procesu.

Poszczególne serie naszych doświadczeń wykazały, że w badanych przedziałach parametrów procesu, największy wpływ na zmiany właściwości mas celulozowych: zarówno sosnowej, jak i liściastej, a także na technologiczne wskaźniki procesu: poziom i selektywność delignifikacji oraz zmiany lepkości i białości, przypadające na jednostkę spadku liczby kappa wywiera stężenie masy, a w następnej kolejności temperatura procesu.

Ozonowanie masy celulozowej sosnowej przy stężeniu włókna 10% w temperaturze zarówno pokojowej 22-23°C, jak i podniesionej do poziomu 62-63°C, nie pozwalało na osiągnięcie zadowalających efektów technologicznych, chociaż podniesienie temperatury prowadziło do niewielkiego pogłębienia delignifikacji i poprawy wskaźnika białości. Wyraźne natomiast polepszenie wskaźników procesu uzyskiwano przy podwyższeniu stężenia włókna (tabela 4).

W przypadku masy celulozowej sosnowej, ozonowanej z użyciem 0,87% reagenta (0,03x l.kappa), podniesienie stężenia masy z 10 do 25%, przy podwyższonej jednocześnie temperaturze procesu z 23 do 62°C, osiąganej przy zmianie mieszadła i zwiększeniu jego obrotów w reaktorze, spowodowało ponad trzykrotne zwiększenie poziomu delignifikacji. Dalsze podniesienie stężenia masy - do 35%, przy jednoczesnym wzroście temperatury do 82°C, spowodowało osiągnięcie poziomu delignifikacji 40%, a wskaźnik selektywności delignifikacji $\Delta L/\Delta W$ osiągnął najwyższą wartość w omawianej serii doświadczeń równą 0,25.

Zwiększenie stężenia masy celulozowej, przy jednoczesnym wzroście temperatury, polepszyło wskaźnik spadku lepkości odniesionego do obniżenia liczby kappa $\Delta Lepk./\Delta L.kappa$ o blisko 1/4 i bardzo wydatnie poprawiło przyrost białości, przypadający na jednostkę obniżenia liczby kappa $\Delta Biał./\Delta L.kappa$.

Zwiększenie ilości dozowanego ozonu w przedziale 0,58-1,16% (0,02-0,04 x l.kappa), a także zmiany czasu bielenia w przedziale 10-20 min w warunkach średniego stężenia włókna nie wywierały istotnego wpływu na większość wskaźników procesu.

Traktowanie ozonem masy celulozowej liściastej, w reaktorze z szybkoobrotowym mieszadłem, w warunkach podwyższonej temperatury (53-85°C) nie wykazało tak

Tabela 4

Table 4

Efekty ozonowania masy celulozowej sosnowej z użyciem reaktora z szybkim mieszaniem
Effects of pine pulp ozonation by using the reactor with fast mixing

Stałe warunki ozonowania: pH 2,5
Constant conditions of pulp ozonation: pH 2.5

Warunki delignifikacji Delignification conditions			Właściwości masy celulozowej Pulp properties				ΔL , L.kappa Kappa no Kappa no initial %	ΔL , ΔW , ΔL , ΔY .	$\Delta Lepk$, ΔL , kappa $\Delta Viscos$, $\Delta Kappa$ no	$\Delta Bial$, ΔL , kappa $\Delta Bright$, $\Delta Kappa$ no
Stężenie masy Pulp consistency (%)	O ₃ (%)	Temperatura Temperature (°C)	Czas Time (min)	Wydajność Yield (%)	L.kappa Kappa no	Lepkość Viscosity (dm ³ /kg)				
10	0,58	22/23	10	96,4	27,5	910	5	0,05	47	0
	0,58	63	10	94,7	24,8	840	14	0,10	33	0,67
	0,87	22/23	10	96,9	26,3	890	9	0,11	33	0
	0,87		15	96,2	26,2	870	10	0,10	39	0,36
	0,87	62	10	94,5	24,0	780	16	0,11	36	0,67
	0,87		20	96,4	26,0	860	10	0,11	40	0,33
25	1,16	22/23	15	95,2	27,1	900	7	0,05	42	0
	1,16		20	95,6	25,5	870	12	0,10	31	0,29
	0,87	62	15	94,6	19,4	720	33	0,23	27	0,43
	0,87	82	15	94,2	17,7	670	40	0,25	27	0,53

Tabela 6
Table 6

Efekty wysokostężeniowego ozonowania masy celulozowej sosnowej w temperaturze pokojowej i obniżonej z użyciem reaktora z powolnym mieszaniem

Effects of pine pulp high consistency ozonation at room temperature and reduced temperature with using the reactor with slow mixing

Stałe warunki ozonowania: stężenie masy 35%, pH 2,5
Pulp ozonation constant conditions: pulp consistency 35%, pH 2.5

Warunki ozonowania Ozonation conditions		Właściwości masy celulozowej Pulp properties					ΔL , ΔW	ΔL , ΔV	ΔL , ΔV	ΔL , ΔV
O ₃ (%)	Temperatura Temperature (°C)	Czas Time (min)	Wydajność Yield (%)	L.kappa Kappa no	Lepkość Viscosity (dm ³ /kg)	Białość Brightness (%)	ΔL , ΔW	ΔL , ΔV	ΔL , ΔV	ΔL , ΔV
0,58	24	5	96,0	16,5	720	43	0,41	0,41	21	0,72
		7	96,0	14,9	690	44	0,46	0,46	21	0,71
		10	96,1	14,4	680	45	0,49	0,49	21	0,75
	14	5	96,0	14,5	710	43	0,47	0,47	19	0,64
0,87	11	10	96,3	13,5	690	45	0,54	0,54	19	0,71
	26	7	97,0	16,2	750	43	0,55	0,55	18	0,70
	25	10	97,0	16,1	750	42	0,56	0,56	18	0,62
	25	15	96,5	16,2	740	44	0,48	0,48	19	0,78
	9	7	97,0	15,1	760	43	0,60	0,60	16	0,79
		10	97,2	15,0	740	44	0,65	0,65	16	0,71
1,16	25	15	96,5	15,1	740	43	0,52	0,52	17	0,79
		7	96,5	14,6	660	45	0,53	0,53	22	0,76
		10	96,3	13,7	670	46	0,54	0,54	20	0,78
	9	15	96,3	14,6	690	44	0,50	0,50	20	0,69
		7	97,0	13,7	740	45	0,66	0,66	16	0,72
		10	96,6	13,4	730	46	0,60	0,60	16	0,77
		15	96,9	13,8	730	44	0,64	0,64	16	0,66

istotnego wpływu stężenia masy celulozowej na poziom i selektywność delignifikacji, jak w przypadku ozonowania masy sosnowej (tabela 5). Poziom delignifikacji przy zmianie stężenia masy celulozowej z 10 do 35% wzrósł zaledwie o kilka procent, wskaźnik selektywności delignifikacji praktycznie się nie zmienił. Odmienne od przypadku ozonowania masy celulozowej sosnowej, wyższe stężenie masy celulozowej liściastej, przy jednocześniej wyższej temperaturze, spowodowało nasilenie wskaźnika depolimeryzacji węglowodanów (spadek lepkości); przypadającego na jednostkę liczby kappa. Cechą charakterystyczną ozonowania masy celulozowej liściastej w reaktorze z szybkoobrotowym mieszałem, w podwyższonej temperaturze jest brak wpływu podwyższonego stężenia włókna na jednostkowy przyrost białości masy, chociaż z drugiej strony – średni przyrost jest ponad dwukrotnie większy, niż w przypadku ozonowania masy celulozowej sosnowej (tabela 5).

Dwukrotne zwiększenie ilości dozowanego ozonu z 0,36% ($0,02 \times 1.kappa$) do 0,72% ($0,04 \times 1.kappa$) w stosunku do masy celulozowej w średniostężeniowym procesie delignifikacji, w niewielkim stopniu wpłynęło na wskaźniki procesu. Rozdzielenie ilości 0,72% ozonu na kolejne dwa stopnie, z użyciem po 0,36% ozonu, w określonym, chociaż niewielkim, stopniu poprawiło poziom delignifikacji i przyrost białości produktu włóknistego.

Zdecydowane polepszenie wskaźników delignifikacji mas celulozowych uzyskano, poddając je ozonowaniu w warunkach podniesionego ich stężenia i obniżonej do poziomu poniżej $10^{\circ}C$ temperatury (przy chłodzeniu), w reaktorze z powolnym mieszaniami reagentów.

W przypadku masy celulozowej sosnowej, użycie 0,87% ($0,03 \times 1.kappa$) ozonu w stosunku do włókna, przy stężeniu 35%, temperaturze $9^{\circ}C$ i czasie 10 min, spowodowało osiągnięcie poziomu delignifikacji 48%, z małymi stratami wydajności (2,8%), wysokim wskaźniku selektywności delignifikacji 0,65 i niewielkim względnym wskaźniku depolimeryzacji węglowodanów 16 (tabela 6).

Zwiększenie ilości dozowanego ozonu do 1,16% ($0,04 \times 1.kappa$) w stosunku do masy celulozowej sosnowej, przy jej stężeniu 35%, w temperaturze $<10^{\circ}C$ i czasie reakcji 10 min, zapewniło pogłębienie delignifikacji do ponad 50%, przy niewielkiej poprawie białości, lecz z pogorszeniem wskaźnika selektywności delignifikacji. Dalsze podniesienie stężenia masy celulozowej z 35 do 40% nie spowodowało istotnej poprawy większości wskaźników procesu (tabela 7).

Zmiana technologii ozonowania, polegająca na obniżeniu temperatury reakcji do poziomu $<10^{\circ}C$, przy wysokim stężeniu włókna, przyniosła także polepszenie wskaźników technologicznych w odniesieniu do masy celulozowej liściastej o wyjściowej liczbie kappa 18. W tym przypadku, przy dozowaniu 0,54% ozonu ($0,03 \times 1.kappa$) w stosunku do włókna, po 10 min reakcji osiągnięto poziom delignifikacji 62%, przy niskim spadku lepkości, przypadającym na jednostkę spadku liczby kappa i wysokim wzroście białości. Stopień selektywności delignifikacji $\Delta L./\Delta W$ wyniósł 0,50, był więc ponad dwukrotnie wyższy niż w przypadku delignifikacji tlenowej tej samej masy, lecz niższy niż w przypadku ozonowania masy sosnowej (tabela 8).

Zwiększenie ilości dozowanego ozonu z 0,54 do 0,72% ($0,04 \times 1.kappa$) w stosunku do masy celulozowej liściastej poprawiło poziom delignifikacji i wskaźnik depo-

Tabela 7
Table 7

Wpływ stężenia masy celulozowej sosnowej na efekty traktowania ozonem w obniżonej temperaturze reaktora z powolnym mieszaniem
Influence of pine pulp consistency at reduced temperature on ozonation effects with using the reactor with slow mixing

Stale warunki ozonowania: pH 2,5, ilość ozonu 0,87 %, czas 7 min
Ozonation constant conditions: pH 2.5, ozone charge 0.87%, time 7 min

Warunki ozonowania Ozonation conditions		Właściwości masy celulozowej Pulp properties				$\frac{\Delta L}{L}$ kappa L. kappa pocz. $\frac{\Delta Kappa}{Kappa}$ no initial %	$\frac{\Delta L}{L}$ ΔW $\frac{\Delta L}{L}$ ΔY	$\frac{\Delta Lepk.}{L}$ kappa $\frac{\Delta L}{L}$ kappa $\frac{\Delta Viscos.}{L}$ kappa no	$\frac{\Delta Bial.}{L}$ kappa $\frac{\Delta Bright.}{L}$ kappa no
Stężenie masy Pulp consistency (%)	Temperatura Temperature (°C)	Wydajność Yield (%)	L. kappa Kappa no	Lepkość Viscosity (dm ³ /kg)	Białość Brightness (%)				
25	9	97,1	17,2	740	43	41	0,53	20	0,76
35	9	97,0	14,0	740	46	52	0,65	16	0,80
40	6	96,7	13,2	730	46	54	0,62	16	0,76

Tabela 8

Table 8

Efekty wysokostężeniowego ozonowania masy celulozowej liściastej w temperaturze pokojowej i obniżonej z użyciem reaktora z powolnym mieszaniem

Effects of hardwood pulp high consistency ozonation at room and reduced temperature with using the reactor with slow mixing

Stale warunki ozonowania: stężenie masy 35%, pH 2,5

Pulp ozonation constant conditions: pulp consistency 35%, pH 2.5

Warunki ozonowania Ozonation conditions		Właściwości masy celulozowej Pulp properties					Δ L. kappa Δ W. Δ Y.		Δ Lepk. Δ L. kappa Δ Viscos. Δ Kappa no		Δ Biał. Δ L. kappa Δ Bright. Δ Kappa no	
O ₃ (%)	Temperatura Temperature (°C)	Czas Time (min)	Wydajność Yield (%)	L. kappa Kappa no	Lepkość viscosity (dm ³ /kg)	Białość Brightness (%)	Δ L. kappa L. kappa pozz. Δ Kappa no Kappa no _{initial} (%)					
0,36	24	3	96,9	7,9	810	60	56	0,42	24		1,78	
		5	96,7	7,6	800	61	58	0,41	24		1,83	
		7	96,7	7,9	820	60	56	0,40	23		1,78	
0,54	26	5	97,2	9,4	830	58	48	0,40	26		1,76	
		7	96,5	8,6	820	59	52	0,35	25		1,80	
		10	96,9	7,8	810	62	57	0,43	24		1,96	
	11 9 9	5	97,3	9,1	830	58	49	0,43	25		1,34	
		7	97,6	8,0	810	59	55	0,54	24		1,70	
		10	97,1	6,8	800	61	62	0,50	22		1,70	
0,72	25	5	95,5	8,0	740	51	55	0,29	31		0,90	
		7	95,5	7,7	750	51	57	0,30	29		0,87	
		10	95,4	7,7	740	51	57	0,29	30		0,87	
	13 13 10	5	96,4	6,6	890	52	63	0,41	14		0,88	
		7	96,4	5,9	860	54	67	0,44	16		0,99	
		10	96,7	6,5	880	54	64	0,45	15		1,04	

limeryzacji węglowodanów, pogarszając selektywność delignifikacji oraz białosć mas.

Korzystny wpływ podwyższonego stężenia masy celulozowej i obniżonej poniżej 10°C temperatury jej ozonowania, można wyjaśnić następująco:

Warstewka wody pokrywająca każde włókienko w warunkach średniego (a tym bardziej niskiego) stężenia masy celulozowej stwarza barierę utrudniającą dyfuzję ozonu. Pokonanie tej bariery na drodze intensywnego mieszania jest trudne do osiągnięcia. Zwiększona ilość wody w ozonowaniu średniostężeniowym (w porównaniu z wysokostężeniowym) powoduje dodatkowe nieefektywne zużycie ozonu, a przez to także wpływa hamująco na reakcje delignifikacji masy celulozowej. Efekty delignifikacji przy podniesionym stężeniu masy celulozowej do 35% są polepszone przy obniżeniu temperatury procesu, przez zastosowanie chłodzenia, wskutek zwiększenia rozpuszczalności ozonu w wodzie w miarę obniżania jej temperatury. Zależność rozpuszczalności ozonu w wodzie od temperatury przedstawia się następująco (Horvath i in. 1985):

Temperatura °C	0	10	20	30	40	50	60
Rozpuszczalność ozonu g/dm ³	1,13	0,875	0,688	0,563	0,450	0,369	0,307

Z powyższego zestawienia wynika, że temperatura 10°C w porównaniu z temperaturą 25°C, zapewnia większą rozpuszczalność ozonu w wodzie o 40%, a w porównaniu z temperaturą 60°C, warunkuje rozpuszczalność blisko trzykrotnie większą.

Korzystne efekty ozonowania mas celulozowych w temperaturze obniżonej w stosunku do temperatury pokojowej, mogą także wynikać z niepotrzebnie wysokiego potencjału utleniającego ozonu, wynoszącego w temperaturze pokojowej w środowisku kwasowym 2,07V. Niższa temperatura, powodująca obniżenie potencjału redox omawianego utleniacza, może wywoływać bardziej selektywną delignifikację z mniejszą destrukcją węglowodanów.

Zarówno podniesienie stężenia masy celulozowej, jak i podwyższenie temperatury procesu, powodują zwiększenie zużycia aktywnego utleniacza – ozonu (tabela 9). Zasadnicza różnica polega na tym, że przy wyższym stężeniu włókna, ozon zużywa się wskutek selektywnej reakcji z ligniną masy celulozowej, natomiast podwyższona temperatura powoduje rozkład utleniacza, co prowadzi do niższej efektywności delignifikacji.

Rozpatrując wpływ czasu ozonowania mas celulozowych na wskaźniki procesu (tabele 4,5,6,8) trudno dostrzec powtarzające się tendencje, chociaż w określonych seriach doświadczalnych można zauważyć, że działanie omawianego utleniacza w czasie 10 min, w wysokostężeniowych niskotemperaturowych warunkach, z uwagi na poziom i selektywność delignifikacji, wydaje się być najbardziej efektywne.

Wielostopniowe bielenie

Pełne bielenie mas celulozowych do poziomu białosći powyżej 80% wymaga wielostopniowego procesu z międzystopniowym myciem. Zmierzając do optymaliza-

Tabela 9

Table 9

Wpływ parametrów ozonowania mas celulozowych na zużycie ozonu
i liczbę kappa masy celulozowej

Influence of pulp ozonation parameters on ozone consumption and pulp kappa number

Rodzaj masy celulozowej Kind of pulp	Ilość ozonu Ozone charge (%)	Stężenie masy Pulp consistency (%)	Temperatura Temperature (°C)	Zużycie ozonu Ozone consumption (%)	Liczba kappa Kappa number
Sosnowa Pine	0,58	10	63	95	24,8
		10	23	35	27,5
		35	24	82	14,4
		35	11	90	13,5
	0,87	10	23	25	26,2
		25	62	80	19,4
		35	25	98	16,2
		35	9	96	15,1
	1,16	10	23	30	27,1
		25	9	75	17,2
		35	9	90	14,0
		40	6	92	13,2
Liściasta Hardwood	0,36	10	60	67	13,9
		35	24	96	7,9
	0,54	35	26	96	8,6
		35	7	95	6,8
	0,72	10	55	38	12,6
		35	25	96	7,7
		35	10	93	6,5

cji bezchlorowego bielenia, poddanych badaniom mas celulozowych, zastosowano porównawcze schematy procesu z użyciem tlenu, ozonu i nadtlenu wodoru, różniące się tym, że w jednym porównawczym wariancie obróbkę tlenowo-nadtlenkową zastosowano jedynie w pierwszym stopniu, w drugim wariancie – w trzech stopniach.

Warunki porównawczych bieleń zawarte są w tabeli 10, efekty – w tabeli 11.

Z uwagi na, stwierdzoną w poprzedniej części badań, malejącą efektywność delignifikującego i bielącego oddziaływania ozonu w miarę zwiększania, w określonym przedziale, jego dozowanej ilości, ozonowanie masy celulozowej siarczanowej sosnowej podzielono na dwa odrębne stopnie.

Tabela 10

Table 10

Doświadczalne warunki wielostopniowego bezchlorowego bielenia mas celulozowych z zastosowaniem różnych schematów
 Experimental conditions for kraft pulp nonchloric multistage bleaching using various sequences

Rodzaj masy Pulp kind	Schemat bielenia Bleaching sequence	Stopień bielenia Bleaching- stage	Ilość chemikaliów Chemicals charge					Tempe- ratura Tempe- rature (°C)	Czas Time (min)
			O ₂ (MPa)	H ₂ O ₂ (%)	NaOH (%)	MgSO ₄ (%)	O ₃ (%)	EDTA (%)	
Sosnowa Pine	(OP)ZPZP	(OP)	0,3	0,5	2,5	0,5	-	-	30
		Z	-	-	-	-	0,5	-	10
		P	-	1,0	2,0	0,5	-	-	60
		Z	-	-	-	-	0,4	-	10
		P	-	1,0	1,0	0,5	-	-	60
	(OP)Z(OP)Z(OP)	(OP)	0,3	0,5	2,5	0,5	-	-	30
Liściasta Hardwood	(OP)ZQZP	Z	-	-	-	-	0,5	-	10
		(OP)	0,3	1,0	2,0	0,5	-	-	60
		Z	-	-	-	-	0,4	-	10
		(OP)	0,3	1,0	1,0	0,5	-	-	60
		(OP)	0,3	0,5	2,0	0,2	-	-	30
	(OP)Z(OP)Z(OP)	Z	-	-	-	-	0,7	-	10
		Q	-	-	-	-	-	0,2	30
		P	-	1,0	2,0	0,2	-	-	60
		(OP)	0,3	0,5	2,0	0,2	-	-	30
		Z	-	-	-	-	0,5	-	10
		(OP)	0,3	0,5	2,0	0,2	-	-	60
		(OP)	0,3	0,5	1,0	0,2	-	-	60

(OP) - delignifikacja tlenowa z udziałem nadlenku wodoru (oxygen delignification with hydrogen peroxide addition)

Z - ozonowanie (ozonation), P - bielenie nadlenkiem wodoru (hydrogen peroxide bleaching),

Q - traktowanie z użyciem EDTA (treating with EDTA)

Tabela 11

Table 11

Technologiczne wskaźniki bezchlorowego procesu bielenia (TCF) mas celulozowych: sosnowej i liściastej z zastosowaniem różnych schematów
Technological indices of pine and hardwood pulps TCF bleaching with using of various sequences

Właściwości Properties	Bielenie masy sosnowej Pine pulp bleaching		Bielenie masy liściastej Hardwood pulp bleaching	
	Schematy / sequences ^{x)}		Schematy / sequences ^{x)}	
	(OP)ZPZP	(OP)Z(OP)Z(OP)	(OP)ZQP	(OP)Z(OP)Z(OP)
Wydajność – Yield (%)	93,5	92,8	93,1	93,0
Białość – Brightness (%)	87,3	90,4	89,2	84,4
Liczba pc – pc number	0,70	0,41	0,36	0,24
Lepkość – Viscosity (dm ³ /kg)	750	470	630	640
Średnia długość włókien (mm) Fibres middle length	2,47	2,43	0,97	0,88
Udział włókien – Share of fibres (%)				
o długości ≤ 0,82 mm	54,0	55,4		
with length ≤ 0,41 mm			35,9	55,8
≥ 1,64 mm	23,4	22,0		
≥ 0,82 mm			40,8	25,9
Wskaźniki wytrzymałościowe przy 50°SR Strength properties at 50°SR				
Samozerwalność - Breaking length (m)	8660	7400	7500	6050
Wskaźnik przedarcia – tear index (mN x m ² /g)	7,7	7,6	7,6	4,5

x) wg tabeli 10
according to Table 10

W rezultacie przeprowadzonych doświadczeń otrzymano bieloną masę celulozową sosnową z wydajnością 92,8-93,5%, lepkością 470-750 dm³/kg, o białości 87,3-90,4% i przy liczbie pc nie przekraczającej wartości 0,70 (tabela 11). Wielostopniowe bielenie masy celulozowej liściastej bezchlorowymi środkami utleniającymi doprowadziły do otrzymania produktu z wydajnością 93-93,1%, o białości 84,4-89,2%, liczbie pc 0,24-0,36, lepkości 630-640 dm³/kg. Wszystkie schematy spowodowały obniżenie średniej długości włókien i zwiększenie udziału krótszych włókien w całej ich populacji.

Wybielone masy celulozowe sosnowe, zmielone w młynku Jokro do 50°SR, charakteryzowały się samozerwalnością 7400-8660 m, wskaźnikiem przedarcia 7,6-7,7 mN x m²/g; odpowiednie wskaźniki wytrzymałościowe wybielonej masy liściastej wynosiły 6050-7500 m oraz 4,5-7,6 mN x m²/g.

W wyniku bielenia masy celulozowej zarówno sosnowej, jak i liściastej, z użyciem tlenowego stopnia wyłącznie na początku wielostopniowego procesu, uzyskano zdecydowanie lepsze właściwości produktu, niż przy zastosowaniu schematów, w których traktowanie tlenowo-nadtlenkowe zastosowane było trzykrotnie, w tym - także w stopniach końcowych.

W przypadku zastosowania schematów bielenia ze stopniem (OP) tylko w pierwszym stopniu, w wyniku bielenia masy celulozowej sosnowej jej samozerwalność, w porównaniu z masą niebieloną, uległa obniżeniu o ok. 15% a wskaźnik przedarcia o ok. 20%; masa celulozowa liściasta utraciła na samozerwalności ok. 29%, zyskując na wskaźniku przedarcia ok. 12%.

Właściwości wytrzymałościowe mas celulozowych wybielonych bezchlorowo z jednym tylko stopniem tlenowym nie wiele ustępują wytrzymałości mas wybielonych wielostopniowo z zastosowaniem chloru, podchlorynu i dwutlenku chloru.

Wyraźnie gorsza samozerwalność bezchlorowo wybielonej masy celulozowej liściastej mogła być skutkiem nie w pełni zoptymalizowanych warunków tlenowej delignifikacji tej masy.

WNIOSKI

1. Zastosowanie całkowicie bezchlorowych delignifikująco-bielących środków: tlenu, ozonu i nadtlenku wodoru, w wielostopniowym procesie bielenia siarczanowych mas celulozowych sosnowych, według schematu (OP)ZPZP oraz liściastych bielonych według schematu (OP)ZQP pozwala w krótkim okresie czasu, wynoszącym łącznie 130-170 min, na otrzymanie produktu z wydajnością ponad 93%, przy odpornej na starzenie białości, przekraczającej 87% i wskaźnikach wytrzymałościowych niewiele ustępujących wytrzymałości mas wybielonych tradycyjnie - z udziałem chloru elementarnego, podchlorynu i dwutlenku chloru, w łącznym czasie 8-10 godzin.

2. Optymalne warunki tlenowej delignifikacji, ustalone dla siarczanowych mas celulozowych sosnowych, zastosowane wobec masy celulozowej liściastej, dają gorsze wyniki w zakresie poziomu i selektywności delignifikacji oraz depolimeryzacji węglowodanów.
3. Wysokostężeniowy niskotemperaturowy proces ozonowania mas celulozowych, zarówno sosnowej jak i liściastej, przy znacznie mniejszej ilości utleniacza i znacznie krótszym czasie reakcji, a także mniejszym zużyciu energii prowadzi do osiągnięcia wyższej selektywności delignifikacji niż obróbka tlenowo-alkaliczna.
4. Zastąpienie czysto nadtlenkowego bielenia w stopniach bliskich końca wielostopniowego procesu, bieleniem tlenowo-nadtlenkowym, powoduje pogorszenie niemal wszystkich właściwości mas celulozowych.

Praca wpłynęła do Redakcji w marcu 1998

LITERATURA

- Andtabacka S., Tibbling P. (1994): ECF and TCF bleaching of isothermally cooked (ITC) pulp. *Paperi Puu* 76 (9): 580-584.
- Berry R.M. i inni (1991): The effects of recent changes in bleached softwood kraft mill technology on organochlorine emissions: An international perspective. *Pulp Pap.Can.* 92 (6): 43.
- Gilman A.P. (1989) Dioxin: How clean is clean? *Pulp Pap.* 63 (4): 252.
- Horvath M., Bilitzky L., Hüttner J. (1985): *Ozone*. Akademiai Kiado, Budapest: 25-81.
- Idner K. (1988): Oxygen bleaching of kraft pulp: high consistency vs. medium consistency. *Tappi J.* 71 (2): 47-50.
- Idner K., Kjellberg N. (1989): Oxygen bleaching of sulphate pulps. *Paperi Puu* 71 (3): 262-268.
- Lachenal D., Muguet M., Zumbunn J.P. (1992): Le blanchiment des pâtes chimiques. *Revue A.T.I.P* 46 (1): 4-10.
- Liebergott N., van Lierop B., Skothos A. (1992): A survey of the use of ozone in bleaching pulps. *Tappi J.* 75 (1): 45-152, (2): 117-124.
- Luthe C.E., Wrist P.E., Berry R.M. (1992): An evaluation of the effectiveness of dioxins control strategies on organochlorine effluent discharges from the Canadian bleached chemical pulp industry. *Pulp Pap.Can.* 93 (9): T239-T248.
- Modrzejewski K., Olszewski J., Rutkowski J. (1985): *Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym*. Skrypt PŁ, wyd.4, Łódź.
- Parthasarathy V.R. i inni (1990): Hydrogen-peroxide-reinforced oxygen delignification of southern pine kraft pulp and short sequence bleaching. *Tappi J.* 73 (7): 177-185.
- Rollinson S.M. (1995): Brightness reversion of bleached kraft pulp. *Tappi J.* 38 (10): 625-634.
- Rutkowski J., Szopiński R. (1984): Investigations on bleaching of sulfate pine pulp with ozone. *Cellulose Chem.Technol.* 18 (3): 323-333.
- Rydholm S.A. (1965): *Pulping processes*. Interscience Publishers, New York-London -Sidney, s.1112.
- Tench L., Harper S. (1987): Oxygen bleaching practices and benefits: an overview. *Tappi J.* 70 (11): 55-61.

BLEACHING OF KRAFT PULPS WITH NONCHLORINE OXYGEN AGENTS

Summary

The influence of basic parameters on technological effects of typical kraft pine (kappa no 29) and hardwood (kappa no 18) pulps with oxygen and ozone delignification was investigated.

Multistage bleaching TCF with various short sequences using nonchlorine agents: oxygen, ozone, hydrogen peroxide, were performed.

The fully bleached pulps obtained at suitable conditions of TCF bleaching were characterized by stable brightness over 87% and strength properties close to pulps bleached traditionally with chlorine agents.

The time of nonchloring TCF bleaching was 130-170 min, i.e. it was several times shorter than that of the methods with chlorine agents.

Adres autorów:

Prof. dr hab. Jan Rutkowski

Mgr inż. Katarzyna Perlińska-Sipa

Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych

Politechnika Łódzka

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 219/223

POLAND