

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Влияние окислительных реагентов на снижение сорности при отбелке сульфитной целлюлозы для бумаг / Г.Ф. Прокшин, Л.А. Миловидова, Г.В. Комарова, В.С. Цвиль // Лесн. журн. - 1984. - № 5. - С. 91 - 94. - (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Annerqren G.E., Lindblad F.O. Shives / biringhtness: a problem of bleaching optimisation // Tappi. - 1976. - N 11. - P 95 - 98. [3]. Veleva S., Valtcheva E., Valtchev V. Reaction kinetics in hipochlorite bleaching. Influence of active chlorine concentration on velocity // Sven. papperstidn. - 1972. - 75, N 21.- P. 865 - 867.

Поступила 12 июля 1995 г.

УДК 676.1.023.1:547.458.82

*А.Н. ЗАКАЗОВ, Г.П. АЛЕКСАНДРОВА, Е.Н. МЕДВЕДЕВА,
С.А. МЕДВЕДЕВА, В.А. БАБКИН*

Иркутский институт органической химии СО РАН

БЕСХЛОРНЫЙ СПОСОБ ОТБЕЛКИ ИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Исследованы варианты пероксидной отбелки лиственной целлюлозы с использованием стадии окислительной делигнификации или биоделигнификации. Показана возможность снижения жесткости на этой стадии на 30 ... 40 % и получения целлюлозы с белизной 80 ... 83 % ISO. Для повышения эффективности пероксидной отбелки целлюлозы использован катализатор, позволяющий получить дополнительный прирост белизны 3 ... 5 % ISO или сократить продолжительность отбелки в 1,5 – 2 раза.

The variants of peroxide hardwood pulp bleaching with the stage of oxidizing delignification or biodelignification have been investigated. The possibility of reducing the degree of cooking at that stage by 30 ... 40 % and producing pulp of ISO 80 ... 83 % whiteness has been revealed. To increase the efficiency of peroxide pulp bleaching there has been used the catalyst making it possible to obtain an additional increment of 3 ... 5 % whiteness and to decrease bleaching duration 1,5 – 2 times.

Одной из актуальных проблем ЦБП является создание схем отбели, исключая хлорсодержащие реагенты из процесса. В последние годы возрос интерес к использованию пероксида водорода как добавки для снижения расхода хлорсодержащих реагентов в существующих схемах отбели, так и самостоятельного отбеливающего агента. Применение пероксида водорода в количестве 2 ... 4 % от массы абс. сухой целлюлозы позволяет получать продукт с белизной более 60 ... 75 % ISO (прирост белизны 25 ... 35 % ISO), что явно недостаточно. В связи с этим необходимо решить следующие задачи:

1) снижение жесткости целлюлозы перед пероксидной отбелкой до уровня 8 ... 12 ед. Каппа либо на стадии варки, либо путем введения предварительной стадии делигнификации с использованием микробиологической обработки или кислородсодержащих окислителей (кислород, озон);

2) повышение эффективности отбеливающего действия пероксида водорода за счет связывания катионов поливалентных металлов, ускоряющих его разложение («Lignox») [9]; устранения диффузионных ограничений; повышения температуры; использования катализаторов, повышающих активность пероксида водорода.

Цель данной работы – исследование бесхлорной каталитической пероксидной отбели с использованием предварительной стадии делигнификации окислительными или биологическими агентами.

Повысить белизну сульфатной целлюлозы при пероксидной отбелке на 8 ... 12 % ISO можно путем предварительной обработки хелатирующим агентом ЭДТА в слабокислой среде [9]. Проведенные нами эксперименты показали, что при отбелке лиственной целлюлозы на стадии обработки ЭДТА оптимальным начальным значением pH является 3,6 ... 4,2, что было учтено в дальнейших исследованиях.

Для оптимизации стадии высокотемпературной (температура $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) пероксидной отбели исследовали влияние расхода H_2O_2 и продолжительности обработки. Результаты представлены на рис. 1. Наиболее существенный прирост белизны наблюдается в первые 120 мин отбели при расходе H_2O_2 2 ... 4 %. (Дальнейшее увеличение расхода пероксида водорода нецелесообразно).

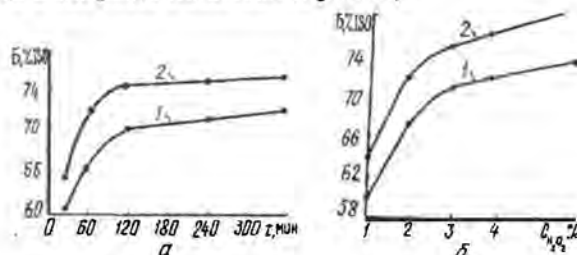
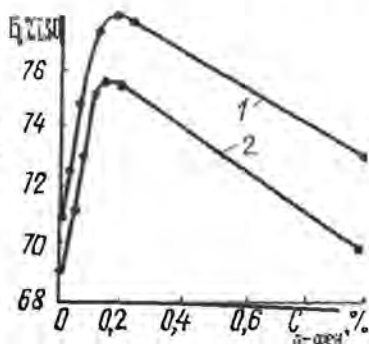


Рис. 1. Зависимость белизны целлюлозы B от продолжительности отбели τ (расход пероксида водорода $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3\%$, температура $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) (а) и расхода H_2O_2 ($\tau = 240$ мин, $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) (б) при использовании различных вариантов отбели: 1 – вариант $\text{Q}_k - \text{P}$; 2 – $\text{Q} - \text{P}$ (массовая доля катализатора $\text{C}_{\text{о-фен}} = 0,5\%$)

Один из способов интенсификации процесса пероксидной отбеливания связан с применением катализаторов. Нами показано [8], что *o*-фенантролин, ранее использовавшийся в процессах варки [1], повышает эффективность пероксидной отбеливания и позволяет получить дополнительный прирост белизны 3 ... 5 % ISO. Результаты проведения отбеливания в присутствии *o*-фенантролина представлены на рис. 1, 2. Оптимальный расход катализатора – 0,05 ... 0,50 % от массы абс. сухого волокна. Применение *o*-фенантролина позволяет сократить продолжительность отбеливания, снизить температуру и расход пероксида водорода при достижении одинаковых показателей белизны. При модификации двухступенчатого способа варки введением катализатора можно получить целлюлозу с белизной 76 ... 80 % ISO при расходе пероксида водорода 3 ... 6 %.

Рис. 2. Зависимость белизны целлюлозы от расхода пероксида водорода: 1 – 3 %; 2 – 4 %



В процессе пероксидной отбеливания степень полимеризации (СП) практически не изменяется до белизны 60 ... 65 % ISO. С увеличением белизны целлюлозы СП резко снижается и при белизне 80 % ISO составляет примерно 800. Следовательно, при отбеливании пероксидом водорода до высокой степени белизны (80...85 % ISO) необходимо предусмотреть стабилизацию углеводной составляющей от деструкции.

На основании предварительных результатов в дальнейших исследованиях отбеливание проводили при следующих условиях: температура 90 °С; продолжительность 120 мин; расход H₂O₂ 3 ... 4 %; расход катализатора 0,3 %.

С целью снижения начальной жесткости и получения целлюлозы с белизной более 30 % ISO проработаны схемы отбеливания с предварительной окислительной делигнификацией персульфатом натрия (Na₂S₂O₈) и биоделигнификацией дереворазрушающими грибами:

$$OD - Q - P_k; \quad (1)$$

$$ET - E - Q - P_k, \quad (2)$$

где *OD* – окислительная делигнификация;

Q – обработка комплексобразователем;

P_k – пероксидная отбеливание с катализатором;

ET – биоделигнификация грибами или ферментным комплексом;

E – щелочная экстракция.

Процесс окислительной делигнификации с использованием персульфата натрия эффективно протекает в сильно щелочной среде.

Наиболее значительный прирост белизны наблюдается при расходе NaOH до 12 ... 18 % от абс. сухой целлюлозы. Оптимальный расход NaOH – 10 ... 15 %. С увеличением расхода персульфата натрия белизна целлюлозы возрастает, причем наиболее существенное увеличение (на 7 ... 8 % ISO) наблюдается при расходе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ до 8 ... 10 %. Влияние продолжительности обработки и температуры показано на рис. 3. Кроме того, наблюдается значительное снижение СП.

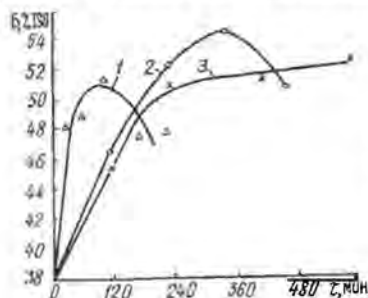


Рис. 3. Зависимость белизны целлюлозы от продолжительности окислительной делигнификации (расход $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 10 %, NaOH – 10 %) при различной температуре: 1 – 60; 2 – 40; 3 – 20 °C

На основании полученных результатов стадию окислительной делигнификации проводили при следующих условиях: температура 40 °C; продолжительность 6 ч; расход $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 10 %; расход NaOH варьировали.

При отбелке целлюлозы по схеме (1) представляется возможным получить белизну выше 80 % ISO при расходе NaOH на стадии окислительной делигнификации более 10 %. К преимуществам делигнификации с применением персульфата натрия следует отнести протекание ее при низких температурах (20 ... 40 °C), что позволяет осуществлять процесс на существующем оборудовании; дает возможность использовать отработанные щелока при варке целлюлозы или проводить их регенерацию с варочными щелоками. Основными недостатками являются высокий расход химикатов и низкая избирательность к лигнину.

Избирательно действующими на лигнин могут быть биологические агенты, например грибы белой гнили. Кроме того, они способны морфологически изменять структуру лигноцеллюлозных субстратов, увеличивая доступ химических агентов к лигнину, а также разрушать лигноуглеводную матрицу, благодаря чему происходит более легкое освобождение лигнина при последующей экстракции.

При изучении зависимости лигнинолитической способности гриба *Phanerochaete sanguinea*, отличающегося высокой селективностью деструкции лигнина [2], от условий культивирования (состав питательной среды, температура, продолжительность) было установлено, что лигнино- и целлюлозоразрушающая способность гриба изменяются сопряженно. Причем за 14 ... 28 сут культивирования скорость деструкции лигнина в 3 раза больше, чем целлюлозы [7]. Среди лигнинолитических ферментов у *Ph. sanguinea* тестированы лигниназа и Mn-зависимая пероксидаза [4], а у *Trametes villosus*, *T. hirsutus* и *T. versicolor*, способных с высокой скоростью деструктировать лигнин – лигниназа и лакказа [3]. При этом установлено индуцирующее влияние на способность грибов к проявлению лигниназной активности

экзогенно добавленного ароматического субстрата (вератрового спирта, лигнина). Используя полученные результаты, мы выделили различные препараты ферментных комплексов, продуцируемые грибами рода *Trametes*, обладающие не только лигниназой, но и ксиланазной активностью.

Изучение влияния концентрации NaOH при промывке биологически обработанной сосновой целлюлозы на белизну и выход показало, что необходимой и достаточной является концентрация 0,5 %.

Обработка небеленой целлюлозы как грибами, так и ферментными препаратами приводит к увеличению белизны. Наибольший эффект биотрансформации лигнина достигается при действии гриба *Ph. sanguinea* и препарата *T. villosus*, обогащенного лигниназой (белизна 42 % ISO, после щелочения – 46 %). Действие препаратов, содержащих ксиланазу и лакказу, также приводит к повышению белизны, но в меньшей степени (белизна 37 ... 40 % ISO, после щелочения – 45 %). Гидролитическое воздействие ксиланаз из *T. versicolor* с небольшой лигниназой активностью обнаружено после щелочной экстракции освобожденных лигноуглеводных фрагментов (43 % ISO).

Таблица 1
Изменение белизны сульфатной целлюлозы на биологической и пероксидной стадиях отбеливания (схема Б-Щ-П)

Продолжительность биобработки, сут	Белизна, %, на стадиях отбеливания			
	Биологическая	Щелочение*	Пероксидная** при температуре, °С	
			70	90
Контроль (береза)	-	33,5	51,5	55,5
9	33,5	40,0	53,5	57,0
11	36,0	39,0	54,0	58,0
14	39,0	42,0	56,5	60,0
Контроль (сосна)	-	31,0	48,5	-
8	32,5	36,5	49,5	-
11	32,5	37,5	51,0	-
14	32,0	38,5	52,0	-

* Щелочение проводили при температуре 70 °С в течение 30 мин .

** Расход H₂O₂ 2 % .

Результаты, представленные в табл. 1, демонстрируют увеличение белизны березовой и сосновой целлюлозы в зависимости от продолжительности биологической обработки грибом *Ph. sanguinea* и температуры пероксидной отбеливания. Анализ зависимости белизны березовой целлюлозы от температуры и расхода пероксида водорода свидетельствует о том, что возможно дальнейшее увеличение белизны, обусловленное возрастанием этих факторов. Причем увеличение расхода пероксида водорода с 2 до 3 % дает большую прибавку белизны, чем увеличение температуры процесса на 10 °С.

Обработка комплексобразователем (К) в кислой среде в течение 60 мин оказывает положительное влияние на прирост белизны

(до 3 %) после биообработки и щелочения (схема Б-Щ-К). При отбелке сульфатной сосновой целлюлозы по схеме Б-Щ-К-П достигается белизна 67,2 %. Контроль по схеме К-П (расход H_2O_2 3,0 %; температура 90 °С) дает 62,5 %. Следовательно, при использовании стадии биологической обработки (Б-Щ) прибавка белизны составляет 5 %. Последовательные стадии обработки комплексообразователем и пероксидной отбелки с катализатором позволяют получить лиственную целлюлозу с белизной 80 ... 82 % ISO.

Для сравнения эффективности рассмотренных вариантов отбелки (в оптимальных условиях на каждой стадии) в табл. 2 представлены такие показатели образцов целлюлозы, как белизна и средняя степень полимеризации. Предобработка хелатирующим агентом (ЭДТА с концентрацией 0,2 % при pH 4,0) дает дополнительный прирост белизны 10 ... 12 % ISO по сравнению с вариантами 1, 2. Применение катализатора *o*-фенатролина (без обработки ЭДТА) позволяет повысить белизну на 4 ... 6 % ISO, а его использование совместно с предобработкой ЭДТА – на 3 ... 4 % ISO. Такая же разница сохраняется при делигнификации персульфатом натрия (варианты 9, 10 и 11, 12) и биологическими агентами (13, 14 и 15, 16). Использование предварительной делигнификации в значительной мере снижает СП целлюлозы как в случае использования окислительной делигнификации, так и биообработки. При более глубокой делигнификации этими способами (белизна 84 ... 86 % ISO) СП снижается до 500 ... 550. В связи с этими необходимы дальнейшие исследования по повышению селективности делигнификации как на стадии пероксидной отбелки, так и на стадиях предварительной делигнификации.

Таблица 2
Показатели целлюлозы, полученной при различных вариантах отбелки

Номер варианта	Вариант отбелки	Белизна, %	Степень полимеризации
0	Исходная целлюлоза	35,0	1500
1/2	<i>P</i>	59,5/62,0	1520/1470
3/4	<i>P_к</i>	63,5/68,0	1480/1450
5/6	<i>Q - P</i>	72,0/73,0	1230/1150
7/8	<i>Q - P_к</i>	74,0/76,8	1040/950
9/10	<i>OD - Q - P</i>	77,4/79,0	970/860
11/12	<i>OD - Q - P_к</i>	81,5/83,0	730/610
13/14	<i>ET - T - Q - P</i>	76,5/78,5	870/790
15/16	<i>ET - T - Q - P_к</i>	80,0/82,0	750/680

Примечание. В числителе приведены данные, полученные при расходе пероксида водорода 3 %, в знаменателе – 4 %.

Ранее [5] нами была установлена линейная зависимость относительного поглощения (k / S)₃₆₅₀₀ от содержания лигнина в целлюлозе (коэффициент линейной корреляции 0,93) и предложена методика количественного определения содержания лигнина в лигноцеллюлозных материалах. Для определения степени делигнификации целлюлозы в рассматриваемых вариантах отбелки были сняты спектры отра-

жения полученных образцов в УФ-области и рассчитана массовая концентрация лигнина в процентах от его содержания в небеленой целлюлозе. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3
Показатели лиственной целлюлозы при различных вариантах отбеливания

Показатели	Значения показателей для целлюлозы								
	исходной небеленой	беленой						сульфатной	кордной
		по варианту							
		2	4	6	8	12	16		
Относительное поглощение при длине волны 36000 см ⁻¹	260	146	112	93	77	50	54	44	23
Массовая доля лигнина, %	100,0	51,9	37,6	29,5	22,8	11,6	13,1	8,9	0,0
Белизна, %	35,0	62,0	68,5	73,0	76,8	83,0	82,0	85,0	87,0

Примечание. Номер варианта соответствует номеру в табл. 2.

Как следует из представленных результатов, при пероксидной отбеливке (вариант 2) массовая доля лигнина в целлюлозе уменьшается на 50 %. Использование катализатора (вариант 4) позволяет снизить этот показатель на 62,4 %, обработка комплексообразователем (вариант 6) – на 70,5 %. При сочетании обработки комплексообразователем и катализатором (вариант 8) достигается степень делигнификации 77,3 %. Применение более сложных вариантов (12 и 16) отбеливания дает возможность приблизиться по содержанию остаточного лигнина к товарной беленой целлюлозе, полученной по традиционной схеме.

Методика эксперимента

Для исследований использовали лиственную целлюлозу с жесткостью 16 ед. Каппа, белизной 35 % ISO, средней степенью полимеризации 1500. Отбеливание пероксидом водорода производили с применением стадии обработки хелатирующим агентом ЭДТА. Обработку ЭДТА (концентрация 0,2 % от массы абс. сухой целлюлозы) осуществляли при начальном рН 3,6 ... 4,2 и температуре 90 °С в течение 60 мин, отбеливание пероксидом водорода – при рН 11,2 ... 12,0 и температуре 90 °С в течение 30 ... 240 мин. Расход пероксида водорода варьировали от 0,5 до 6,0 % от массы абс. сухой целлюлозы. В качестве катализатора пероксидной отбеливания использовали *o*-фенантролин (расход 0,01...1,00 %). Предобработку персульфатом натрия (расход 0 ... 10 %) производили в щелочной среде (расход NaOH – 0 ... 10 %) при температуре 40 °С. Концентрация массы во всех обработках 10 %. Среднюю степень полимеризации определяли по вязкости растворов целлюлозы в ЖВНК [6]. Стандартные отливки для определения белизны на лейкометре готовили по ГОСТ 7690–76. Спектры отражения отливок целлюлозы записывали на спектрофотометре «Specord-40M».

Биологическую делигнификацию целлюлозы осуществляли инкубированием в течение 8...14 сут с предварительно выращенным

(14 сут) мицелием гриба *Ph. sanguinea* при температуре 26 °С или с культуральными фильтратами грибов *T. villosus* (5 сут), *T. versicolor* (5 сут), *T. hirsutus* (10 сут) при температуре 33 °С в течение 5 сут. Концентрация массы 4 %, состав питательной среды описан в работах [2,3]. Щелочную экстракцию проводили 0,5...1,0 %-м NaOH в течение 30 мин.

Выводы

1. В процессе исследований установлено, что эффективность пероксидной отбелки сульфатной лиственной целлюлозы можно увеличить путем введения в отбеливающий состав катализатора. С использованием *o*-фенантролина может быть получена целлюлоза с белизной 75 ... 78 % (схема $Q - P_k$) при расходе H_2O_2 3 ... 4 %. Для предварительной делигнификации предложено использовать персульфаты.

2. Показана возможность использования дереворазрушающих грибов или их культуральных фильтратов на стадии предварительной делигнификации. Полученные результаты свидетельствуют, что при биоотбелке эффективно действуют как лигнолитические, так и гемичеселлюлазные ферменты.

3. Предлагаемые варианты бесхлорной отбелки по схемам $OD - Q - P_k$ и $ET - E - Q - P_k$ дают возможность получить целлюлозу с белизной 80 ... 83 % при сохранении достаточного уровня средней СП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гермер Э.И. Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 4. Влияние pH варочного процесса на кинетику делигнификации // Химия древесины. - 1992. - № 4 - 5. - С. 46-55. [2]. Влияние состава питательной среды на избирательную лигниндеградирующую способность *Phanerochaete sanguinea* / Г.П. Александрова, С.А. Медведева, В.А. Бабкин и др. // Химия древесины. - 1989. - № 6. - С. 77-80. [3]. Внеклеточные ферменты лигнолитических базидиомицетов рода *Trametes* / Г.П. Александрова, С.А. Медведева, В.А. Бабкин, Ю.В. Белик // Химия древесины. - 1994. - № 2. - С. 39-45. [4]. Волчатов И.В., Медведева С.А., Бабкин В.А. Изучение состава внеклеточных ферментов грибов *Phanerochaete sanguinea* и *Coriolus villosus* // Биохимия. - 1994. - № 4. - С. 797-803. [5]. Исследование изменений хромофорного состава ТММ и ХТММ при пероксидной отбелке / Т.И. Маковская, Е.Н. Медведева, А.Н. Заказов и др. // Лесн. журн. - 1993. - № 3. - С. 96-102. - (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Оболенская А.В., Ельницкая З.Р., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии целлюлозы. - М.: Экология, 1991. - 320 с. [7]. Оптимизация биоделигнификации лигноцеллюлозных материалов грибом *Phanerochaete sanguinea* / Г.П. Александрова, С.А. Медведева, Г.К. Балахчи и др. // Химия древесины. - 1989. - № 6. - С. 81-83. [8]. A process for chlorine-free bleaching of kraft hardwood cellulose / V.A. Babkin, A.N. Zakazov, E.N. Medvedeva et al. // Int. Pulp Bleaching Conf.-Vancouver, Canada, 1994. - P. 121-126. [9]. Igerud L., Basta I. Development of the Lignox process // New available techniques and current trends. - Bolgna, 1992. - Vol. 1. - P. 123-135.