



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.164.3.023.1.

***Ф.Х. Хакимова, К.А. Синяев, Т.Н. Ковтун***

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Хакимова Фирдавес Харисовна родилась в 1938 г., окончила в 1965 г. Уральский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Пермского национального исследовательского политехнического университета, засл. работник высшей школы РФ. Имеет более 150 печатных работ в области теории и технологии целлюлозы.  
E-mail: tcbp@pstu.ru



Синяев Константин Андреевич родился в 1983 г., окончил в 2009 г. Пермский государственный технический университет, аспирант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Пермского национального исследовательского политехнического университета. Имеет 3 печатные работы в области отбелки целлюлозы.  
E-mail: tcbp@pstu.ru



Ковтун Татьяна Николаевна родилась в 1951 г., окончила в 1975 г. Пермский политехнический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Пермского национального исследовательского политехнического университета. Имеет более 90 печатных работ в области теории и технологии целлюлозы.  
E-mail: tcbp@pstu.ru



### **ОТБЕЛКА СУЛЬФАТНОЙ ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ЕСФ-ТЕХНОЛОГИИ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА И ХЛОРИТОМ НАТРИЯ**

Исследована отбелка сульфатной хвойной целлюлозы по ЕСФ-технологии с использованием пероксида водорода в кислой среде с последующей щелочной обработкой и отбелкой хлоритом натрия в две ступени с промежуточным щелочением (Пк-Щ-Хл<sub>1</sub>-ЩП-Хл<sub>2</sub>-К). Получены уравнения регрессии и оптимизированы условия ступени делигнификации и Хл<sub>1</sub>. Приведены сравнительные характеристики небеленой и отбеленной по предлагаемой схеме целлюлозы.

*Ключевые слова:* сульфатная хвойная целлюлоза, ECF-технология, пероксидная делигнификация, отбелка хлоритом натрия, эксперимент, план Бокса, программный пакет Statgraphics Plus Version 5.0, уравнения регрессии, оптимизация, беленая целлюлоза, показатели качества.

Основной тенденцией в развитии технологии отбелки технической целлюлозы является повышение конкурентоспособности беленой целлюлозы при соблюдении требований по охране окружающей среды. В современных условиях внедрение экономичных и экологически более безопасных способов отбелки целлюлозы – одно из важнейших требований к разрабатываемым схемам и технологиям отбелки. Этим требованиям, в известной мере, удовлетворяет получение беленой целлюлозы по TCF и ECF-технологиям. Последняя считается наиболее удачной и экономически целесообразной на сегодняшний день.

Традиционная ECF-отбелка целлюлозы включает в себя последовательные стадии кислородно-щелочной делигнификации (КЩО), обработки диоксидом хлора (Д), щелочью (Щ) и пероксидом водорода (П) или диоксидом хлора. Использование кислородно-щелочной делигнификации (вместо хлорно-щелочной) в некоторой степени снижает отрицательное воздействие на окружающую среду за счет исключения из отбелки молекулярного хлора и устранения из отработанных щелоков токсичных соединений хлора и хлорлигнина. Однако при КЩО отмечено появление токсичных веществ в газовых выбросах [4].

Экологически более безопасной представляется делигнификация пероксидом водорода в щелочной среде (Пд) с включением в схему отбелки предварительного окислительного щелочения (Щп). Экологическая безопасность такой делигнификации будет даже выше, чем КЩО. Однако этот способ эффективен при отбелке только сульфитной целлюлозы [5].

Представляет интерес и может быть рассмотрена как альтернатива КЩО обработка небеленой целлюлозы пероксидом водорода после предварительной кислотно-каталитической активации [1]. Автор данной работы считает, что при отбелке лиственной сульфатной целлюлозы такая делигнифицирующая обработка дает лучшие результаты, чем КЩО, при значительно меньшей деструкции целлюлозы. Условия предварительной кислотной обработки достаточно приемлемы для производства, а экологическая безопасность такой делигнификации даже несколько выше, чем КЩО. При этом в работе [4] отмечено, что чем выше исходная жесткость целлюлозы, тем более эффективна обработка кислотой и последующая отбелка пероксидом водорода.

Результаты работы [2] показали, что пероксид водорода, активированный молибдатом натрия (mP), – сравнительно недорогой метод делигнификации, который может быть внедрен на уже существующих отбеливающих установках без каких-либо значительных капитальных затрат. Авторами установлено, что mP-делигнификация сульфатной целлюлозы (число каппа 8...12) при 80 °С в течение 180 мин приводит к удалению из целлюлозы 40...50 % лигнина. Пероксомолибдат можно использовать для отбелки как лиственной, так и хвойной целлюлозы.

Делигнификация пероксидом водорода, активированным молибдатом натрия, успешно апробирована в промышленных условиях [2].

В данной работе представлены некоторые результаты исследований отбелки сульфатной целлюлозы по ЕСФ-технологии. В экспериментах использована сульфатная целлюлоза Марийского ЦБК с довольно высоким содержанием лигнина (число каппа 38,6 ед.) и следующими показателями механической прочности: разрывная длина – 11 690 м, сопротивление продавливанию – 390 кПа, раздиранию – 620 мН, излому – 950 ч.д.п.

В качестве делигнифицирующей ступени принята обработка целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде (Пк). В отличие от описанного выше варианта катализатор (молибдат натрия) для активации пероксида водорода используется при отбелке вместе с пероксидом водорода. Кислая среда обеспечивается дозировкой серной кислоты.

Традиционно отбелку сульфатной целлюлозы после делигнифицирующих ступеней обработки проводят диоксидом хлора, обладающим хорошей избирательностью и высоким окислительным потенциалом. Однако существенным недостатком его является высокая взрывоопасность и, соответственно, невозможность транспортировки. Поэтому производство диоксида хлора сосредоточено на целлюлозно-бумажных предприятиях.

В целях упрощения технологии отбелки сульфатной целлюлозы вместо диоксида хлора использовали хлорит натрия, который по окислительному потенциалу и избирательности близок к диоксиду хлора, но обладает устойчивостью, достаточной для транспортировки в кристаллизованном состоянии. Его растворы стабильны даже на свету. На данный момент есть информация о применении этого отбеливающего реагента на американском предприятии. Кроме того, замена диоксида хлора на хлорит натрия позволит либо избежать строительства специального цеха для производства диоксида хлора, либо исключить этот взрывоопасный участок из состава предприятия, если он уже имеется.

Традиционно при отбелке сульфатной целлюлозы между двумя ступенями отбелки диоксидом хлора в кислой среде проводится щелочная обработка. В данном случае принято окислительное щелочение с добавлением к щелочи небольшого количества пероксида водорода, что дополнительно позволяет снизить загрязненность стоков, сократить расход отбеливающего реагента на последующей ступени и повысить конечную белизну целлюлозы, т. е. схема отбелки будет иметь вид:  $Xл_1$ -ЩП- $Xл_2$  [3, 6].

Таким образом, схема отбелки сульфатной целлюлозы по ЕСФ-технологии путем пероксидно-щелочной делигнификации с последующей двухступенчатой отбелкой хлоритом натрия и промежуточным окислительным щелочением имеет следующий вид: Пк-Щ- $Xл_1$ -ЩП- $Xл_2$ -К.

Были разработаны условия проведения каждой из ступеней, а также поставлены два эксперимента по плану Бокса (при  $m = 3$ ) с целью оптимизации условий обработки целлюлозы на ступенях Пк (стадия Пк-Щ) и  $Xл_1$ . В экспе-

риментах изучалось влияние на свойства целлюлозы таких факторов, как расход пероксида водорода и хлорита натрия, а также температура и продолжительность процессов. В качестве выходных параметров в обоих планах (№ 1 и № 2) были выбраны выход целлюлозы, степень провара и белизна.

Переменные факторы и уровни их варьирования представлены в табл. 1.

В ходе эксперимента № 1 (делигнификация Пк-Щ) факторы процесса варьировали только на ступени Пк, а последующую щелочную обработку проводили при постоянных условиях (концентрация массы 10 %, расход щелочи 1,5 %, температура 60 °С, продолжительность 60 мин). Приведенные значения выходных параметров соответствуют обработке по схеме Пк-Щ.

Для статистического анализа результатов экспериментов и оптимизации процессов использовали программный пакет Statgraphics Plus Version 5.0.

Результаты реализации плана эксперимента № 1 приведены в табл. 2.

Таблица 1

**Переменные факторы ступеней отбелки Пк и Хл<sub>1</sub> и пределы их варьирования**

Номер эксперимента – ступень обработки	Переменные факторы и интервалы варьирования		
	Расход реагента ( $X_1$ ), % от абс. сухого волокна	Температура ( $X_2$ ), °С	Продолжительность процесса ( $X_3$ ), мин
№ 1 – Пк	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – 1,0...5,0	60...90	60...180
№ 2 – Хл <sub>1</sub>	NaClO <sub>2</sub> – 1,5...5,0	60...90	100...180

Таблица 2

**План эксперимента № 1 и результаты его реализации**

Экспериментальные точки	Натуральные значения переменных факторов			Выходные параметры		
	$X_1$ , %	$X_2$ , °С	$X_3$ , мин	Степень провара ( $y_1$ ), п.е.	Выход ( $y_2$ ), %	Белизна ( $y_3$ ), %
1	5,0	90	180	63	91,7	41,1
2	1,0	90	180	96	96,3	36,1
3	5,0	60	180	66	93,2	43,7
4	1,0	60	180	97	96,5	37,2
5	5,0	90	60	66	94,7	40,9
6	1,0	90	60	97	96,7	36,1
7	5,0	60	60	78	96,3	41,7
8	1,0	60	60	100	97,1	36,5
9	5,0	75	120	69	94,8	42,5
10	1,0	75	120	99	96,8	37,0
11	3,0	90	120	75	94,8	38,7
12	3,0	60	120	78	95,5	40,6
13	3,0	75	180	73	93,8	39,5
14	3,0	75	60	78	95,5	39,0

Для всех выходных параметров построены стандартизованные карты Парето и графики диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения.

На основании данных карт Парето после исключения статистически незначимых эффектов получены уравнения регрессии для следующих выходных параметров:

степень провара

$$y_1 = 76,0 - 14,71x_1 - 2,19x_2 - 2,41x_3 + 7,11x_1^2 - 1,3875x_1x_2 - 1,3625x_1x_3 + 1,3625x_2x_3;$$

выход

$$y_2 = 95,1462 - 1,27x_1 - 0,44x_2 - 0,88x_3 + 0,657692x_1^2 - 0,3125x_1x_2 - 0,6375x_1x_3 - 0,492308x_3^2;$$

белизна

$$y_3 = 39,7 + 2,7x_1 - 0,68x_2 + 0,34x_3 - 0,3125x_2x_3 - 0,52x_3^2.$$

Показатель «белизна» для ступени делигнификации менее характерен.

Результаты реализации плана эксперимента № 2 (отбелка хлоритом натрия – Хл<sub>1</sub>) приведены в табл. 3.

Таблица 3

План эксперимента № 2 и результаты его реализации

Экспериментальные точки	Натуральные значения переменных факторов			Выходные параметры		
	X <sub>1</sub> , %	X <sub>2</sub> , °С	X <sub>3</sub> , мин	Степень провара (y <sub>1</sub> ), п.е.	Выход (y <sub>2</sub> ), %	Белизна (y <sub>3</sub> ), %
1	5,0	90	180	11	92,9	64,7
2	2,0	90	180	20	93,8	53,8
3	5,0	60	180	19	93,2	62,6
4	2,0	60	180	23	94,3	60,2
5	5,0	90	100	13	93,2	70,0
6	2,0	90	100	24	93,9	53,7
7	5,0	60	100	20	94,4	69,5
8	2,0	60	100	31	94,9	58,0
9	5,0	75	140	23	94,0	61,3
10	2,0	75	140	29	94,7	49,8
11	3,5	90	140	24	93,2	64,0
12	3,5	60	140	28	94,0	66,8
13	3,5	75	180	24	93,8	61,0
14	3,5	75	100	27	94,3	61,2

Из данных стандартизованных карт Парето после исключения статистически незначимых эффектов получены уравнения регрессии для следующих выходных параметров:

степень провара

$$y_1 = 28,6875 - 4,1x_1 - 2,9x_2 - 1,8x_3 - 2,6875x_1^2 - 2,6875x_2^2 - 3,1875x_3^2;$$

выход

$$y_2 = 94,0875 - 0,39x_1 - 0,38x_2 - 0,27x_3 + 0,2625x_1^2 - 0,1x_1x_3 - 0,4875x_2^2 + 0,175x_2x_3;$$

белизна

$$y_3 = 60,5731 + 5,26x_1 - 1,09x_2 - 1,01x_3 - 4,49615x_1^2 + 1,6625x_1x_2 - 1,8125x_1x_3 + 5,35385x_2^2.$$

Во всех случаях скорректированный коэффициент детерминации  $R^2 = 96,9...99,06\%$ .

Результаты расчетов оптимальных режимов проведения ступеней Пк и Хл<sub>1</sub> приведены в табл. 4, данные отбелки по оптимальным режимам – в табл. 5.

Таблица 4

**Результаты расчетов оптимальных условий делигнификации и отбелки хлоритом натрия**

Номер эксперимента – ступень обработки	Расход реагентов, % от абс. сух. волокна	Температура, °С	Продолжительность процесса, мин
№ 1 – Пк	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – 4,68	89,93	133,52
№ 2 – Хл <sub>1</sub>	NaClO <sub>2</sub> – 4,81 ед. акт. хлора (1,83 ед. ClO <sub>2</sub> )	81,98	116,14

Таблица 5

**Расчетные и экспериментальные результаты отбелки по оптимальным режимам**

Выходные параметры	Значения выходных параметров	
	расчетные	экспериментальные
Выход, %	95,5/93,9	95,9/94,0
Степень провара, п.е.	64,8/17,4	64,0/18,0
Белизна, %	– /66,2	– /66,3

Примечание. В числителе приведены данные для № 1 – Пк-Щ, в знаменателе – для № 2 – Хл<sub>1</sub>.

Отбелка целлюлозы была проведена по схеме Пк-Щ-Хл<sub>1</sub>-ЩП-Хл<sub>2</sub>-К. Условия отбелки по ступеням представлены в табл. 6, характеристики исходной целлюлозы и образцов целлюлозы, отбеленных по схемам Пк-Щ, П-Щ-Хл<sub>1</sub> и Пк-Щ-Хл<sub>1</sub>-ЩП-Хл<sub>2</sub>-К, приведены в табл. 7.

Отбелку на ступени Хл<sub>2</sub> проводили при тех же условиях, что и Хл<sub>1</sub>, только с меньшим расходом хлорита натрия.

Таблица 6

**Условия обработки и расход реагентов, % от абс. сух. волокна сульфатной целлюлозы, на отдельных ступенях отбелки**

Реагенты и условия обработки	Ступень обработки					
	Пк(опт.)-Щ		Хл <sub>1</sub> (опт.)	ЩП	Хл <sub>2</sub>	К
	Пк	Щ				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,7	–	–	0,2	–	–
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	–	–	–	–	–
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0,5	–	–	–	–	–
NaOH	–	1,5	–	1,5	–	–
NaClO <sub>2</sub> :						
ед. акт. хлора	–	–	4,81	–	3,2	–
ед. ClO <sub>2</sub>	–	–	1,83	–	1,2	–
HCl			1,5		1,5	1,5
Температура, °С	90	60	82	70	82	15...20
Продолжительность, мин	135	60	120	120	120	30

Примечание. Концентрация массы на всех ступенях отбелки – 10 %, при кислотке – 5 %.

Таблица 7

**Сравнительная характеристика небеленой и отбеленных при оптимальных условиях образцов целлюлозы**

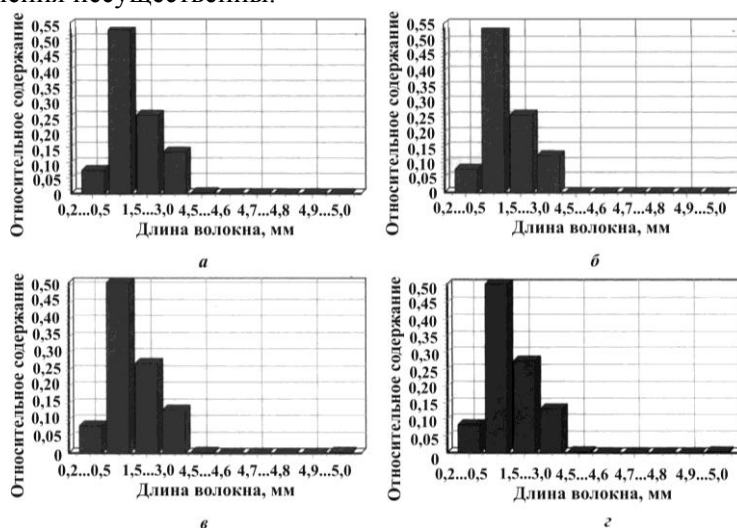
Показатели	Значения показателей целлюлозы			
	исходной	после отбелки по схеме		
		Пк-Щ	Пк-Щ-Хл <sub>1</sub>	Пк-Щ-Хл <sub>1</sub> -ЩП-Хл <sub>2</sub> -К
Степень провара, п.е.	118	64	18	4
Степень делигнификации, ед. каппа	38,6	16,4	5,6	2,2
Массовая доля лигнина в целлюлозе, %	5,79	2,47	0,83	0,38
Выход, % от небеленой целлюлозы	–	95,5	93,3	90,7
Средневзвешенная длина волок- на (на аппарате Иванова)*, мм	2,29	2,23	1,96	1,92
Результаты фракционирования на анализаторе L&W Fiber Tester:				
средняя длина волокна, мм	1,614	1,563	1,622	1,615
доля мелочи, %	4,1	4,2	4,1	4,0
грубость волокна, мкг/м	172,6	...	129,7	141,1

Окончание табл. 7

Показатели	Значения показателей целлюлозы			
	исходной	после отбелки по схеме		
		Пк-Щ	Пк-Щ-Хл <sub>1</sub>	Пк-Щ-Хл <sub>1</sub> -ЩП-Хл <sub>2</sub> -К
Показатели механической прочности (60 °ШР, 75 г/м <sup>2</sup> ):				
а) разрывная длина, м	11 690	10 630	9 550	8 840
б) сопротивление:				
продавливанию, кПа	390	310	290	280
излому, ч.д.п.	950	1050	890	790
Обезвоживаемость*, с	11	10	12	10
Медное число	0,20	0,54	0,58	0,42
Растворимость в цинкате натрия, %	15,83	17,83	16,95	16,07
Белизна, %	–	41,5	66,3	87,5
Реверсия белизны, Рс	–	2,75	2,04	0,75

\* Определена при степени помола 25 °ШР.

Из данных табл. 7 следует, что пероксидная делигнификация целлюлозы жесткостью 118 п.е. (число каппа 38,6) позволяет снизить число каппа и массовую долю лигнина в целлюлозе более чем в 2 раза при довольно низких потерях целлюлозы (общие потери 4,5 %, из которых 3,3 % – лигнин). Дальнейшая обработка хлоритом натрия в две ступени с промежуточной окислительной щелочной обработкой снижает выход целлюлозы дополнительно на 5 %, из которых 2 % – лигнин. Изменения механических свойств и показателей, характеризующих степень окислительной деструкции целлюлозы, происходит главным образом на ступени пероксидной делигнификации, однако эти изменения незначительны.



Диаграммы распределения целлюлозных волокон по длине: а – исходная целлюлоза; б – после Пк-Щ; в – после Пк-Щ-Хл<sub>1</sub>; г – беленая



Из рисунка следует, что фракционный состав целлюлозы по длине волокон в процессе отбелки изменяется незначительно и лишь на ступени пероксидной делигнификации, что выражается в некотором повышении доли мелких волокон (0,2...0,5 мм) и уменьшении доли длинных волокон (3,0...4,5). Это свидетельствует о довольно мягком делигнифицирующем воздействии на целлюлозу обработки пероксидом водорода в кислой среде с последующим щелочением.

На ступенях отбелки хлоритом натрия изменения определенных нами показателей также весьма умеренные. Происходят они в соответствии со степенью делигнификации целлюлозы, т.е. главным образом на первой ступени. При этом фракционный состав волокон по длине на этих ступенях отбелки практически не изменяется.

Грубость волокон, т.е. масса волокна на единицу длины, существенно снижается в процессе делигнификации целлюлозы, что означает улучшение проницаемости волокон и, соответственно, более эффективную отбелку на последующих ступенях. Снижение данного показателя в результате отбелки по полной схеме, вероятно, будет способствовать повышению эффективности размола целлюлозы.

Доля мелочи, т.е. числа волокон короче 0,2 мм относительно числа волокон длиннее 0,2 мм, в процессе отбелки изменяется незначительно в соответствии с делигнификацией целлюлозы. Все это свидетельствует о весьма мягком делигнифицирующем и отбеливающем воздействии на целлюлозу принятой схемы отбелки.

Таким образом, результаты исследований показали, что при отбелке сульфатной целлюлозы возможно и целесообразно использование пероксидно-щелочной делигнификации и отбелки хлоритом натрия (вместо  $\text{ClO}_2$ ). Отбелка по ЕСF-схеме (Пк-Щ-Хл<sub>1</sub>-ЩП-Хл<sub>2</sub>-К) позволяет получить целлюлозу белизной 87,5 % при сохранении показателей механической прочности на уровне, соответствующем требованиям ГОСТ 9571 для беленой целлюлозы марки ХБ-4.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демин В.А. Активация и окисление лигнина в процессах отбелки сульфатной целлюлозы. 1. Механизм активации и окисления пероксидом водорода // Химия древесины. 1994. № 3. С. 29–37.
2. Парен А., Якара Й. Использование пероксомолибдата при ЕСF-отбелке сульфатной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1999. № 1-2. С. 20–23.
3. Пат. 2347864 РФ. Способ отбелки лиственной сульфатной целлюлозы / Хакимова Ф.Х., Ковтун Т.Н., Носкова О.А. Заявл. 27.02.2009.
4. Федорова Э.И., Кузванова А.В. Проблемы отбелки сульфатной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. № 5. С. 52–54.
5. Хакимова Ф.Х., Назимов Д.Р., Ковтун Т.Н. Отбелка сульфитной целлюлозы пероксидом водорода без хлорсодержащих реагентов (сообщения 1 и 2) // Лесн. журн. 1999. №1. С. 93–101. (Изв. высш. учеб. заведений).

6. *Хакимова Ф.Х., Синяев К.А.* Исследования отбелки бисульфитной целлюлозы хлоритом натрия // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. № 5. С. 44–48.

Поступила 13.10.11

*F.Kh. Khakimova, K.A. Sinyaev, T.N. Kovtun*

Perm National Research Polytechnic University

### **ECF Bleaching of Sulphate Softwood Pulp by Hydrogen Peroxide and Sodium Chlorite**

ECF bleaching of sulphate softwood pulp is investigated using the following bleaching sequence: Pa-E-Chl<sub>1</sub>-E<sub>p</sub>-Chl<sub>2</sub>-A, where Pa is peroxide delignification in acidic medium, E – alkaline extraction, Chl – bleaching by sodium chlorite, E<sub>p</sub> – alkaline extraction with addition of peroxide, A - acidification. Regression equations are worked out and conditions of Pa and Chl<sub>1</sub> stages are optimized. Comparative characteristics of bleached and nonbleached pulp according to the above sequence are provided.

*Key words:* sulphate softwood pulp, ECF bleaching, peroxide delignification, pulp bleaching by sodium chlorite, experiment, box plan, Statgraphics Plus Version 5.0, regression equations, optimization, bleached pulp, quality indexes.