

журн. - 1990. - № 1. - С. 66 - 90. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Сульфитно-фосфорнокислая варка целлюлозы из осиновой древесины / Ю.Г. Бутко, Р.Е. Смирнов, С.В. Булгаков и др. // Целлюлоза, бумага, картон. - 1994. - № 3 - 4. - С. 28. [4]. Gas chromatographic determination monosaccharide composition of plant cell wall preparation / P.J. Harris, A.B. Blakency, R.S. Nenry, B.A. Stone // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. - 1988. - Vol. 71, N 2. - P. 272 - 295.

Поступила 30 апреля 1996 г.

УДК 676.1.023.1: 54.39

**Э.И. ФЕДОРОВА, Л.А. НИКУЛИНА, Т.А. МЕРКУЛОВА,
А.И. ТЕРЗИ, Н.Н. КАЛИНИН**

Сыктывкарский филиал С.-Петербургской лесотехнической академии
С.-Петербургская лесотехническая академия

Федорова Эльвира Ильинична родилась в 1940 г., окончила в 1963 г. Коми государственный педагогический институт, кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой целлюлозно-бумажного производства и общей химии Сыктывкарского филиала С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет более 30 печатных трудов в области химии древесины.



Меркулова Татьяна Александровна родилась в 1959 г., инженер НИЛ Сыктывкарского ЛПК, студентка 5-го курса Сыктывкарского филиала С.-Петербургской лесотехнической академии.



Калинин Николай Николаевич родился в 1937 г., окончил в 1960 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет 86 научных трудов в области инженерного оформления процессов химической переработки целлюлозы.



КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПРИ ОТБЕЛКЕ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Установлено, что применение пероксида водорода в процессах отбеливания наиболее эффективно в комплексе с другими реагентами. В этом случае в зависимости от pH среды пероксид водорода может проявлять как нуклеофильные, так и электрофильные свойства.

The use of hydrogen peroxide in the process of bleaching has been determined to be the most efficient in the combination with other reagents. In this case, hydrogen peroxide, depending on pH medium, can display both nucleophilic and electrophilic properties.

Мировое производство целлюлозы, отбеленной без использования хлора и его соединений, возросло с 4,3 млн т в 1990 г. до 27,9 млн т в 1994 г. [2].

Заменителем хлора и хлорных соединений может служить пероксид водорода в комплексе с другими реагентами: диоксидом хлора и кислородом. В связи с этим интересны исследования Д. Гирера [1], который классифицирует отбеливающие реагенты как по влиянию на субстрат, так и по окислительно-восстановительным способностям. Необходимо учитывать условия, в которых отбеливающий реагент будет действовать более эффективно, а также исключить возможность взаимодействия совмещенных реагентов между собой.

Пероксид водорода в различных средах образует различные активные частицы (HOO^- , O-O , HO^+)*. В зависимости от этого следует подбирать реагент для усиления отбеливающего эффекта. Пероксид водорода можно использовать на разных стадиях отбеливания: совместно с электрофильными реагентами – в кислых средах, с нуклеофильными – в умеренно щелочных (pH 9,5...10,5).

В работе [3] показано отсутствие принципиальных отличий в механизме воздействия на лигнин ионов Cl^- и OH^+ (H_2O_2 , H^+). Поэтому представляет интерес изучить совместное действие диоксида хлора и пероксида водорода на I ступени отбеливания целлюлозы при условии их раздельного внесения.

Значительный делигнифицирующий эффект проявляется также при использовании пероксида водорода на II ступени отбеливания совместно с кислородом. В работах [1(ч. 2), 3] показано, что гидропероксидный ион действует как на карбонильные группы лигнина, так и на хиноидные структуры, следствием чего является раскрытие кольца и дальнейший распад до простейших органических соединений. Таким образом, на этой стадии совмещение нуклеофильных реагентов будет усиливать отбеливающий эффект.

* Согласно классификации Д. Гирера.

Принцип последовательной обработки небеленой сульфатной целлюлозы электрофильными и нуклеофильными реагентами применим как при коротких, так и при многоступенчатых способах отбеливания с одинаковым расходом окислителей.

Учитывая чередование действующих на остаточный лигнин окислителей (диоксид хлора, который разрушает ароматические системы лигнина) и реагентов (пероксид водорода, который взаимодействует с образовавшимися хромофорными структурами и подвергает их глубокой фрагментации), можно управлять процессом отбеливания с целью получить заданные качественные показатели целлюлозы. При многоступенчатой схеме отбеливания этот процесс осуществляется легче.

В отличие от коротких схем отбеливания Д/П-П-Д (Д – диоксид хлора; П – пероксид водорода), где необходимо присутствие стабилизатора пероксида водорода, многоступенчатая отбеливание по схеме Д-ПЩ-Д-ПЩ-Д и ее модификации Д-ЩОП-Д-ПЩ-Д и Д-ЩОП-Д-ЩОП-Д (ПЩ – пероксид водорода в умеренно щелочной среде; ЩОП – окислительное щелочение при введении каустика, молекулярного кислорода или кислорода воздуха, пероксида водорода) позволяют проводить процесс без стабилизатора. При этом необходимо учитывать следующие факторы: предварительную обработку целлюлозы кислотами перед ступенью пероксидной отбеливания; влияние рН среды на процесс образования из пероксида водорода реакционноспособных частиц (HOO^- , HOO^\cdot , O-O^\cdot и др.), а также возрастание скорости реакции при температуре 85...90 °С. (Отрицательное воздействие молекулярного кислорода на полисахаридную часть волокна может быть понижено при использовании кислорода воздуха.)

В целях подтверждения выдвинутых предположений проведен эксперимент по отбеливанию лиственной сульфатной целлюлозы Сыктывкарского ЛПК по схемам Д/П-ПЩ-Д и Д-ЩОП-Д-ЩОП-Д.

Результаты отбеливания лиственной сульфатной целлюлозы на I ступени диоксидом хлора (ClO_2) совместно с пероксидом водорода (H_2O_2) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Номер образца	Расход, %		Фильтрат		Целлюлоза		
	ClO_2	H_2O_2	рН	Остаточный хлор, г/л	Вязкость, SKAN(сПз)	Жесткость, перм. ед	Белизна, %
Исходная целлюлоза	-	-	-	-	751 (27,3)	72,2	36,5
1	1,0	0,00	6,15	0,02	727 (24,7)	38,5	46,4
2	1,0	0,40	6,02	0,12	716 (23,6)	37,8	47,1
3	1,0	0,60	6,05	0,13	721 (24,1)	37,5	48,9
4	1,0	1,00	6,10	0,23	703 (22,3)	35,7	50,1
5	-	-	-	-	640 (17,9)	35,1	42,4

Примечания. 1. Условия отбеливания: концентрация массы 10 %; температура 70 °С; продолжительность 180 мин. 2. Условия хлорирования образца 5: расход хлора 4 %; температура 20 °С; продолжительность 60 мин. 3. Номер образца совпадает с номером опыта.

Таблица 2

Номер образца	I ступень			II ступень				III ступень		Белизна, %
	Расход, %		pH	Расход, %			pH	Расход, %		
	ClO ₂	H ₂ O ₂		H ₂ O ₂	NaOH	Na ₂ SO ₃		ClO ₂	NaOH	
1	0,2	0,80	6,50	1,00	1,0	3,0	8,80	0,5	0,2	63,3
2	0,4	0,80	3,70	1,00	1,0	3,0	8,40	0,5	0,2	70,0
3	0,8	0,80	2,70	1,00	1,0	3,0	10,50	0,5	0,2	82,5
4	0,8	0,25	1,50	1,25	3,5	3,5	10,80	0,5	0,2	85,1
5	0,8	-	1,50	1,50	3,5	3,5	-	0,5	0,2	85,7
6	1,5	0,50	1,67	2,00	1,3	3,5	-	0,5	0,2	81,5
7	1,5	-	1,67	2,50	1,3	3,5	-	0,5	0,2	82,3

Примечания. 1. Условия отбелки: концентрация массы 10 %; температура на I, II и III ступенях соответственно 80, 85 и 75 °С; продолжительность на I и II ступенях 180 мин, на III – 120 мин. 2. Номер образца совпадает с номером опыта.

Результаты отбелки подтверждают возможность использования пероксида водорода на I ступени отбелки совместно с диоксидом хлора, при этом механические свойства целлюлозы не ухудшаются, а белизна заметно растет.

В табл. 2 приведены результаты отбелки целлюлозы по укороченной трехступенчатой схеме Д/П-ПЩ-Д при различных соотношениях расхода ClO₂ и H₂O₂ на I ступени.

Диоксид хлора является сильным отбеливающим реагентом, в кислой среде он действует как электрофил, и поэтому на I ступени его расход совместно с пероксидом водорода не должен быть ниже 0,8...1,0 %. Однако увеличение расхода диоксида хлора до 1,5 % не эффективно при отбелке по трехступенчатой схеме. Результаты опытов показывают, что расход пероксида водорода на II ступени заметно влияет на эффективность отбелки. Условия отбелки на III ступени приняты такими же, как на Сыктывкарском ЛПК.

Проведенный эксперимент позволяет подобрать режим отбелки по трехступенчатой схеме для получения белой целлюлозы удовлетворительного качества.

В табл. 3 приведены режим и результаты отбелки лиственной целлюлозы по схеме Д-ЩОП-Д-ЩОП-Д.

Исходная небеленая целлюлоза обработана серной кислотой, содержащейся в кислотных реакторных остатках (КРО), тщательно промыта водой от остаточной щелочности и примесей. На II и III ступенях целлюлозная масса обработана кислородом воздуха. Поскольку расход отбельных реагентов на I и II ступенях невелик, обработку кислотой проводить обязательно. При работе с исходной целлюлозой без

Таблица 3

Номер образца	Условия отбелки						Целлюлоза		
	Расход, %			Концентрация массы, %	рН	Температура, °С	Продолжительность, мин	Жесткость, перм. ед.	Белизна, %
	ClO ₂	H ₂ O ₂	NaOH						
Исходная целлюлоза	-	-	-	-	-	-	-	70,0	-
1	0,4	-	-	7	2,5...3,0	40	60	-	-
2	-	0,5	1,0	10	9,0...10,0	90	120	-	-
3	0,6	-	-	10	2,5...3,0	70	120	-	-
4	-	0,5	1,0	10	10,0...10,5	90	120	-	-
5	0,5	-	0,2	7	5,0...6,7	70	120	5,4	87,6

Примечание. Номер образца совпадает с номером ступени отбелки.

обработки кислотой и промывки конечная белизна не превышает 75 %. Возможно внесение КРО в массу на I ступени, что оказывает влияние на качество целлюлозы и экономически более выгодно, чем применение серной кислоты.

Выводы

Результаты исследований показали возможность отбелки пероксидом водорода в комплексе с диоксидом хлора и кислородом по схемам Д/П-ПЩ-Д и Д-ЩОП-Д-ЩОП-Д (причем отбелка по пятиступенчатой схеме проведена без стабилизатора). При отбелке целлюлозы по трехступенчатой схеме более эффективно использование пероксида водорода на II ступени. Отбелка целлюлозы по пятиступенчатой схеме выявила возможность сокращения расхода пероксида водорода в комплексе с кислородом.

Режим отбелки пероксидом водорода на I ступени требует добавления кислоты для достижения оптимальных значений рН среды, для чего предложено использовать КРО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гирер Д. Основные принципы отбелки // *Holzforchung*. - 1990. - 44. - Ч.1: Катионные и радикальные процессы. - № 5. - С. 387 - 394; Ч.2: Анионные процессы. - № 6. - С. 395 - 400. [2]. Мак-Донно Т. Дж. Последние достижения в области технологии производства беленой целлюлозы // Докл. / ПАПФОР-94. - 1994. - С.184 - 206. [3]. Omori S, Nonni, Denu E. // *Holzforchung*. - 1990. - 44, N 4. - S. 385 - 390.

Поступила 27 декабря 1996 г.