

УДК 676.163.023.1

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

© *Ф.Х. Хакимова**, *К.А. Синяев*, *Р.Э. Андраковский*

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский пр., 29, Пермь, 614990 (Россия),
e-mail: oa-noskova@mail.ru*

Работа посвящена исследованию возможности и целесообразности бесхлорной отбелки жесткой сульфитной целлюлозы повышенного выхода по ECF-технологии с получением целлюлозы для химической переработки, весьма востребованной в стране и в мире. Получение древесной растворимой целлюлозы актуально для замены хлопковой целлюлозы, получаемой из импортного сырья.

Исследованы условия отбелки и облагораживания сульфитной целлюлозы с получением растворимой целлюлозы ЦА марки П. С этой целью разработаны новые экологически надежные короткие схемы отбелки и облагораживания сульфитной целлюлозы с использованием всего двух окислительных реагентов – пероксида водорода и хлорита натрия (ECF-технология).

В основе схем отбелки использован разработанный ранее авторами вариант ECF-технологии.

Отбелкой по ECF-технологии получена белая облагороженная целлюлоза ЦА марки П по всем предложенным схемам, в том числе по укороченной схеме Пк-Щ-Хт₁-ГО-Хт₂-К; получена целлюлоза повышенного выхода вследствие хорошей избирательности использованных химикатов при разработанных условиях делигнификации и отбелки, что способствует экономии древесины. Показана также возможность получения по приведенной схеме вискозной целлюлозы.

Результаты исследований показали возможность получения древесной целлюлозы ЦА марки П из указанного сырья по технологии TCF с применением для делигнификации и для отбелки (после облагораживания) пероксида водорода в кислой и традиционной щелочной среде соответственно.

Ключевые слова: древесная сульфитная целлюлоза, отбелка, облагораживание, ECF и TCF-технологии, пероксид водорода, хлорит натрия, целлюлоза для нитрования, вискозная целлюлоза, показатели качества.

Введение

Бумажная промышленность вырабатывает волокнистую целлюлозу для производства различных видов бумаги и картона, а также специальные виды растворимой целлюлозы со строго определенными специфическими свойствами, предназначенные для химической переработки (ХП). Целлюлоза эта отличается высоким содержанием α -целлюлозы, высокой химической чистотой (минимальным содержанием нецеллюлозных примесей – гемицеллюлоз, лигнина, экстрактивных и минеральных веществ), молекулярной однородностью и необходимой реакционной способностью [1, 2].

Указанные характеристики целлюлозы формируются в процессах варки, отбелки и облагораживания. Наилучшим сырьем для химической переработки является хлопковая и древесная растворимая целлюлоза. Хлопковая целлюлоза в настоящее время является импортируемым дорогостоящим и дефицитным сырьем и часто неудовлетворительного качества [3, 4]. Производство древесной растворимой целлюлозы в промышленных масштабах в России приостановлено, тогда как в зарубежной практике получение такой целлюлозы востребовано и широко распространено, так как спрос на данный вид целлюлозы велик [5]. В частности,

Хакимова Фирдавес Харисовна – доктор технических наук, профессор, e-mail: oa-noskova@mail.ru

Синяев Константин Андреевич – кандидат технических наук, доцент, e-mail: tcbp@pstu.ru

Андраковский Руслан Эдуардович – аспирант, e-mail: tcbp@pstu.ru

потребность в природном полимере – целлюлозе – испытывают производители нитратов целлюлозы, имеющих широкий спектр использования [6].

Потеря «узбекского» хлопка с распадом СССР заставляет искать замену высококачествен-

* Автор, с которым следует вести переписку.

ному сырью, что приводит к необходимости проведения исследований по получению целлюлозы, не уступающей по своим свойствам целлюлозе из хлопка. Задача эта имеет большое значение для производства пороха и оборонной промышленности.

Таким образом, актуальной является разработка современных технологий получения древесной целлюлозы для ХП и возобновление в России производства растворимой целлюлозы (в частности, для нитрования) [7].

Наиболее удобным полуфабрикатом при получении растворимой целлюлозы для ХП является сульфитная еловая целлюлоза – мягкая, хорошо и равномерно проваренная с небольшим содержанием остаточных лигнина и гемицеллюлоз [8].

Основной тенденцией развития технологии и проводимых исследований в области отбелки технической целлюлозы является повышение конкурентоспособности беленой целлюлозы при соблюдении требований к процессам отбелки по охране окружающей среды, т.е. внедрение экономичных и экологически более безопасных способов отбелки целлюлозы [9–11].

К настоящему времени этим требованиям в известной мере удовлетворяет получение беленой целлюлозы без применения молекулярного хлора по ECF (Elemental Chlorine Free) – и без хлорсодержащих реагентов по TCF (Total Chlorine Free) – технологиям [11, 12]. Целесообразность использования того или иного варианта оценивается, соответственно, в первую очередь с точки зрения экономичности и экологической безопасности схемы отбелки. Наиболее удачной и экономически целесообразной сегодня считается ECF-технология, так как производство TCF требует более высоких затрат [13–15].

Отбелка по ECF-технологии чаще всего предполагает использование на стадии делигнификации кислородно-щелочной обработки (КЩО), а на стадии добелки – обработки диоксидом хлора. Однако при КЩО отмечается появление токсичных веществ в газовых выбросах [16, 17]. Другие известные недостатки способа – низкая селективность процесса и, соответственно, высокие потери волокна, а также сложность применяемого оборудования – процесс идет при повышенном давлении.

Экологически более безопасной представляется делигнификация пероксидом водорода в щелочной среде (Пд) с включением в схему отбелки предварительного окислительного щелочения (ЩП). Экологическая безопасность такой делигнификации (ЩП-Пд) будет даже выше, чем кислородно-щелочной. Однако он эффективен при отбелке только сульфитной целлюлозы для производства бумаги [18].

В исследованиях по отбелке сульфатной целлюлозы авторами для более глубокой делигнификации разработана схема с использованием на первой ступени процесса обработки целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде с обязательной последующей щелочной обработкой (Пк-Щ) [19]. Процесс катализируемый, но значительно проще, чем КЩО, так как проводится при атмосферном давлении. Поэтому делигнифицирующая часть схемы отбелки целлюлозы для ХП в данной работе принята Пк-Щ.

Традиционно отбелка сульфитной целлюлозы для ХП проводилась с использованием в схеме отбелки гипохлорита натрия с целью регулирования вязкости целлюлозы, что в настоящее время не соответствует современным экологическим требованиям. В настоящее время отбелка сульфатной целлюлозы после делигнифицирующих ступеней обработки проводится диоксидом хлора – уникальным и самым эффективным реагентом как для делигнификации, так и для отбелки целлюлозы. Однако существенным недостатком его является невозможность транспортировки и производство диоксида хлора на целлюлозно-бумажных предприятиях, что осложняет производство.

С целью устранения этого недостатка авторами разработаны схемы отбелки целлюлозы с заменой диоксида хлора на хлорит натрия, который по окислительному потенциалу и избирательности близок к диоксиду хлора. Поэтому в исследованиях диоксид хлора заменен хлоритом натрия, который хорошо растворим в воде и легко транспортируется в виде порошка. Отбеливающим агентом хлорита натрия также является диоксид хлора. Предыдущие исследования авторов показали высокую эффективность применения этого реагента при делигнификации и отбелке целлюлозы [20].

При получении целлюлозы для ХП в схему отбелки целлюлозы после делигнифицирующих ступеней включается облагораживание, которое проводится обработкой щелочью. Облагораживание переводит в раствор гемицеллюлозы, низкомолекулярные фракции целлюлозы (продукты распада целлюлозы), остаточный лигнин, смолы, что и приводит к повышению содержания в целлюлозе α -целлюлозы. В нашем случае используется горячее щелочное облагораживание, которое связано с большими химическими потерями волокна – до 25% [2].

В данной работе сделана попытка выяснить возможность и целесообразность получения растворимой целлюлозы из нетрадиционной жесткой еловой сульфитной целлюлозы с высоким содержанием остаточного (после варки) лигнина.

Экспериментальная часть

Для исследований использована промышленная небеленая сульфитная целлюлоза Кондопожского ЦБК весьма высокой жесткости, т.е. с высокой массовой долей лигнина.

Исходя из вышеизложенного, делигнификация целлюлозы принята пероксидом водорода в кислой среде (процесс катализируемый) с последующей обработкой щелочью, т.е. Пк-Щ, а добелка (отбелка) целлюлозы – хлоритом натрия (Хт). В основе рассмотренных для отбелок различных схем принята разработанная авторами ранее схема Пк-Щ-Хт₁-Щ-Хт₂-К [19, 20]. Поскольку задача исследований состояла в разработке технологии получения древесной целлюлозы для химической переработки, в схему отбелки в каждом случае включено горячее щелочное облагораживание (ГО).

Разработаны условия проведения основных ступеней отбелки. С целью оптимизации условий нетрадиционного варианта делигнификации (Пк-Щ) поставлен эксперимент по плану Бокса (при $m=3$). В эксперименте изучалось влияние на свойства целлюлозы трех факторов – расхода отбеливающего реагента (пероксида водорода), температуры и продолжительности процесса.

В качестве выходных параметров выбраны степень провара и выход целлюлозы, достаточно четко характеризующие процесс делигнификации.

Для статистического анализа результатов экспериментов и оптимизации процессов использовали программный пакет Statgraphics Plus Version 5.0 [21]. Условия отбелки хлоритом натрия также оптимизированы авторами с применением математического планирования экспериментов и программного пакета Statgraphics Plus Version 5.0 [21, 22].

Массовая доля «вредной смолы» определена методом сепарирования целлюлозы на лабораторной мешалке [23]. Навеску технической целлюлозы массой 35 г сепарировали в дистиллированной воде при концентрации 1%, скорости вращения мешалки 1000 мин⁻¹ и температуре 20–25 °С в течение двух часов. Смола отлагалась на сетке поверхностью 100 см², прикрепленной к пропеллеру мешалки. Эту смолу после окончания опыта смывали ацетоном, споласкивали также ацетоном стакан из нержавеющей стали, в котором проводили сепарирование, фильтровали, растворитель отгоняли, смолу сушили и взвешивали.

В работе использовали следующие стандартные методы анализа целлюлозы: определение степени провара (перманганатным методом) – ГОСТ 9109, массовой доли лигнина в целлюлозе – ГОСТ 11960, белизны – ГОСТ 7690, вязкости 1%-го медно-аммиачного раствора целлюлозы – ГОСТ 14363.2, массовой доли в целлюлозе: α -целлюлозы – ГОСТ 6840, золы – ГОСТ 18461, смол и жиров – ГОСТ 6841.

Обсуждение результатов

Отбелке подвергалась жесткая сульфитная целлюлоза с массовой долей лигнина 6%, предназначенная для получения бумаги. Характеристика небеленой целлюлозы приведена в таблице 1.

Целлюлоза отличается высоким числом Каппа, высокой массовой долей экстрактивных веществ, «вредной» смолы и высокими показателями механической прочности.

Исследования направлены на разработку схем отбелки по ECF-технологии с использованием лишь двух окислительных отбеливающих реагентов – пероксида водорода и хлорита натрия, отбеливающим агентом которого является диоксид хлора.

Таблица 1. Характеристика небеленой сульфитной целлюлозы

Показатели целлюлозы	Значение показателей	Показатели целлюлозы	Значение показателей
Степень провара, п.е.	130	Механические показатели (75 г/м ² , 60°ШР): разрывная длина, м сопротивление продавливанию, кПа сопротивление излому при многократных перегибах, ч.д.п.	10250 430 810
Число Каппа	35.3		
Массовая доля в целлюлозе:			
лигнина, %	6.0		
экстрактивных веществ, %	1.3		
«вредной» смолы, мг/100 г целлюлозы	19.0		
Белизна, %	60.6		

Условия пероксидной делигнификации (в кислой среде) оптимизированы с использованием плана Бокса (при $m=3$). Переменные факторы и пределы их варьирования – таблица 2.

Факторы процесса варьировали только на ступени Пк, а последующую щелочную обработку проводили при постоянных условиях: температура – 70 °С, продолжительность – 120 мин и концентрация массы – 10%.

В соответствии с программным пакетом Statgraphics Plus, для выходных параметров построены стандартизованные карты Парето, на основании которых после исключения статистически незначимых эффектов получены следующие уравнения регрессии для выходных параметров (в кодированных переменных):

$$\text{– степень провара: } y_1=100.5-7.3 \times x_1-1.7 \times x_2-1.5 \times x_3-1.75 \times x_1 \times x_3+1.25 \times x_2 \times x_3+1.6 \times x_3^2$$

$$\text{– выход целлюлозы: } y_2=95.2-0.31 \times x_1-0.19 \times x_2-0.19 \times x_3-0.1125 \times x_1 \times x_3+0.31 \times x_2^2$$

Скорректированные коэффициенты детерминации соответственно $R^2_1=99.48\%$, $R^2_2=96.78\%$. Близость рассчитанных коэффициентов детерминации к 100% говорит о хороших прогностических свойствах полученных моделей процесса.

Графики диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения, представленные в координатах, линеаризующих нормальное распределение, показали, что точки на графике находятся вблизи этой прямой, что указывает на близость их распределения к нормальному.

Задачи оптимизации процесса: выход целлюлозы $\geq 95\%$; степень провара целлюлозы ≤ 95 п.е.

На основе математических моделей процессов выполнен компьютерный расчет оптимальных условий проведения степени делигнификации Пк (табл. 3).

В таблице 4 представлены оптимизированные условия обработки целлюлозы на нетрадиционных ступенях отбелки Пк₁, Пк₂, Хт. Условия остальных ступеней отбелки – ГО, Щ, П, К – традиционные.

В таблице 5 представлены результаты отбелки сульфитной целлюлозы по технологии ECF. Задача исследований – получить из жесткой сульфитной целлюлозы беленую облагороженную целлюлозу, по показателям качества соответствующую требованиям для древесной целлюлозы ЦА марки П или К [24], а также выяснить возможность получения по такой технологии вискозной целлюлозы. В таблице приведены также показатели целевой целлюлозы.

Для наглядности изменения в процессе отбелки двух показателей целлюлозы (степени провара и выхода целлюлозы), достаточно четко характеризующих процесс, представлены на рисунке.

Поскольку исходная целлюлоза отличается высоким содержанием лигнина, в схеме отбелки принято 2 ступени делигнификации пероксидом водорода в кислой среде. При этом щелочную обработку второй ступени делигнификации объединили с горячим щелочным облагораживанием и схема 1 – ECF получила вид Пк₁-Щ-Пк₂-ГО-Хт-К. В схеме реализован способ обеспечения эффективности схемы отбелки целлюлозы путем чередования обработки целлюлозы в кислой и щелочной средах.

Таблица 2. Переменные факторы и пределы их варьирования

Характеристики плана	Переменные факторы и интервалы варьирования			
	Кодированные значения переменных	Расход H ₂ O ₂ , % от а.с. волокна (X ₁)	Температура, °С (X ₂)	Продолжительность процесса, мин (X ₃)
Основной уровень	0	4	78	140
Шаг варьирования	λ	2	18	40
Верхний уровень	+1	6	96	180
Нижний уровень	-1	2	60	100

Таблица 3. Оптимальные режимы ступени Пк и результаты делигнификации

Факторы процесса отбелки	Значения факторов	
	расчетные	экспериментальные
Расход H ₂ O ₂ , % от а.с. волокна	4.51	4.50
Температура процесса, °С	69.93	70
Продолжительность обработки, мин	119.72	120
Выходные параметры		
Выход целлюлозы, %	95.0	95.2
Степень провара, п.е.	92.5	93.0

Таблица 4. Оптимизированные условия обработки целлюлозы

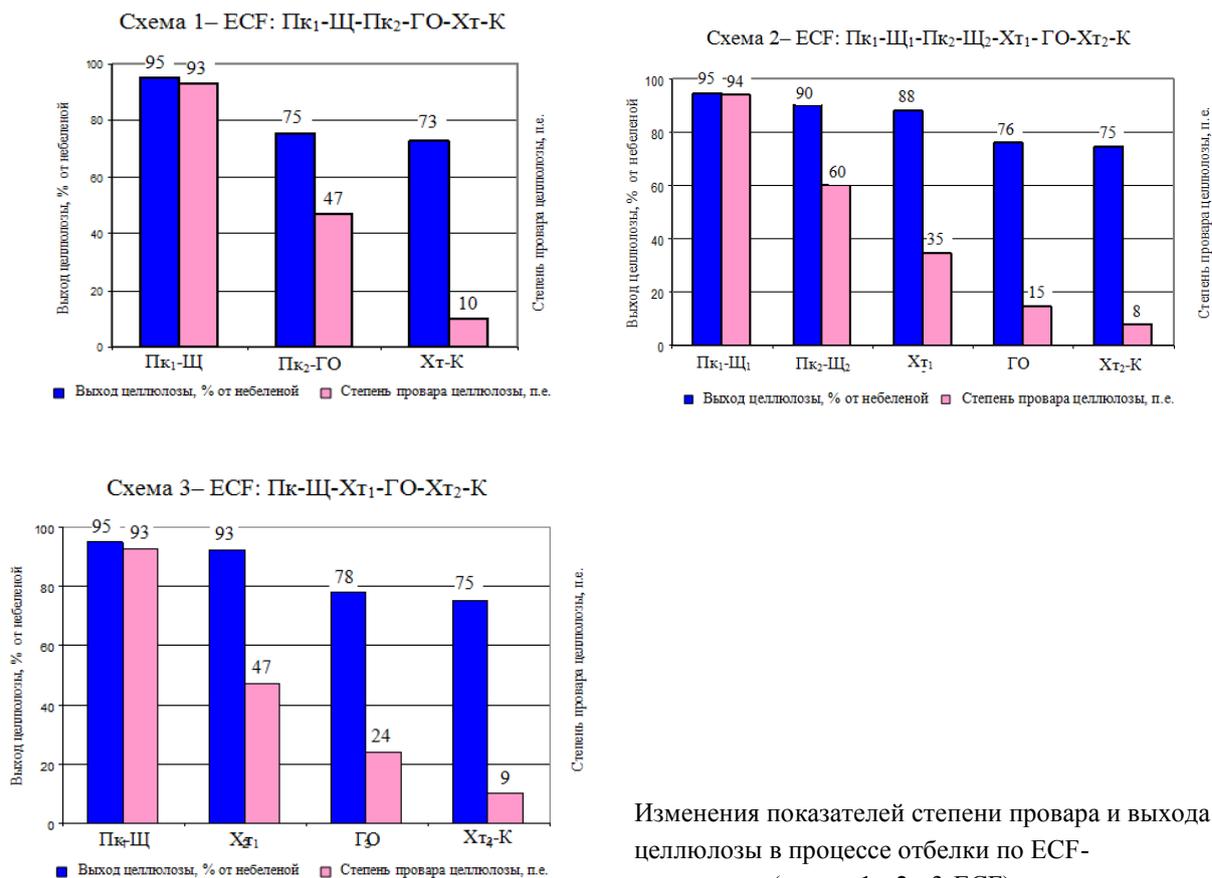
Степень отбелки	Применяемые реагенты	Расход реагента, % от а.с. волокна	Условия обработки			
			Концентрация массы, %	Температура, °С	Продолжительность обработки, мин	pH
Пк ₁	H ₂ O ₂	4.5	10.0	70	120	3.5–4.5
	H ₂ SO ₄	0.75				
	Na ₂ MoO ₄	0.5				
Пк ₂	H ₂ O ₂	4.0	10.0	70	120	3.5–4.5
	H ₂ SO ₄	0.75				
	Na ₂ MoO ₄	0.5				
Хт	NaClO ₂	2.0 (ед. ClO ₂)	10.0	70	120	4.0–4.5
	HCl	0.6				

Таблица 5. Схемы и результаты отбелки сульфитной целлюлозы для химической переработки (технология ECF)

№ схемы	Степени отбелки	Показатели целлюлозы					
		Массовая доля лигнина, %	Степень делигнификации, %	Массовая доля в целлюлозе, %:		Динамическая вязкость, мПа·с	Белизна, %
				α-целлюлозы	смола и жиров		
Пк₁–Щ–Пк₂–ГО–Хт–К							
1-ECF	Пк ₁ –Щ	3.2	46.3	–	–	–	–
	Пк ₂ –ГО	1.2	80.0	92.1	0.22	38.2	–
	Хт–К	0.27	95.5	92.0	0.18	35.3	85
Пк₁–Щ₁–Пк₂–Щ₂–Хт₁–ГО–Хт₂–К							
2-ECF	Пк ₁ –Щ ₁	3.3	45.0	–	–	–	–
	Пк ₂ –Щ ₂	1.5	75.0	–	–	–	–
	Хт ₁	1.1	81.7	–	–	–	–
	ГО	0.35	94.2	92.6	0.25	40.1	–
	Хт ₂ –К	0.2	96.7	92.4	0.24	37.7	88
Пк–Щ–Хт₁–ГО–Хт₂–К							
3-ECF	Пк ₁ –Щ ₁	3.2	46.7	–	–	40.2	–
	Хт ₁	1.4	76.7	–	–	60.9	–
	ГО	0.9	85.0	92.1	0.23	75.5	–
	Хт ₂ –К	0.2	96.7	92.6	0.22	50.1	90
Нормы для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П		≤0,4	–	≥92.0	≤0.6	30–55	–
Показатели качества сульфитной вискозной целлюлозы (ГОСТ 5982-84):							
Первый сорт		–	–	≥92.0	≤0.30	24.0±2.5	≥90
Второй сорт		–	–	≥90.0	≤0.35	22.5±2.5	≥90

Из данных таблицы 5 следует, что две степени делигнификации и ГО обеспечили степень делигнификации 80%. При этом все показатели качества полученной целлюлозы соответствовали нормам для целевой целлюлозы, кроме показателя «массовая доля лигнина». Отбелка облагороженной целлюлозы хлоритом натрия в одну степень (Хт) позволила достичь степени делигнификации 95% и снизить массовую долю лигнина в целлюлозе до нормы на целевую целлюлозу. Это связано с тем, что целлюлоза после ГО набухшая и созданы благоприятные условия, повышающие эффект воздействия химикатов на волокна целлюлозы. Таким образом, по принятой схеме отбелки в 5 ступеней получена беленая облагороженная целлюлоза, по всем показателям качества (массовая доля α-целлюлозы, лигнина, смола и жиров, а также вязкость целлюлозы) соответствующая целевой целлюлозе ЦА марки П. Целлюлоза получена невысокой белизны, но в нашем случае это не имело значения, так как по требованиям к характеристике целевой древесной целлюлозы показатель белизны не нормируется.

Результаты отбелки и облагораживания по показателю выхода целлюлозы (рис.) свидетельствуют о довольно мягком воздействии пероксида водорода и хлорита натрия при использованных условиях делигнификации и отбелки на углеводную часть технической целлюлозы – общие потери волокна составили всего 27%, из которых ~6% приходится на лигнин.



Изменения показателей степени провара и выхода целлюлозы в процессе отбелки по ECF-технологии (схемы 1-, 2-, 3-ECF)

В задачи исследования входило также выяснение возможности получения по разработанной технологии белой облагороженной целлюлозы, по показателям качества соответствующей требованиям для вискозной целлюлозы, в том числе и показателя белизны. По схеме 1-ECF получена целлюлоза, по ряду показателей (массовой доле α -целлюлозы, смол и жиров) отвечающая нормам для вискозной целлюлозы. С целью повышения белизны целлюлозы при сохранении всех остальных показателей в схеме 2-ECF использовали две ступени пероксидной делигнификации и две ступени отбелки хлоритом натрия, т.е. диоксидом хлора. Вследствие высокой избирательности воздействия диоксида хлора на лигнин повысились степень делигнификации целлюлозы и выход белой целлюлозы от небеленой, улучшились все показатели белой облагороженной целлюлозы. Повысилась белизна целлюлозы, но не соответствовала нормам для вискозной целлюлозы. Однако число ступеней отбелки повысилось до семи.

Попытка снизить количество ступеней отбелки до пяти (что не характерно для отбелки растворимой целлюлозы) и сохранить полученные результаты оказалась успешной (схема 3-ECF). В схеме всего одна ступень пероксидной делигнификации (Пк-Щ) и две ступени отбелки хлоритом натрия. По сравнению с предыдущей схемой (2-ECF) в этой короткой схеме отбелки были несколько (по 0.5% от абсолютно сухого волокна) повышены расходы пероксида водорода и хлорита натрия. По сравнению со схемой 2-ECF без изменения остались все результаты отбелки, повысились показатели вязкости и белизны целлюлозы. Таким образом, белая облагороженная целлюлоза по всем показателям качества, кроме вязкости, отвечала нормам для вискозной целлюлозы.

Обращает на себя внимание снижение массовой доли лигнина в целлюлозе в процессе ГО в схемах 2-ECF и 3-ECF, что объясняется проведением процесса облагораживания после обработки целлюлозы в кислой среде.

Все образцы белой облагороженной целлюлозы, полученные по ECF-схемам, по показателям качества соответствует целевым нормам, то есть требованиям к марке П древесной целлюлозы ЦА.

Далее была сделана попытка получить такую же древесную белую и облагороженную целлюлозу ЦА марки П по аналогичной технологии по TCF-схеме с использованием одного окислительного реагента – пероксида водорода (табл. 6).

Таблица 6. Схемы и результаты отбелки сульфитной целлюлозы для химической переработки (технология TCF)

Ступени отбелки	Выход целлюлозы, % от исходной	Степень провара, п.е.	Показатели целлюлозы				
			Массовая доля лигнина, %	Степень делигнификации, %	Массовая доля в целлюлозе, %		Динамическая вязкость, мПа·с
					α -целлюлозы	смола и жиров	
Схема 1-TCF Пк ₁ -Щ ₁ -Пк ₂ -ГО-Пк ₃ -Щ ₂ -К							
Пк ₁ -Щ ₁	95.0	94	3.2	46.7	–	–	–
Пк ₂ -ГО	75.1	50	1.3	78.3	92.1	0.18	38.6
Пк ₃ -Щ ₂ -К	73.3	34	1.0	83.3	91.8	0.16	23.3
Схема 2-TCF Пк ₁ -Щ ₁ -Пк ₂ -ГО-П-К							
Пк ₁ -Щ ₁	95.0	93	3.25	46.7	–	–	–
Пк ₂ -ГО	92.3	47	1.28	80.0	92.3	0.18	38.0
П-К	74.4	34	1.05	81.7	92.0	0.08	33.3
Нормы для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П			≤0.4	–	≥92.0	≤0.6	30–55

В результате исследований получили две приемлемые схемы отбелки и облагораживания по TCF-технологии. Схема 1-TCF, вследствие высокого содержания лигнина в исходной целлюлозе (~6%), включает 3 ступени делигнификации и отбелки целлюлозы пероксидом водорода.

Однако в беленой облагороженной целлюлозе остаточное содержание лигнина составило 1.0%, что значительно выше требований к целевой целлюлозе. При этом показатель вязкости целлюлозы ниже нормы для целевой целлюлозы, что является следствием обработки целлюлозы после ГО пероксидом водорода в кислой среде (Пк₃-Щ₂), т.е. при условиях делигнификации. После ступени ГО набухшую в щелочной среде целлюлозу следует отбеливать осторожно, в мягких условиях с целью сохранения вязкости целлюлозы. Принятые условия обработки на последней ступени отбелки целлюлозы (добелке) оказались более жесткими и привели к существенному снижению вязкости целлюлозы.

В схеме 2-TCF с целью сохранения вязкости целлюлозы третья ступень обработки (Пк₃-Щ₂) была заменена традиционной отбелкой пероксидом водорода в обычных условиях (в щелочной среде с традиционным составом отбелочного раствора), т.е. число ступеней отбелки сократилось до пяти. В результате получена беленая облагороженная целлюлоза весьма хорошей величины выхода (74%) со всеми показателями качества, соответствующими целевым нормам, кроме массовой доли в целлюлозе лигнина.

Результаты предварительных исследований дают основание считать, что из очень жесткой сульфитной целлюлозы (130 п.е.) повышенного выхода по технологии TCF с использованием одного окислительного реагента – пероксида водорода – возможно получение древесной целлюлозы для химической переработки ЦА марки П при весьма умеренных потерях волокна. Однако требуемая степень делигнификации на данном этапе не обеспечена.

В таблице 7 представлены физико-химические свойства беленых облагороженных сульфитных целлюлоз (сводная) с показателями качества, соответствующими целевым, полученных по ECF и TCF-технологиям.

Из данных таблицы 7 следует, что целевым нормам для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П соответствуют:

– образцы целлюлозы, полученные по предложенным схемам технологии ECF, по всем показателям качества;

– образец 2-TCF по показателям качества, кроме массовой доли лигнина.

Важной особенностью отбелки по принятым схемам является высокая степень обессмоливания целлюлозы, что весьма важно для сульфитной целлюлозы.

Исследования по технологии отбелки ECF привели к еще одному положительному результату – образец беленой облагороженной целлюлозы 3-ECF по всем показателям, кроме вязкости, соответствует двум маркам вискозной целлюлозы, то есть с применением только двух окислительных отбеливающих реагентов по технологии всего в пять ступеней можно получить беленую облагороженную растворимую целлюлозу с более высокими требованиями к качеству – вискозную целлюлозу.

Таблица 7. Физико-химические показатели облагороженных беленых сульфитных целлюлоз для химической переработки (сводная)

№ образца	Схема отбелки	Выход целлюлозы, % от		Массовая доля в целлюлозе, %:			Вязкость целлюлозы, мПа·с	Белизна целлюлозы, %
		исходной древесины	небеленой целлюлозы	лигнина	α -целлюлозы	смоли и жиров		
Технология TCF								
2 TCF	ПК ₁ -Щ-ПК ₂ -ГО-П-К	41.0	73.3	1.05	91.8	0.08	33.3	–
Технология ECF								
1 ECF	ПК ₁ -Щ-ПК ₂ -ГО-ХТ-К	40.8	72.9	0.27	92.0	0.18	35.3	85
2 ECF	ПК ₁ -Щ ₁ -ПК ₂ -Щ ₂ -ХТ ₁ -ГО-ХТ ₂ -К	42.2	75.3	0.20	92.4	0.24	37.7	88
3 ECF	ПК-Щ-ХТ ₁ -ГО-ХТ ₂ -К	42.4	75.8	0.20	92.6	0.22	50.5	90
Нормы для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П				≤0.4	≥92.0	≤0.6	30–55	–
Показатели качества сульфитной вискозной целлюлозы (ГОСТ 5982-84):								
Первый сорт				–	≥92.0	≤0.30	24.0±2.5	≥90
Второй сорт				–	≥90.0	≤0.35	22.5±2.5	≥90

В связи с этим представляет интерес возможность регулирования вязкости целлюлозы на заключительной ступени отбелки хлоритом натрия и разработка соответствующих условий, что позволит заменить используемый для этих целей до настоящего времени гипохлорит натрия.

Не менее важным является вопрос выхода растворимой целлюлозы как из небеленой целлюлозы, так и от исходной древесины – в наших исследованиях 73.3–75.8% из небеленой целлюлозы и 40–42% – из древесины, вследствие хорошей избирательности использованных химикатов при разработанных условиях делигнификации и отбелки. В случае получения целлюлозы для ХП по традиционной технологии из мягкой сульфитной целлюлозы выход растворимой целлюлозы из древесины не более 34–35%.

Таким образом, в случае получения целлюлозы ЦА марки П из жесткой древесной целлюлозы по предлагаемой технологии вполне реальна экономия древесины на 5–7% за счет повышенного выхода беленой облагороженной целлюлозы.

Заключение.

1. Из жесткой сульфитной целлюлозы с высокой массовой долей лигнина (~6%):

– по ECF-технологии с использованием всего двух окислительных отбеливающих реагентов – пероксида водорода и хлорита натрия – по всем предлагаемым схемам отбелки получена белая облагороженная целлюлоза ЦА марки П; по укороченной схеме ПК-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К получена растворимая целлюлоза повышенного выхода, что способствует экономии древесины (на 5–7%) по сравнению с отбелкой целлюлозы традиционно из мягкой сульфитной целлюлозы;

– показана возможность получения по ECF-схемам, в том числе по укороченной схеме ПК-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К, вискозной целлюлозы;

– по технологии TCF с применением одного окислительного отбеливающего реагента – пероксида водорода (схема ПК₁-Щ-ПК₂-ГО-П-К) возможно получение растворимой целлюлозы, соответствующей по показателям качества (на данном этапе, кроме массовой доли лигнина) нормам для древесной целлюлозы ЦА марки П при весьма умеренных потерях волокна.

2. Для получения окончательных условий отбелки и облагораживания вискозной целлюлозы по предлагаемой ECF-технологии предстоит решение вопроса регулирования вязкости целлюлозы на заключительном этапе отбелки хлоритом натрия, что позволит заменить используемый для этих целей традиционно гипохлорит натрия.

Список литературы

1. Косая Г.С. Производство сульфатной вискозной целлюлозы. М., 1966. 181 с.
2. Новожилов Е.В., Новожилов Е.В., Пошина Д.Н. Биотехнологии в производстве целлюлозы для химической переработки // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 15–32.

3. Валишина З.Т., Голубев А.Е., Ибрагимов Н.Г., Косточко А.В. Высококачественная целлюлоза из волокна пеньки и управление процессом ее получения // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №24. С. 77–81.
4. Якушева А.А. Нитраты целлюлозы: современное состояние за рубежом // Сборник материалов VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности». Бийск, 2013. С. 139–141.
5. Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. СПб.: Политехника, 2003. 633 с.
6. Шумный В.К., Колчанов Н.А. и др. Поиск возобновляемых источников целлюлозы для многоцелевого использования // Информационный вестник ВОГиС. 2010. Т. 14. №3. С. 569–577.
7. Шпаков Ф.В., Неволин В.Ф. Основные направления совершенствования технологии производства беленых полуфабрикатов в России на пороге XXI века // Научно-техн. конф. PAP-FOR 98. СПб., 1998. С. 74–79.
8. Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы. Т. III. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды. Ч. 3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. СПб.: Политехника, 2012. 294 с.
9. Боголицын К.Г. Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья // Рос. хим. ж. 2004. Т. XLVIII. №6. С. 105–123.
10. Неволин В.Ф., Шпаков Ф.В., Зарудская О.Л., Звездина Л.К., Стебунов О.Б. Снижение образования хлорорганических соединений при переходе на отбелку ECF // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2000. №5–6. С. 18–19.
11. Аким Г.Л. Бесхлорная отбелка целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2001. №5–6. С. 24–28.
12. Гляд В.М., Политова Н.К., Пономарев Д.А. Качественные показатели целлюлозы и состав фильтратов при «мягкой» ECF отбелке // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 27–30.
13. Сергеев А.Д., Атьман О.П., Сергеева И.В. Технично-экономическое и экологическое обоснование выбора оптимальных технологий ECF отбелки хвойной и лиственной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2008. №2. С. 58–62.
14. Миловидова Л.А. и др. Промывка и отбелка целлюлозы: учеб. пособие. Архангельск: ИПЦ САФУ, 2013. 212 с.
15. Steffes F., Germgard U. ECF, TCF upgrade choices key on world market // Pulp & Paper. 1995. №6. Pp. 83–92.
16. Федорова Э.И., Кузванова А.В. Проблемы отбелки сульфатной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. №5. С. 52–54.
17. Hart P.W., Rudie A.W. The Bleaching of Pulp, 5th Edition. Tappi Press., 2012. Pp. 13–14.
18. Хакимова Ф.Х., Синяев К.А., Нагимов Д.Р. Экологически надежная технология отбелки сульфитной целлюлозы и характеристика сточных вод // Лесной журнал. 2016. №3/351. С. 147–156. DOI: 10.17238/ISSN0536-1036.2016.3.147.
19. Хакимова Ф.Х., Синяев К.А. Отбелка сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и хлоритом натрия // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 57–62.
20. Хакимова Ф.Х., Синяев К.А., Ковтун Т.Н. Отбелка сульфатной хвойной целлюлозы по ECF-технологии пероксидом водорода и хлоритом натрия // Лесной журнал. 2012. №4. С. 112–121.
21. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск, 2003. 246 с.
22. Хакимова Ф.Х., Синяев К.А. Экологически безопасная отбелка бисульфитной целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. №9. С. 1329–1335.
23. Старостенко Н.П., Непенин Н.Н. Сравнительное изучение способов определения вредной смолистости целлюлозы и их характеристика // Сб. трудов ЛТА. 1980. №80. С. 3–17.
24. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Т. 2. Технология: монография. М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. 551 с.

Поступила в редакцию 19 ноября 2019 г.

После переработки 5 декабря 2019 г.

Принята к публикации 24 декабря 2019 г.

Для цитирования: Хакимова Ф.Х., Синяев К.А., Андраковский Р.Э. Разработка технологии получения древесной целлюлозы для химической переработки // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 333–343. DOI: 10.14258/jcrpm.2020026677.

*Khakimova F.Kh.**, *Sinyayev K.A.*, *Andrakovskiy R.E.* DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF DISSOLVING WOOD PULP

*Perm National Research Polytechnic University, Komsomolskiy pr., 29, Perm, 614000 (Russia),
e-mail: oa-noskova@mail.ru*

The work is devoted to the study of possibility and expediency of ECF bleaching for semi-chemical pulp with production of dissolving pulp, which is very popular in Russia and in the world. Production of dissolving wood pulp is important to replace cotton pulp obtained from imported raw materials.

The conditions of bleaching and alkali treatment of sulfite pulp are investigated. CA dissolving pulp grade P was produced. To this end, new environmentally reliable short bleaching and alkali treatment schemes of sulfite pulp have been developed using only two oxidizing reagents: hydrogen peroxide and sodium chlorite. The bleaching schemes are based on the ECF technology developed earlier by the authors.

Bleached dissolving pulp CA grade P was obtained according to all proposed schemes, including the shortened scheme Pa-E-Ch₁-HAT-Ch₂-A; pulp with increased yield was obtained due to good selectivity of the used chemicals under the developed conditions of delignification and bleaching, which contributes to the economy of wood. The possibility of obtaining pulp for viscose according to the above scheme is also shown.

The results of studies have shown the possibility of obtaining wood pulp CA grade P from these raw materials by TCF technology with the use for delignification and bleaching (after alkali treatment) of hydrogen peroxide in an acidic and traditional alkaline medium, respectively.

Keywords: wood sulfite pulp, bleaching, alkali treatment, ECF and TCF technology, hydrogen peroxide, sodium chlorite, dissolving pulp, pulp for viscose, quality index.

References

1. Kosaya G.S. *Proizvodstvo sulfatnoy viskoznoy tsellyulozy*. [Production of sulfate viscose pulp]. Moscow, 1966, 181 p. (in Russ.).
2. Novozhilov Ye.V., Novozhilov Ye.V., Poshina D.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2011, no. 3, pp. 15–32. (in Russ.).
3. Valishina Z.T., Golubev A.Ye., Ibragimov N.G., Kostochko A.V. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 24, pp. 77–81. (in Russ.).
4. Yakusheva A.A. *Sbornik materialov VI Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh s mezhdunarodnym uchastiyem «Tekhnologii i oborudovaniye khimicheskoy, biotekhnologicheskoy i pishchevoy promyshlennosti»*. [The collection of materials of the VI All-Russian scientific-practical conference of students, graduate students and young scientists with international participation "Technologies and equipment of the chemical, biotechnological and food industry"]. Biysk, 2013, pp. 139–141. (in Russ.).
5. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Spravochnyye materialyyu. T. 1. Syr'ye i proizvodstvo polufabrikatov. CH. 2. Proizvodstvo polufabrikatov*. [Pulp and paper technology. Reference materials. Vol. 1. Raw materials and production of semi-finished products. Part 2. Production of semi-finished products]. St. Petersburg, 2003, 633 p. (in Russ.).
6. Shumnyy V.K., Kolchanov N.A. et al. *Informatsionnyy vestnik VOGiS*, 2010, vol. 14, no. 3, pp. 569–577. (in Russ.).
7. Shpakov F.V., Nevolin V.F. *Nauchno-tehnicheskaya konferentsiya RAR-FOR 98*. [Scientific and Technical Conference PAP-FOR 98]. St. Petersburg, 1998, pp. 74–79. (in Russ.).
8. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Spravochnyye materialy. T. III. Avtomatizatsiya, standartizatsiya, ekonomika i okhrana okruzhayushchey sredy. CH. 3. Nailuchshiy dostupnyye tekhnologii v tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti*. [Pulp and paper technology. Reference materials. Vol. III. Automation, standardization, economics and environmental protection. Part 3. The best available technologies in the pulp and paper industry]. St. Petersburg, 2012, 294 p. (in Russ.).
9. Bogolitsyn K.G. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2004, vol. XLVIII, no. 6, pp. 105–123. (in Russ.).
10. Nevolin V.F., Shpakov F.V., Zaruskaya O.L., Zvezdina L.K., Stebunov O.B. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2000, no. 5–6. C. 18–19. (in Russ.).
11. Akim G.L. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2001, no. 5–6, pp. 24–28. (in Russ.).
12. Glyad V.M., Politova N.K., Ponomarev D.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2009, no. 4, pp. 27–30. (in Russ.).
13. Sergeyev A.D., At'man O.P., Sergeyeva I.V. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2008, no. 2, pp. 58–62. (in Russ.).
14. Milovidova L.A. et al. *Promyvka i otbelka tsellyulozy: uchebnoye posobiye*. [Washing and bleaching of pulp: a training manual]. Arkhangelsk, 2013, 212 p. (in Russ.).
15. Steffes F., Germgard U. *Pulp & Paper*, 1995, no. 6, pp. 83–92.
16. Fedorova E.I., Kuzivanova A.V. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2007, no. 5, pp. 52–54. (in Russ.).
17. Hart P.W., Rudie A.W. *The Bleaching of Pulp, 5th Edition*. Tappi Press., 2012, pp. 13–14.
18. Khakimova F.Kh., Sinyayev K.A., Nagimov D.R. *Lesnoy zhurnal*, 2016, no. 3/351, pp. 147–156. DOI: 10.17238/ISSN0536-1036.2016.3.147. (in Russ.).
19. Khakimova F.Kh., Sinyayev K.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2013, no. 2, pp. 57–62. (in Russ.).
20. Khakimova F.Kh., Sinyayev K.A., Kovtun T.N. *Lesnoy zhurnal*, 2012, no. 4, pp. 112–121. (in Russ.).
21. Pen R.Z. *Planirovaniye eksperimenta v Statgrahics*. [Planning an experiment at Statgrahics]. Krasnoyarsk, 2003, 246 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

22. Khakimova F.Kh., Sinyayev K.A. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2014, vol. 87, no. 9, pp. 1329–1335. (in Russ.).
23. Starostenko N.P., Nepenin N.N. *Sbornik trudov LTA*, 1980, no. 80, pp. 3–17. (in Russ.).
24. Zhegrov E.F., Milekhin Yu.M., Berkovskaya Ye.V. *Khimiya i tekhnologiya ballistinykh porokhov, tverdykh raketnykh i spetsial'nykh topliv. T. 2. Tekhnologiya: Monografiya*. [Chemistry and technology of ballistic powders, solid rocket and special fuels. Vol. 2. Technology: Monograph]. Moscow, 2011, 551 p. (in Russ.).

Received November 19, 2019

Revised December 5, 2019

Accepted December 24, 2019

For citing: Khakimova F.Kh., Sinyayev K.A., Andrakovskiy R.E. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 333–343. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020026677.

