

УДК 676.164.3.023.1

## ОТБЕЛКА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА И ХЛОРИТОМ НАТРИЯ

© Ф.Х. Хакимова<sup>1\*</sup>, К.А. Синяев<sup>1</sup>

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

Разработана схема отбелики сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и хлоритом натрия, которая упрощает технологию отбелики за счет исключения КЩО под давлением и производства на предприятии  $\text{ClO}_2$  из хлората натрия. Предлагаемая схема отбелики целлюлозы включает делигнификацию целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде с последующей щелочной обработкой (вместо КЩО) и отбелику ее хлоритом натрия (в кислой среде) в две ступени с промежуточным окислительным щелочением, т.е. получена схема Пк – Щ – ХТ<sub>1</sub> – ЩП – ХТ<sub>2</sub> – К. Установлены степени окислительной и гидролитической деструкции целлюлозы, закономерности изменения физико-химических, структурных и морфологических свойств волокон целлюлозы в процессе отбелики и влияние этих характеристик на показатели качества блененной целлюлозы. Все это свидетельствует о весьма избирательном делигнифицирующем и мягком отбеливающем воздействии на целлюлозу принятой схемы отбелики при оптимизированных условиях.

*Ключевые слова:* сульфатная целлюлоза, отбелика, пероксид водорода, хлорит натрия, свойства волокон, характеристика целлюлозы.

### **Введение**

Основная тенденция развития отбелики целлюлозы – создание и внедрение экологически безопасных технологий. Для решения этой задачи наиболее удачной и экономически целесообразной на сегодняшний день считается переход на ЕСF-технологию. Такая технология в последние годы включает кислородно-щелочную делигнификацию (КЩО) и применение в качестве отбеливающих реагентов диоксида хлора, пероксида водорода, озона.

При отбелике сульфатной целлюлозы наиболее эффективной делигнифицирующей стадией считается КЩО. Недостаток КЩО заключается в необходимости проведения процесса под давлением и, соответственно, конструктивно сложного оборудования.

При отбелике сульфатной хвойной целлюлозы весьма распространенной является добелика ее после КЩО диоксидом хлора в две ступени с промежуточной щелочной обработкой, т.е. схема КЩО – Д – Щ – Д. Однако такая отбелика требует наличия на целлюлозно-бумажных предприятиях производства диоксида хлора ( $\text{ClO}_2$ ).

В связи с этим представляют интерес исследования по упрощению технологии отбелики при сохранении качества блененной целлюлозы.

В последние годы проводятся исследования по делигнификации целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде. Так, автор работы [2] считает, что при отбелике 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.

---

*Хакимова Фирдавес Харисовна* – заведующая кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАЕ, тел./факс: +7 (342) 283-90-03  
*Синяев Константин Андреевич* – аспирант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства, тел./факс: +7 (342) 283-90-03, e-mail: tcbp@pstu.ru

Условия предварительной кислотной обработки достаточно приемлемы для производства, а экологическая безопасность такой делигнификации даже несколько выше, чем КЩО.

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Результаты работы А. Парен и Й. Яакара [3] показали, что пероксид водорода, активированный молибдатом натрия, – сравнительно недорогой метод делигнификации, который может быть внедрен на уже существующих отбеливающих установках без каких-либо значительных капитальных затрат. Авторами показано, что такая 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 отбеливания как лиственной, так и хвойной целлюлозы. Делигнификация пероксидом водорода, активированным молибдатом натрия, успешно апробирована в промышленных условиях [3].

В работах [6, 7] также приведены результаты исследований по кислой пероксидной отбелке целлюлозы с применением пероксомолибдатных катализаторов: проведена оптимизация данной стадии отбеливания эвкалиптовой крафт-целлюлозы и показана возможность ее использования путем включения в промышленную схему отбеливания (КЩО – П<sub>к</sub> – О<sub>3</sub> – Д – П) [6]; авторы работы [7] пришли к заключению, что активированный молибдатами пероксид водорода можно считать избирательным отбеливающим реагентом, эффективным и для делигнификации, и для удаления из лиственной древесины гексенурановых кислот.

Цель данного исследования состояла в упрощении технологии отбеливания сульфатной хвойной целлюлозы и повышении ее экологичности следующим образом:

– проведением делигнификации целлюлозы пероксидом водорода (в кислой среде), активированным молибдатом натрия (П<sub>к</sub>), с последующей щелочной обработкой, т.е. исключением КЩО из схемы отбеливания сульфатной целлюлозы;

– отбелкой целлюлозы (после ступени делигнификации) хлоритом натрия (Х<sub>т</sub>) вместо диоксида хлора, что позволит исключить из состава предприятия специальное производство диоксида хлора.

В результате предлагаемая схема отбеливания по ЕСF-технологии получила вид: П<sub>к</sub> – Щ – Х<sub>т1</sub> – ЩП – Х<sub>т2</sub>, для оценки возможности и целесообразности применения которой на отбелку сульфатной хвойной целлюлозы необходимо было установить закономерности изменения физико-химических, структурных и морфологических свойств волокон и целлюлозы в процессе отбеливания и влияние этих характеристик на показатели качества полученной белевой целлюлозы.

### **Материалы и методы исследования**

Для исследований использована сульфатная промышленная целлюлоза с довольно высоким числом Каппа – 33,6 (массовая доля лигнина 5,1%). В ходе исследований применялся системный подход, охватывающий математическое моделирование, стандартные и оригинальные методики анализа, используемые в промышленном контроле и исследовательской практике по целлюлозно-бумажному производству, с применением современных измерительных средств и вычислительной техники. Так, для анализа результатов экспериментов и расчетов оптимальных режимов обработки целлюлозы использован программный пакет статистического анализа данных Statgraphics Plus Version 5.0. [4]; для определения комплекса свойств образцов целлюлозы и геометрических параметров волокон использовался анализатор L&W FiberTester.

### **Результаты исследования и их обсуждение**

С целью повышения эффективности отбеливания по предложенной схеме выполнена оптимизация условий отбеливания целлюлозы и расхода отбеливающих реагентов по ступеням П<sub>к</sub>, Х<sub>т1</sub> и Х<sub>т2</sub>. Поставлены три эксперимента по плану Бокса (при m=3), включающих по 14 экспериментальных точек. Результаты программной обработки полученных данных всех экспериментов с построением карт Парето и графиков диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения, полученные математические модели процессов и оптимальные условия (расчетные и экспериментальные) приведены в статье [5]. В данной работе представлены результаты исследования влияния отбеливания целлюлозы при оптимальных условиях на механические и физико-химические показатели, позволяющие проследить характер изменений, происходящих с целлюлозой в процессе отбеливания по схеме: П<sub>к</sub> – Щ – Х<sub>т1</sub> – ЩП – Х<sub>т2</sub>.

В таблице 1 приведены условия обработки целлюлозы на ступенях отбеливания, а в таблице 2 – изменения основных характеристик целлюлозы в процессе отбеливания.

Отбелкой при оптимальных условиях целлюлозы с высокой долей лигнина (5,1%) получена белизна 88,0%.

Для сравнения по разработанной схеме при тех же условиях проведена отбелка белимой хвойной целлюлозы производства ЗАО «Интернешнл Пейпер» (число Каппа 30). В соответствии со степенью провара был снижен расход хлорита натрия на ступени Х<sub>т2</sub> до 0,8% в ед. ClO<sub>2</sub>. Белизна белевой целлюлозы составила 90,3%. Разрывная длина целлюлозы в результате отбеливания снизилась на 7,3% (с 10300 м для небелевой целлюлозы до 9550 м – для белевой).

Таблица 1. Условия обработки сульфатной хвойной целлюлозы на отдельных ступенях отбелки

Реагенты для обработки и условия обработки	Оптимальные условия обработки и расход реагентов по ступеням отбелки, % от абс.сух.волокна		
	Пк	ХТ <sub>1</sub>	ХТ <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,68	–	–
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,00	–	–
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0,10	–	–
NaClO <sub>2</sub> (ед. ClO <sub>2</sub> )	–	1,83	0,87
HCl	–	1,50	1,50
Температура, °С	90	82	87
Продолжительность, мин	135	115	63

Примечания. Концентрация массы на всех ступенях отбелки 10%; условия обработки на ступенях Щ и ЩП традиционные: температура 60 и 70 °С соответственно, продолжительность 60 и 120 мин соответственно, расходы NaOH – по 1,5%, а H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 0,2% от абсолютно сухого волокна.

Таблица 2. Изменение основных характеристик сульфатной хвойной целлюлозы в процессе отбелки

Показатели целлюлозы	Величины показателей целлюлозы				
	исходной	после отбелки по схемам			
		Пк – Щ	Пк – Щ – ХТ <sub>1</sub>	Пк – Щ – ХТ <sub>1</sub> – ЩП	Пк – Щ – ХТ <sub>1</sub> – ЩП – ХТ <sub>2</sub> – К
Выход беленой целлюлозы, % от небеленой целлюлозы	–	95,9	93,8	92,7	91,5
Число Каппа	33,6	16,4	5,4	4,3	–
Медное число, г Cu/100г целлюлозы	0,29	0,54	0,58	0,35	0,42
Доля низкомолекулярной фракции целлюлозы по Клейнеру (растворимость в цинкате натрия), %	15,83	17,55	17,80	15,93	16,07
Белизна, %	–	41,5	66,3	78,0	88,0
Реверсия белизны, Рс	–	2,75	2,04	1,45	0,75
Длина волокон (среднечисленная), мм	1,575	1,563	1,642	1,598	1,615

Из данных таблицы 2 следует, что пероксидная делигнификация целлюлозы позволяет снизить число Каппа более чем в 2 раза при весьма невысоких потерях волокна (~ 4%), более половины которых приходится на лигнин. Общие потери волокна при отбелке по полной схеме составили 8,5%, в том числе примерно 4,7% лигнина. Это свидетельствует о весьма избирательной делигнификации целлюлозы в процессе как кислой катализируемой пероксидной обработки, так и отбелки хлоритом натрия.

В предлагаемой схеме отбелки целлюлозы реализован принцип чередования кислых и щелочных ступеней, повышающий ее эффективность [1].

Изменения показателей, характеризующих степень окислительной деструкции целлюлозы (медное число, растворимость в цинкате натрия), происходят главным образом на ступени Пк (некоторое их повышение) и на ступени ЩП (соответственно, их понижение); однако величины этих изменений незначительны. Абсолютные величины этих показателей свидетельствуют о весьма умеренной степени окислительной деструкции целлюлозы в процессе отбелки.

На рисунке 1 представлено изменение в процессе отбелки показателей, характеризующих механическую прочность образцов целлюлозы. Из приведенных данных следует, что прочность целлюлозы умеренно снижается в процессе отбелки, что говорит о весьма мягких условиях отбелки целлюлозы на всех ступенях.

На рисунке 2 приведены микрофотографии волокон целлюлозы после каждой ступени обработки, на которых очень четко прослеживаются явления контракции волокон в кислой среде (на ступенях Пк, ХТ<sub>1</sub>, ХТ<sub>2</sub>) и набухания – в щелочной (на ступенях Щ и ЩП).

Данные явления подтверждаются и изменением в процессе отбелки целлюлозы показателей, характеризующих геометрические параметры волокон (рис. 3).

Из рисунка 3 следует, что вследствие контракции ширина волокон на кислых ступенях ХТ<sub>1</sub> и ХТ<sub>2</sub> меньше, чем на щелочных (Щ и ЩП). Длина волокон, наоборот, больше на кислых ступенях и меньше – на щелочных (см. табл. 2). Соответствующим образом, т.е. обратно пропорционально изменению длины волокон, изменяется и показатель «грубость волокон», характеризующий массу волокна, приходящуюся на единицу длины волокна. В целом же этот показатель снижается по ходу отбелки, что, вероятно, будет способствовать повышению эффективности размола целлюлозы. Фактор формы волокон, который характеризует степень прямолинейности волокна, в процессе отбелки снижается, но незначительно. Изменение его находится в прямой зависимости с изменением механической прочности целлюлозы.

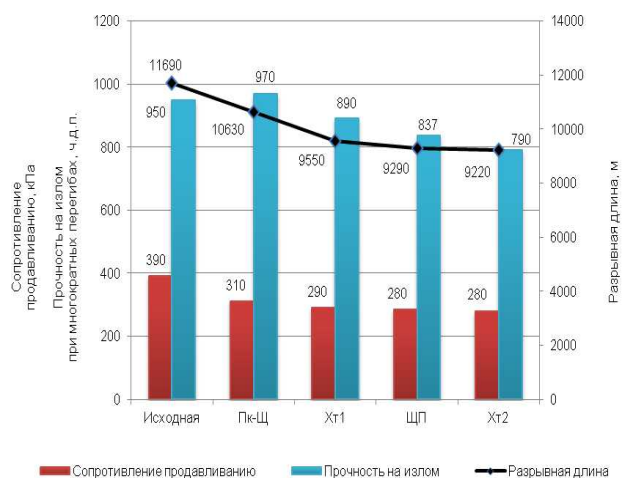


Рис. 1. Изменение показателей механической прочности сульфатной хвойной целлюлозы в процессе отбеливания

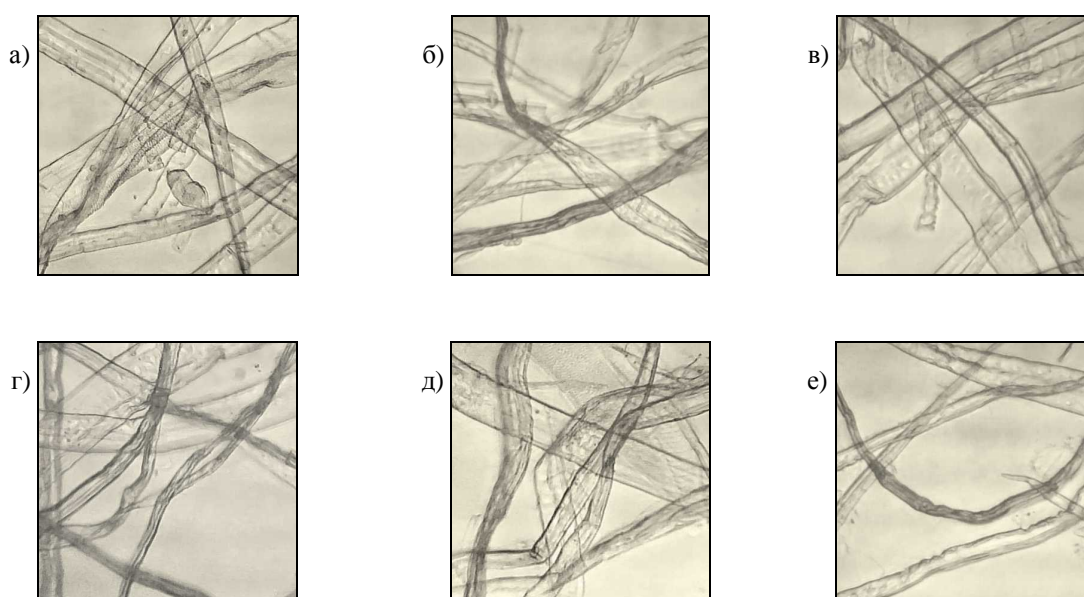


Рис. 2. Микрофотографии волокон сульфатной хвойной целлюлозы: а – исходной; б – после Пк; в – после Пк – Щ; г – после Пк – Щ – Хт<sub>1</sub>; д – после Пк – Щ – Хт<sub>1</sub> – ЩП; е – после Пк – Щ – Хт<sub>1</sub> – ЩП – Хт<sub>2</sub>

Для белой целлюлозы, предназначенной для изготовления бумаги, очень важен показатель «водоудерживающая способность», которая характеризует поведение волокон целлюлозы на сеточной части бумагоделательной машины и отражается на процессах дальнейшего обезвоживания и сушки. Динамика изменения этого показателя в процессе отбеливания отражена на рисунке 4.

Из рисунка 4 видно, что водоудерживающая способность целлюлозы, косвенно характеризующая величину удельной поверхности волокон (приходящейся на одно волокно), возрастает на первой ступени отбеливания, что, по-видимому, происходит вследствие удаления лигнина. На последующих ступенях отбеливания ее изменяются в соответствии с изменением pH – несколько снижаются в кислой среде за счет контракции волокон и возрастают на щелочной ступени вследствие их набухания. Аналогично изменяется и удельная поверхность волокон.

Фракционный состав целлюлозы по длине волокна в процессе отбеливания изменяется незначительно в соответствии с делигнификацией целлюлозы.

Все вышеизложенное свидетельствует о весьма избирательном и мягком делигнифицирующем и отбеливающем воздействии на целлюлозу принятой схемы отбеливания.

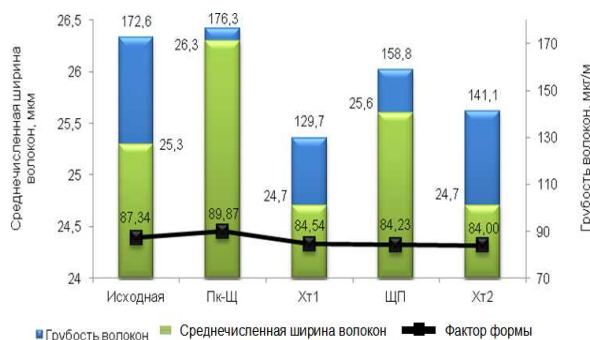


Рис. 3. Динамика изменений ширины волокон, грубости и фактора формы сульфатной хвойной целлюлозы в процессе отбелки

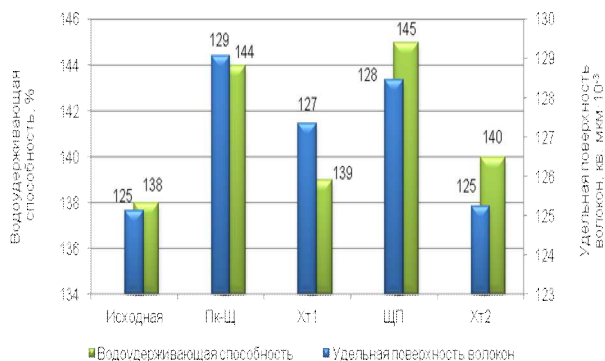


Рис. 4. Изменение водоудерживающей способности и удельной поверхности волокон сульфатной хвойной целлюлозы в процессе отбелки

**Заключение**

Результаты исследований показали, что при отбелке сульфатной хвойной целлюлозы даже с весьма высоким содержанием остаточного лигнина возможно и целесообразно использование пероксидно-щелочной делигнификации и отбелки хлоритом натрия (вместо ClO<sub>2</sub>). Отбелка целлюлозы с числом Каппа 33,6 по ECF-схеме Пк – Щ – Хт<sub>1</sub> – ЩП – Хт<sub>2</sub> – К при разработанных оптимальных условиях позволяет получить целлюлозу белизной 88,0% при сохранении показателей механической прочности. Это связано с весьма избирательной делигнификацией и умеренной окислительной деструкцией целлюлозы при отбелке по предлагаемой технологии. Более высокие результаты дает отбелка целлюлозы с несколько пониженным числом Каппа, используемым традиционно при отбелке на практике. Данная схема упрощает технологию отбелки, так как пероксидная обработка проводится при атмосферном давлении (в отличие от КЩО), а хлорит натрия – легко растворимый в воде химикат и не требует сложной подготовки перед использованием.

**Список литературы**

1. Аким Г.Л. Бесхлорная отбелка целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2001. №5–6. С. 24–28.
2. 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.
3. Парен А., Яакара Й. Использование пероксомолибдата при ECF отбелке сульфатной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1999. №1–2. С. 20–23.
4. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск, 2003. 246 с.
5. 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.
6. Rabelo M.S., Colodette J.L., Sacon V.M., Silva M.R., Azevedo M.A.B. Molybdenum catalyzed acid peroxide bleaching of eucalyptus kraft pulp // BioResources. 2008. Vol. 3, N3. Pp. 881–897.
7. Taube F., Shchukarev A., Li J., Gellerstedt G., Agnemo R. Peroxomolybdate catalysts in pulp hydrogen peroxide bleaching: Improvement in hexeneuronic acid removal and delignification // Tappi Journal. 2008. N3. Pp. 8–14.

Поступило в редакцию 20 сентября 2012 г.

Khakimova F.\* , Sinyaev K. HYDROGEN PEROXIDE AND SODIUM CHLORITE BLEACHING OF SULPHATE PULP

Perm national research polytechnical university, Komsomolsky prospectus, 29, Perm, 614990 (Russia),  
e-mail: tcbp@pstu.ru

The scheme Pa – E – Ch<sub>1</sub> – EP – Ch<sub>2</sub> is including delignification of pulp with hydrogen peroxide under acidic conditions in the presence of a molybdenum catalyst (Pa stage) and sodium chlorite bleaching under acidic conditions (Ch<sub>1</sub> and Ch<sub>2</sub> stages). This scheme simplifies bleach technology of sulphate pulp because stages O and D are excluded. Degrees of oxidising and hydrolitic degradation of cellulose, regularity of change physical and chemical, structural and morphological properties of the pulp produced during Pa – E – Ch<sub>1</sub> – EP – Ch<sub>2</sub> scheme was determined. Bleaching of sulphate pulp with Kappa number 33,6 under the developed optimum conditions allows to receive pulp with a whiteness 88,0% and high level of mechanical strength.

*Keywords:* sulphate pulp, bleaching, hydrogen peroxide, sodium chlorite, properties of pulp and fibres.

### References

1. Akim G.L. *Tseliuloza. Bumaga. Karton*, 2001, no. 5-6, pp. 24–28. (in Russ.).
2. Demin V.A. *Khimiia drevesiny*, 1994, no. 3, pp. 29–37. (in Russ.).
3. Paren A., Iaakara I. *Tseliuloza. Bumaga. Karton*, 1999, no. 1-2, pp. 20–23. (in Russ.).
4. Pen R.Z. *Planirovanie eksperimenta v Statgraphics*. [Design of experiments in Statgraphics]. Krasnoyarsk, 2003, 246 p. (in Russ.).
5. Khakimova F.Kh., Siniaev K.A., Kovtun T.N. *Lesnoi zhurnal*, 2012, no. 4, pp. 112–121. (in Russ.).
6. Rabelo M.S., Colodette J.L., Sacon V.M., Silva M.R., Azevedo M.A.B. *BioResources*, 2008, vol. 3, no. 3, pp. 881–897.
7. Taube F., Shchukarev A., Li J., Gellerstedt G., Agnemo R. *Tappi Journal*, 2008, no. 3, pp. 8–14.

Received September 20, 2012

---

\* Corresponding author.