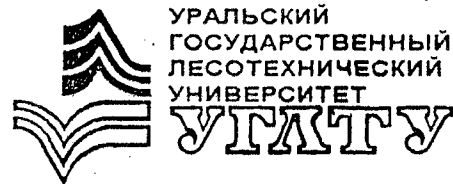


А
К43



На правах рукописи

Киреева Светлана Александровна

ОТБЕЛКА СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Специальность 05.21.03 – Технология и оборудование
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2003

Работа выполнена на кафедре физической, аналитической и органической химии Уральского государственного лесотехнического университета

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор Дрикер Борис Нутович

Научный консультант: кандидат технических наук,
доцент Мозырева Елена Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Пазухина Галина Александровна

кандидат технических наук,
Шпаков Федор Васильевич

Ведущая организация: Пермский государственный технический университет

Защита состоится «22» января 2004 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д.212.281.02 в Уральском государственном лесотехническом университете по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, ауд. 1-401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского государственного лесотехнического университета.

Автореферат разослан «15» декабря 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Кузубина Н. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В соответствии с Федеральной целевой программой «Развитие лесопромышленного комплекса Российской Федерации» и Федеральной целевой научно-технической программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» особое внимание уделяется проблеме перехода к бесхлорным способам отбелки. Практика отбеливания без молекулярного хлора и его соединений на ведущих зарубежных предприятиях существует уже более 15 лет, что связано с экологическими аспектами процессов отбелки и расширением спектра применения целлюлозы. Использование молекулярного хлора, несмотря на его высокую эффективность в качестве делигнифицирующего реагента, приводит к появлению в сточных водах и продукции ЦБП высокотоксичных хлорорганических соединений. Разработка новых технологий отбелки имеет целью сокращение сброса вредных веществ, уменьшение потребления воды, получение целлюлозы, пригодной для применения в пищевой промышленности.

В настоящее время наибольшее предпочтение отдают схемам ECF (elemental chlorine-free) - отбелки. Однако, учитывая, что сульфитные методы варки остаются одними из основных способов получения небеленой целлюлозы в нашей стране, а также высокую способность к отбелке данной целлюлозы, в условиях России наиболее актуальным во многих случаях будет переход к TCF (totally chlorine-free) - отбелке.

Одним из направлений TCF-технологий является использование композиций на основе пероксидных соединений (перуксусной кислоты и пероксида водорода). Основная проблема их применения – присутствие в производственной воде и перерабатываемом материале ионов тяжелых переходных металлов, способствующих каталитическому разложению пероксидов, увеличению их расхода и снижению качественных показателей целлюлозы. С целью уменьшения отрицательного влияния ионов металлов на эффективность процессов отбелки используют комплексоны. Наибольшее распространение для удаления металлов переменной валентности получил способ обработки комплексоном (на отдельной самостоятельной стадии – «ступень Q») с использованием карбоксилсодержащих хелатирующих реагентов ДТПА, ЭДТА. Их недостаточная эффективность, высокая стоимость и дефицитность – привели к поиску новых реагентов.

Особо перспективны в этом отношении комплексоны из ряда ортофосфонатов, связывающие ионы-катализаторы в устойчивые каталитически неактивные комплексы в широком диапазоне pH среды и температуры. Однако, отсутствие систематических исследований по влиянию их состава, строения на кинетические параметры стабилизации пероксидных соединений, условий их использования при отбелке целлюлозных материалов ограничивает возможности их применения.

Цель диссертационной работы. В результате систематического изучения условий получения, хранения и разложения растворов перокси-кислот, используемых для делигнификации и отбеливания, разработать технологию отбелики сульфитной целлюлозы с использованием композиций на основе пероксидных соединений и органофосфонатов (ОФ).

Для достижения данной цели необходимо было решение следующих основных задач:

- изучение условий получения и химической стабильности перокси-кислот;
- изучение кинетики разложения пероксидных соединений в составе равновесной перуксусной кислоты (рПУК) в присутствии фосфорсодержащих комплексонов различного химического состава и строения;
- изучение влияния комплексонов из ряда ОФ на процесс делигнификации и отбелики сульфитной целлюлозы;
- оптимизация процесса делигнификации и отбелики целлюлоз с различным содержанием лигнина.

Методы исследований. Для оценки эффективности процесса отбелики и качества полученной целлюлозы использовались химические, физико-химические и физико-механические методы анализа.

Достоверность и обоснованность экспериментальных данных и выводов обеспечены использованием в работе методов математической статистики и стандартных гостированных методов оценки качества используемого сырья и готовой продукции.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Условия получения и хранения композиций на основе перокси-кислот, используемых для делигнификации и отбеливания.
2. Изучение кинетики разложения рПУК в присутствии комплексонов из ряда ОФ различного химического состава и строения.
3. Результаты применения комплексонов в процессах делигнификации и отбелики сульфитной и бисульфитной целлюлоз.
4. Научно-обоснованная технология получения беленой сульфитной целлюлозы свободной от хлора с использованием композиций из пероксидсодержащих реагентов и ОФ.

Научная новизна. Разработаны оптимальные условия получения и хранения композиций на основе перокси-кислот. Проведено систематическое изучение влияния комплексонов из ряда ОФ различного химического состава и строения на кинетику разложения рПУК в интервале температур 50-70 °С при различных значениях рН среды. Установлено стабилизирующее действие комплексонов на компоненты рПУК.

Разработана двухстадийная технология отбелики сульфитной целлюлозы композициями на основе пероксидсодержащих реагентов и ОФ. В качестве ОФ использован промышленный реагент ИОМС (ТУ 2415-124-16670872-96).

Практическая полезность. Изучены условия получения, разложения и хранения перокси-кислот с целью их использования для делигнификации и отбелики лигносодержащих полуфабрикатов.

Установлено, что благодаря применению ОФ, отработанные растворы после первой ступени отбелики содержат до 70 % неизрасходованного пероксида водорода и могут быть использованы на стадии пероксидной обработки без промежуточной промывки между ступенями, позволяя экономить расход отбеливающих реагентов и сокращая количество сточных вод.

Разработана научно-обоснованная технология TCF-отбелики сульфитной целлюлозы по схеме $CH_3COOOH - H_2O_2$ (рПУК – П), позволяющая получить целлюлозу с белизной до 85–88 %.

Физико-механические испытания беленой целлюлозы, полученной по разработанной технологии, проведенные в аккредитованной лаборатории Волжского НИИ ЦБП показали, что качество беленых полуфабрикатов соответствует требованиям, предъявляемым к подобного рода материалам.

Апробация работы. Основные результаты работы изложены: на научно-практической конференции аспирантов и молодых ученых «Энергия и ресурсосбережение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» (Екатеринбург, 2000, 2001 гг.); на научно-технической конференции «Экологические проблемы промышленных регионов» (Екатеринбург, 2000, 2001 гг.); на Международной научно-методической конференции «Экология – образование, наука и промышленность» (Белгород, 2002 г.); на Всероссийском семинаре «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2002 г.); на Седьмой Международной научно-технической конференции "PAP-FOR 2002" (С.-Петербург, 2002 г.); на Международной научно-технической конференции «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» (Екатеринбург, 2003 г.); на научно-практическом семинаре «Достижения и проблемы варки и отбелики целлюлозы» (С.-Петербург, 2003 г.).

Публикации. По теме диссертации получено 2 патента, опубликовано 2 статьи, 5 докладов и 6 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 141 странице, включая 18 рисунков и 22 таблицы, библиографию из 110 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведены цель и научные положения, выносимые на защиту.

В первом разделе представлены сведения об основах процессов отбеливания, а также подробно рассмотрены современные схемы отбеливания и отбеливающие реагенты.

Экспериментальная часть состоит из четырех разделов:

Во втором разделе приведены основные характеристики, используемых в работе комплексонов из ряда карбоксил- и фосфорсодержащих реагентов:

- ОЭДФ – оксиэтилидендифосфоновая кислота,
- НТФ – нитрилтриметиленфосфоновая кислота,
- ЭДФ – этилендиаминтетраметилфосфоновая кислота,
- ДТДФ – диэтилентриаминпентаметилфосфоновая кислота,
- ДФФ – дваоксидиаминопропанолтетраметилфосфоновая кислота,
- ИДФ – иминодиметиленфосфоновая кислота,
- МИДФ – метилиминодиметиленфосфоновая кислота,
- ЭИДФ – этилиминодиметиленфосфоновая кислота,
- БДФ – бутилиминодиметиленфосфоновая кислота,
- ГДФ – гексилиминодиметиленфосфоновая кислота,
- ИОМС – ингибитор отложения минеральных солей,
- ДТПА – диэтилентриаминпентауксусная кислота,

а также экспериментальные методы изучения процессов разложения, отбеливания целлюлозных материалов, методики анализа компонентов, входящих в состав рПУК, ОФ.

В третьем разделе изучена возможность получения и химическая стабильность пероксикислот. Получение пероксикислот, используемых для делигнификации и отбеливания лигноцеллюлозных материалов, целесообразно проводить непосредственно на месте ее потребления. Однако, всегда существует необходимость наличия некоторого запаса отбеливающего реагента, поэтому изучение условий получения, хранения, разложения имеет важное практическое значение.

В данном разделе рассмотрена кинетика образования равновесных перуксусной и пермуравьиной кислот (рПУК и рПМК). Среди многочисленных способов получения органических пероксикислот был выбран наиболее простой и безопасный способ, заключающийся в ацилировании органической кислотой пероксида водорода в эквимолярном соотношении либо с преобладанием органической кислоты в присутствии катализатора – серной кислоты при температурах 20-30 °С. В смесь при получении

пероксикислоты вводили следующие ОФ: ОЭДФ, НТФ, ДПФ в количестве 10-200 мг/л.

С учетом полученных экспериментальных данных (температуры, продолжительности) определены оптимальные условия получения и хранения композиций на основе пероксикислот. Установлено, что повышение температуры получения практически не оказывает влияния на выход пероксикислот, в отличие от количества органической кислоты. Так в присутствии 1,5-кратного избытка уксусной и муравьиной кислот выход CH_3COOOH увеличивается в 2 раза, $HCOOOH$ – в 1,5 раза по сравнению с пероксикислотами, полученными при мольном соотношении органическая кислота:пероксид водорода равном 1:1.

Кроме того, существенно повысить выход пероксикислот можно использованием ОФ, уменьшающих отрицательное каталитическое действие ионов тяжелых металлов, присутствующих в используемых реактивах в виде примесей, и способствующих разложению пероксидов, за счет образования с этими ионами прочных растворимых комплексных соединений.

Следует отметить, что при прочих равных условиях $HCOOOH$, по сравнению с CH_3COOOH , имеет более низкий выход и менее стабильна во времени, поэтому, с практической точки зрения, из органических пероксикислот рПУК является наиболее приемлемым реагентом для применения в процессах делигнификации и отбеливания лигноцеллюлозных материалов. При использовании ОФ растворы рПУК могут храниться в течение 10 суток при температуре 20 °С не изменяя своей концентрации.

Для дальнейших исследований использована рПУК, полученная при 1,5-кратном избытке уксусной кислоты, следующего состава: 15-16 % перуксусной кислоты, 9-10 % пероксида водорода, 22-24 % уксусной кислоты.

В разделе 4 исследовано влияние комплексонов из ряда ОФ на процесс разложения рПУК. С практической точки зрения наибольший интерес представляло изучение процесса ее разложения в диапазоне рН 4,5-5, являющимся оптимальным при отбеливании целлюлозы перуксусной кислотой.

Известно, что стабильность рПУК определяется присутствием ионов металлов, из которых более сильное влияние оказывают ионы Fe^{3+} , поэтому изучение кинетики разложения проводили при концентрации ионов Fe^{3+} , отвечающих их реальному содержанию в реакционной среде при отбеливании. В качестве ОФ использовали комплексоны, содержащие в своем составе различное количество функциональных групп, а также комплексоны с различной длиной углеводородного радикала.

Установлено, что процесс разложения рПУК описывается уравнением реакции второго порядка (табл. 1).

При введении ионов Fe^{3+} в интервале температур 50—70 °С наблюдается увеличение скорости разложения как CH_3COOOH , так и H_2O_2 в

Таблица 1

Влияние органофосфонатов на скорость разложения равновесной перуксусной кислоты (рН = 4,5-5)

Органофосфонат	Константы скорости разложения $K \cdot 10^{-6}$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, при температуре, $^{\circ}$ С					
	50		60		70	
	CH_3COOOH	H_2O_2	CH_3COOOH	H_2O_2	CH_3COOOH	H_2O_2
—	5,00	6,94	16,45	9,80	52,18	9,12
Fe^{3+}	19,52	17,65	47,70	27,08	296,78	64,84
В присутствии органофосфоната и катализатора Fe^{3+} при мольном соотношении $Fe^{3+}:OF$						
	1:1		1:1		1:1	
НТФ	3,87	4,55	17,18	8,24	49,71	23,41
ЭДФ	1,48	2,21	2,63	5,64	39,47	8,48
ДПФ	0,85	1,37	3,86	7,19	11,81	5,39
МИДФ	1,75	2,45	2,30	4,04	45,78	7,48
ЭИДФ	1,37	1,35	3,03	3,87	30,32	7,38
БДФ	1,43	2,21	2,54	3,09	32,11	7,61
ГДФ	1,18	1,59	3,03	3,05	30,32	3,25
	1:3		1:3		1:3	
НТФ					10,01	10,22
ЭДФ					0,69	0
ДПФ					0,49	0
МИДФ					5,54	3,80
ЭИДФ					3,73	2,70
БДФ					4,06	3,43
ГДФ					7,60	4,11

8

3—6 раз. Как видно из данных таблицы 1, присутствие комплексонов заметно снижает этот показатель в десятки раз. С увеличением количества функциональных групп в молекуле реагента (от 3 до 5) скорость разложения уменьшается, а в случае высокодентатных комплексов (ЭДФ, ДПФ) наблюдается практически полное отсутствие действия катализатора. Это обусловлено существенным снижением концентрации ионов железа в растворе в результате химического взаимодействия ОФ и ионов катализатора. Использование ОФ, различающихся длиной углеводородного радикала, также приводит к стабилизации пероксосоединений. Однако, изменение длины углеводородного радикала (от МИДФ до ГДФ) не дает дополнительного эффекта.

Увеличение скорости разложения CH_3COOOH и H_2O_2 с повышением температуры компенсируется введением больших количеств реагента.

Раздел 5 посвящен изучению влияния комплексонов на процесс делигнификации и отбели. Изучение влияния ОФ непосредственно на процесс делигнификации и отбели проводили на основании ранее полученных данных по кинетике разложения рПУК, используя в качестве отбеливающего реагента композиции с ОФ. Режим отбели: концентрация массы — 10 %, температура — 70 $^{\circ}$ С, рН 4,5—5, продолжительность — 60 мин., расход CH_3COOOH — 3 % к массе а. с. ц.

Для оценки влияния ОФ на целлюлозу, имеющую различные исходные данные, использовали: сульфитную целлюлозу с числом Каппа 18 (образец I) и 26 (образец II) и белизной 62,6 и 59,2 % соответственно. С учетом содержания Fe^{3+} в перерабатываемом материале (0,007—0,01 %), ОФ вводили при мольном соотношении $Fe^{3+} : OF = 1:3$. Кроме перечисленных выше ОФ, также был использован промышленный реагент ИОМС, состоящий из смеси НТФ и МИДФ.

Результаты отбели, представленные в таблице 2, подтверждаются данными по кинетике разложения. Число Каппа снизилось у каждого образца примерно на 5 единиц в отсутствие комплексона. В случае же использования ОФ этот показатель снижается у образца I до значений равных 10-12 и до 16-19 у образца II. Введение в процесс ОФ способствует не только более полному удалению лигнина, но и увеличению степени белизны целлюлозы. Положительное влияние ОФ на процесс делигнификации и отбели, вследствие уменьшения отрицательного каталитического действия ионов Fe^{3+} , подтверждается присутствием в отработанном растворе до 70 % H_2O_2 , входящего в состав рПУК.

Для уточнения оптимального количества ОФ была проведена обработка образца I составами на основе равновесной перуксусной кислоты при введении комплексонов НТФ и МИДФ в количестве 10 — 400 мг/л.

Результаты исследований показывают, что уже при введении 10 мг/л комплексона наблюдается снижение содержания Fe^{3+} в образце при незна-

Влияние органофосфонатов на эффективность проведения первой ступени отбелки

Органофосфонат	Число Каппа	Белизна, %	Содержание железа, %	Остаточное содержание в отработанном растворе, в % от исходного	
				CH_3COOH	H_2O_2
СФИ (I)					
—	12,9	70,5	0,0070	2,11	57,39
МИДФ	10,5	76,4	0,0028	6,95	69,52
ЭИДФ	11,0	74,7	0,0025	14,78	73,10
БДФ	10,8	72,0	0,0020	20,00	73,35
ГДФ	11,9	75,3	0,0027	20,00	77,21
СФИ (II)					
—	22,0	60,1	0,0070	4,20	48,78
НТФ	19,7	68,7	0,0017	21,10	78,90
ЭДФ	16,4	74,1	0,0020	19,00	77,16
ДПФ	18,1	69,0	0,0019	12,50	72,25
ИОМС	17,4	72,9	0,0025	19,00	73,49

чительном изменении числа Каппа и белизны. Повышение количества комплексона способствует более полному проведению процесса делигнификации, число Каппа уменьшается на 6 – 10 единиц при одновременном повышении белизны. Однако, следует отметить, что при увеличении доли комплексона от 100 до 400 мг/л существенных изменений показателей не происходит, содержание железа в образце меняется незначительно. Поэтому, оптимальным расходом реагента можно считать 100 мг/л, что соответствует мольному содержанию Fe^{3+} : ОФ = 1 : 3.

Качество получаемого белевого полуфабриката, а также эффективность проведения отбелки, в значительной мере определяется исходными показателями целлюлозы, а именно, содержанием в ней лигнина. Практика перехода сульфит-целлюлозных заводов на бисульфитные способы варки показывает, что целлюлоза, полученная данным способом, имеет повышенное содержание лигнина после варки, чем при обычных сульфитных методах.

Сравнительную оценку показателей отбелки пяти образцов целлюлозы с различным начальным содержанием лигнина (число Каппа 18 – 37) проводили при вышеприведенных условиях. С учетом полученных экспериментальных данных в качестве ОФ в дальнейшем использовали реагент ИОМС.

Делигнификация перуксусной кислотой при данных условиях позволяет снизить число Каппа у образцов на 5 – 8 единиц, а в присутствии ИОМС на 9 – 12.

Было изучено влияние расхода ПУК (3 – 6 %) на степень удаления остаточного лигнина. Обработку кислотой проводили при следующих параметрах: концентрация массы – 10 %, температура – 70 °С, рН 4,5–5, продолжительность процесса 60 – 120 минут. ИОМС вводили при мольном соотношении Fe^{3+} : ОФ = 1 : 3.

Из данных таблицы 3 видно, что увеличение расхода кислоты с 3 до 6 % и времени экспозиции с 60 до 120 минут способствует эффективному удалению лигнина из массы (число Каппа снижается на 30 – 42 %) и повышению белизны целлюлозы до 76–79 %, при этом средняя степень полимеризации (СП) изменяется незначительно. Остаточное содержание CH_3COOH в отработанном растворе после I ступени зависит от ее исходного содержания в растворе рПУК и изменяется от 3,8 до 12,7 %. В то же время, содержание пероксида водорода составляет 60–70 %, независимо от расхода рПУК. При проведении отбелки без ОФ отбеливающий реагент расходуется не только на основной процесс, но и на процессы каталитического разложения, действует не избирательно, подвергая деструкции целлюлозу (СП снижается с 1120 до 860 – 890).

Об эффективности использования ИОМС на I ступени отбелки свидетельствует не только более высокая степень делигнификации и белизна, но и содержание в отработанном растворе до 70 % неизрасходованного

Таблица 3
Влияние расхода равновесной перуксусной кислоты на показатели первой ступени отбелки

Расход CH_3COOOH , %	Комплексон	Время, мин	Число Каппа	Белизна, %	СП	Остаточное содержание в отработанном растворе, в % от исходного	
						CH_3COOOH	H_2O_2
3	—	60	25,8	67,5	890	1,7	48,8
3	ИОМС	60	22,3	76,4	1060	8,3	69,3
4	ИОМС	90	20,4	76,9	1060	3,8	55,6
5	ИОМС	90	19,1	77,0	1040	10,1	66,8
5	ИОМС	120	18,6	78,6	1010	8,9	70,9
6	—	120	24,8	71,2	860	1,1	43,1
6	ИОМС	90	18,8	79,7	1080	12,7	81,6
6	ИОМС	120	18,6	79,8	1050	8,4	76,0

Небеленая целлюлоза:
белизна 61,1 %
число Каппа 32,0
СП 1120

пероксида водорода, входящего в состав рПУК. В его присутствии эти соединения не подвергаются каталитическому разложению, что способствует их более полному использованию по основному назначению. Варьируя расход отбеливающей композиции, содержащей ОФ, можно добиться необходимого снижения числа Каппа при минимальной деструкции целлюлозы.

Как уже отмечалось выше, в результате использования комплексона в отработанном растворе после I ступени отбелки остается до 70 % неизрасходованного пероксида водорода, входящего в состав рПУК. Это обстоятельство позволило рассмотреть возможность использования отработанного раствора в качестве отбеливающего реагента на стадии пероксидной обработки.

Исследования проводили на образце бисульфитной целлюлозы, имеющем среднее исходное содержание лигнина из всех рассмотренных выше образцов: число Каппа-28,5; белизна – 64,2 %.

Обработка целлюлозы на первой ступени проводилась при следующих параметрах: концентрация массы – 10 %, рН 4,5–5, продолжительность процесса – 90 мин., температура – 70°С, расход отбеливающего реагента (CH_3COOOH) – 5 % к массе а. с. ц. В качестве ОФ использовали ИОМС. Остаточное содержание пероксосоединений в отработанном растворе после стадии делигнификации составило: CH_3COOOH – 10,1 %, H_2O_2 – 66,0 %, ИОМС – 70 мг/л.

С целью проверки возможности использования данного отработанного раствора в качестве отбеливающего на второй ступени были апробированы три варианта II ступени отбелки. Режим отбелки одинаков для всех вариантов: рН = 10,5–11,0; температура – 70°С; продолжительность – 90 мин.; концентрация массы – 10 %. Отличительные особенности:

I вариант – отбеливающий реагент – пероксид водорода, расход – 3 % к массе а.с.ц.;

II вариант – отбеливающий реагент – отработанный раствор после I ступени отбелки с добавлением раствора пероксида водорода до 3 % к массе а.с.ц.;

III вариант – отбеливающий реагент тот же, что и для варианта II, но без промывки целлюлозы между ступенями.

Результаты представлены в таблице 4.

Из данных таблицы видно, что значение белизны и число Каппа мало зависят от способа второй ступени отбелки. Более низкое значение белизны – 85,5 %, полученное при отбелке третьим способом, можно объяснить тем, что, исключив промывку, отбеливающий раствор на второй ступени содержит помимо пероксида водорода органические вещества, перешедшие в раствор в процессе делигнификации. Очевидно, некоторое количество пероксида водорода расходуется не только на основной процесс, а также на окисление этих веществ. Кроме того, возможно, часть органиче-

ских веществ адсорбируется на волокне, незначительно понижая белизну.

Таблица 4

Влияние условий второй ступени отбелки на показатели целлюлозы

Показатели	Небеленая целлюлоза	После I ступени	После II ступени		
			I вариант	II вариант	III вариант
Число Каппа	28,5	12	6,3	6,1	4,9
Белизна, %	64,2	81,0	88,1	87,8	85,5
Выход, %	—	96,8	94,1	94,8	94,2

По нашему мнению, с точки зрения сокращения количества промывных вод, вариант III представляет наибольший практический интерес.

Значения физико-химических и физико-механических показателей белевой целлюлозы, полученной по разработанной технологии $CH_3COOH - H_2O_2$ (рПУК - II), представлены в таблице 5.

Таблица 5

Физико-химические и физико-механические показатели белевой целлюлозы

Показатели	Целлюлоза					
	небеленая	после I ступени		варианты после II ступени		
		без ИОМС	с ИОМС	I	II	III
1	2	3	4	5	6	7
Число Каппа	28,5	22,1	12,0	6,3	6,1	4,9
Белизна, %	64,2	73,1	81,0	88,1	87,8	85,5
Реверсия белизны	—	—	0,72	0,38	0,47	0,40
СП	1340	900	1300	1250	1180	1060
Медное число, г/100г а.с.ц.	1,0	1,8	1,2	1,0	1,0	1,0
Содержание COOH-групп, % к а.с.ц.	0,41	0,39	0,34	0,25	0,26	0,27

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
Количество низкополимерных фракций, %	17,60	19,80	19,30	17,50	18,35	17,10
Средневзвешенная длина волокна, мм	2,19	—	—	1,95	1,93	1,98
Механическая прочность при размоле в мельнице ЦРА до 60 °ШР: разрывная длина, км	7,9	—	—	7,4	7,4	7,2
прочность на излом при многократных перегибах, ч. д. п.	1100	—	—	800	900	850
сопротивление продавливанию, кПа	385	—	—	335	335	320
сопротивление раздиранию, мН	520	—	—	495	490	500

Из полученных данных видно, что на I ступени отбелки в процессе делигнификации перуксусной кислотой удаляется наибольшее количество остаточного лигнина. При этом неизбежно протекают процессы окислительной и гидролитической деструкции целлюлозы, о чем свидетельствуют изменение СП, медного числа, количества фракций, растворимых в цинк-ате натрия - низкополимерных фракций со СП до 200. Возможно, на I ступени процесс отбелки перуксусной кислотой сочетается с кислотной обработкой целлюлозы, обусловленной присутствием в составе рПУК уксусной кислоты.

Необходимо отметить, более избирательное и мягкое действие отбеливающего реагента в присутствии ОФ, что доказывается незначительным изменением СП, количества концевых альдегидных групп. В то же время, отбелка в отсутствие ИОМС сопровождается более сильным окислением компонентов целлюлозы. Это приводит к повышению медного числа до 1,8/100 г а.с.ц., снижению СП (значение средней СП изменяется с 1300 до 900), и следовательно, к значительному увеличению количества низкомолекулярных фракций по сравнению с небеленой целлюлозой с 17,60 до 19,80 % (при использовании ИОМС количество низкополимерных фракций после I ступени составляет 19,30 %).

Обработка целлюлозы на второй стадии пероксидом водорода происходит в щелочной среде, что способствует набуханию волокон целлюлозы и лучшему проникновению отбеливающих растворов внутрь волокна. В

случае исключения стадии промывки целлюлозы в III варианте наблюдается наибольшее удаление остаточного лигнина. Очевидно, при изменении pH реакционной среды процесс отбеливания начинается мгновенно, так как некоторая часть отбеливающего реагента – H_2O_2 , входящего в состав рПУК, находится внутри волокна, а набухание волокон лишь способствует более эффективному проведению процесса.

Как было установлено, показатели качества целлюлозы мало зависят от способа второй ступени отбеливания. В результате пероксидной обработки существенной деструкции целлюлозы не происходит (СП образцов изменяется с 1300 до 1060 – 1250). Уменьшение количества карбоксильных и карбонильных групп, скорее всего, связаны с процессами окислительной и щелочной деструкции. Щелочная среда способствует растворению коротких цепей полисахаридов, включающих продукты распада целлюлозы и гемицеллюлозы, а также деполимеризованных фрагментов остаточного лигнина. Это доказывается снижением количества низкополимерных фракций со СП до 200 в результате пероксидной отбеливания по всем трем вариантам.

Правильность выбора отбеливающих реагентов, способных избирательно воздействовать на компоненты технической целлюлозы, не вызывая ее сильной деструкции, во многом определяют механические прочностные свойства белевого полуфабриката.

Результаты физико – механических испытаний показывают высокую прочность полученных образцов белевой целлюлозы. Можно предположить, что большое содержание высокомолекулярных фракций и присутствие низкополимерных фракций, включающих гемицеллюлозы, способствует образованию прочных связей между волокнами. Это подтверждается высокими значениями разрывной длины, прочности на излом.

Таким образом, анализ физико – механических показателей образцов небеленой и белевой целлюлозы, с учетом исходных характеристик целлюлозы, подтверждает шадящее и облагораживающее действие отбеливающих реагентов, что позволяет рекомендовать применение разработанной технологии (рПУК – П) для получения белевых сульфитных и бисульфитных целлюлоз с высокими физико-химическими и физико-механическими свойствами.

В приложении приведены сравнительные технико-экономические расчеты получения белевой бисульфитной целлюлозы по предлагаемой (рПУК – П) и традиционной (X – X – Щ – Г – Г), существующей на Туринском ЦБЗ, технологиям.

Цеховая себестоимость 1 т в.с. целлюлозы, полученной при отбеливке по традиционной технологии, составляет 9422,09 рублей, а величина материальных затрат – 7853,55 рублей. Материальные затраты на отбеливку по разработанной схеме (без учета общецеховых расходов) с проведением

второй ступени по варианту I – 8601,2 руб.; по варианту II – 8362,76 руб.; по варианту III – 8584,42 руб. Учитывая, что технологическая схема по предлагаемому варианту включает 2 ступени отбеливания (в отличие от 5 ступеней по базовому варианту), а также основывается на использовании отбеливающих реагентов, значительно меняющих характер сточных вод и сокращающих расходы на их очистку, общецеховые расходы на отбеливку целлюлозы по схеме рПУК–П существенно снизятся.

Кроме того, применение современных реагентов из разряда экологически безопасных: ПУК и пероксида водорода, обеспечит полученной целлюлозе конкурентоспособность на мировом рынке.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны условия получения и хранения композиций на основе пероксида с целью их использования в процессах делигнификации и отбеливания лигносодержащих материалов.

2. В результате систематического изучения влияния ОФ различного химического состава и строения на кинетику разложения равновесной перуксусной кислоты установлено их стабилизирующее действие на компоненты, входящие в состав отбеливающих растворов — CH_3COOOH , H_2O_2 . Эффективность действия ОФ коррелируется с их составом и строением. Это обусловлено существенным снижением концентрации ионов Fe^{3+} в растворе в результате химического взаимодействия ОФ и ионов катализатора.

3. Показана перспективность использования композиции на основе рПУК и комплексонов из ряда ОФ на первой ступени отбеливания. Расход отбеливающей композиции зависит от остаточного содержания лигнина в небеленой целлюлозе. В качестве ОФ предложено использовать промышленный реагент ИОМС. Оптимальное количество ОФ соответствует мольному соотношению Fe^{3+} : ОФ = 1: 3.

4. Определены режимы первой ступени отбеливания целлюлоз с различным начальным содержанием лигнина.

5. Проведена оптимизация параметров второй ступени отбеливания. Установлена эффективность использования отработанного раствора после I ступени отбеливания на II в качестве отбеливающего реагента.

6. Разработана эффективная технология ТCF- отбеливания, включающая две ступени обработки рПУК – П, позволяющая получить целлюлозу с белизной 85 – 88 %. Показана возможность проведения всего процесса отбеливания, исключая стадию промывки между ступенями при высоком качестве получаемого белевого полуфабриката.

7. Высокие физико-химические показатели полученного белевого полуфабриката обусловлены мягким окислительным действием отбели-

вающих композиций, включающих ОФ.

8. В результате физико-механических испытаний, проведенных в сертифицированной лаборатории ОАО «Волжский НИИ ЦБП», установлено, что схема ТCF- отбелки (рПУК – П) позволяет получить полуфабрикат, с высокой механической прочностью, независимо от способа второй ступени отбелки. Беленый полуфабрикат по своим свойствам соответствует требованиям, предъявляемым к подобного рода материалам.

Основные результаты выполненной работы изложены:

1. Мозырева Е.А., Дрикер Б. Н., Киреева С.А., Бердинских О.Н. Разработка технологии экологически чистой целлюлозы // Экологические проблемы промышленных регионов: Сб. тез. научн.-техн. конф. – Екатеринбург, 2000. – С. 42.

2. Мозырева Е.А., Киреева С.А., Адоньева А. А. Малоотходная технология получения бесхлорной беленой целлюлозы // Экологические проблемы промышленных регионов: Сб. тез. научн.-техн. конф. – Екатеринбург, 2001. – С. 75–76.

3. Киреева С.А., Бердинских О.Н., Вахонина Е.А., Мозырева Е.А., Дрикер Б.Н. Технология делигнификации и отбелки целлюлозной массы // Энерго- и ресурсосбережение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Сб. матер. научн.-техн. конф. 3–7 декабря 2001. – Екатеринбург, 2001. – С. 116–117.

4. Пат. 2179209 РФ, МПК D 21 C 9/16. Способ делигнификации и отбелки целлюлозных материалов / Мозырева Е. А., Дрикер Б. Н., Киреева С. А. – 2001110266/12; Заявлено 16.04.2001; Опубл.10.02.2002. Бюл. 4. Приоритет 16.04.2001.

5. Пат. 2200155 РФ, МПК C 07 C 407/00. Способ получения раствора пероксиокислот для делигнификации и отбеливания / Дрикер Б. Н., Мозырева Е. А., Киреева С. А. – 2001100812/12; Заявлено 09.01.2001; Опубл. 10.03.2003 Бюл. 7. Приоритет 09.01.2001.

6. Мозырева Е.А., Киреева С.А., Дрикер Б.Н. Использование композиций на основе пероксиуксусной кислоты для отбелки целлюлозных материалов // Химия растительного сырья. – 2002. – № 2. – С. 21–23.

7. Мозырева Е.А., Киреева С.А., Дрикер Б.Н. Возможность использования органофосфонатов на первой ступени отбелки целлюлозы // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т.75. – Вып.6. – С. 1012 – 1014.

8. Мозырева Е.А., Киреева С.А., Дрикер Б.Н. Ресурсосберегающая технология делигнификации и отбелки целлюлозы // Экология – образование, наука и промышленность: Сб. докл. Междунар. научн.-метод. конф. 23–25 января 2002 г. – Белгород, 2002. – С.133–137.

9. Киреева С.А., Мозырева Е.А., Дрикер Б.Н., Бердинских О.Н., Вахонина Е.А. Разработка технологии отбелки бисульфитной целлюлозы пероксидными соединениями // Новые достижения в химии и химической

технологии растительного сырья: Сб. матер. Всерос. семинара 28–29 марта 2002 г. – Барнаул, 2002. – С. 293–296.

10. Мозырева Е.А., Киреева С.А., Дрикер Б.Н. Использование композиций на основе пероксиокислот для отбелки бисульфитной целлюлозы // Седьмая Междунар. научн.-техн. конф. PAP-FOR 2002: Сб. информ. сообщений 18-19 ноября 2002 г. – СПб, 2002. – С. 35–37.

11. Мозырева Е.А., Киреева С.А., Дрикер Б.Н. Получение целлюлозы, свободной от хлора // Достижения и проблемы варки и отбелки целлюлозы: Тез. докл. научн.-практ. семинара 4–6 марта 2003 г. – СПб, 2003. – С. 58–61.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с заверенными подписями просим присылать в Уральский государственный лесотехнический университет по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, ученому секретарю.

Подписано в печать 05.12.2003 1,0 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 756

620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37,
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Отдел оперативной полиграфии