

A process for a future? / B. Lindqvist, A. Marklund, L. A. Lindstrom, S. Norden // Pulp and Paper Science.— 1988.— Vol. 12, N 6.— P. 161—166. [6]. Ragan skas A. J. Investigation of dimethyldioxiranes bleaching reagent for kraft pulp // TAPPI J.— 1993.— Vol. 76, N 7.— P. 87—90. [7]. Rasmusson D., Samuelson O. Optimization of NO<sub>2</sub>-treatment of kraft pulp // Cellulose chem. technol.— 1989.— N 23.— P. 285—286. [8]. Samuelson O., Ojted U. Treatment of kraft pulp with nitrogen dioxide before oxygen bleaching // Cellulose chem. technol.— 1987.— N 21.— P. 129—136. [9]. Springer E. L., Mcsweeney L. D. Treatment of softwood kraft pulps with peroxymonosulfate before oxygen delignification // TAPPI J.— 1993.— Vol. 76, N 8.— P. 194—197. [10]. Thompson N. S., Corbett H. M. Effect of nitrogen dioxide pretreatments of some properties of oxygen-bleaching kraft pulps // Cellulose chem. technol.— 1989.— N 22.— P. 623—631.

Поступила 27 апреля 1994 г.

УДК 676.164.023.12

Г. А. ПАЗУХИНА, М. В. ТЕПЛОУХОВА, Ф. Х. ХАКИМОВА



Пазухина Галина Александровна окончила Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор кафедры целлюлозно-бумажного производства С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет около 150 научных трудов в области разработки экологически надежных и экономически целесообразных способов получения целлюлозы с применением органических растворителей, перекисных соединений и биологических агентов.



Теплоухова Марина Владимировна в 1986 г. окончила Пермский политехнический институт, аспирант С.-Петербургской лесотехнической академии. Область научных интересов — разработка экологически безопасного способа получения беленой целлюлозы без использования серы и хлора.



Хакимова Фирдавес Харисовна родилась в 1938 г., окончила в 1965 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат химических наук, профессор, зав. кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Пермского государственного технического университета. Имеет 113 научных трудов и 10 изобретений в области теории и технологии целлюлозы.

## ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ОРГАНСОЛЬВЕНТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА РАННИХ СТАДИЯХ ОТБЕЛКИ

Изложены результаты исследований делигнификации натронной органосольвентной целлюлозы из древесины осины перуксусной кислотой и пероксидом водорода на ранних ступенях отбелики.

*Investigation results of delignification of soda organosolvent aspen wood pulp by peracetic acid and peroxide of hydrogen at early stages of bleaching have been presented.*

При разработке новых технологий для производства целлюлозы особое внимание уделяется решению экологических проблем в сочетании с высоким качеством получаемого продукта. С этой точки зрения несомненный интерес представляет сольволизная технология, позволяющая исключить серосодержащие токсичные выбросы в окружающую среду, получить целлюлозу с низким содержанием остаточного лигнина при сохранении высоких показателей качества, создать замкнутый цикл использования воды и органического растворителя, выделить реакционноспособный лигнин, существенно сократить расходы тепла и химикатов, снизить капитальные затраты [2, 5].

Особую озабоченность вызывает присутствие в отбельных стоках и целлюлозных продуктах полихлорированных органических соединений, токсичный характер которых представляет опасность для окружающей среды и человека. В ближайшем будущем конкурентоспособность беленой целлюлозы для различных видов бумаги как на внешнем, так и на внутреннем рынке, может быть обеспечена лишь при условии отказа от применения активного хлора, а в дальнейшем — хлорсодержащих соединений.

В этом отношении перспективным является использование для делигнификации и отбелики целлюлозы пероксидных соединений, в том числе перуксусной кислоты, которая известна как сильный окислитель. Ее свойство легко окислять лигнин в кислой среде при минимальном воздействии на углеводы находит применение в разработке способов делигнификации древесины [1, 6]. В нейтральной и слабощелочной среде перуксусная кислота служит эффективным отбеливающим реагентом, который не удаляет лигнин [3]. При добелке целлюлозы перуксусной кислотой достигаются такие же (или более высокие) показатели белизны, вязкости, степени полимеризации и содержания  $\alpha$ -целлюлозы, как при добелке гипохлоритом натрия [4]. Однако ее применение в промышленности для отбелики целлюлозы сдерживается высокой стоимостью. В последние годы, в условиях обострения экологических проблем, перуксусную кислоту вновь рассматривают как возможную альтернативу диоксиду хлора. Особый интерес представляет использование ее в сочетании с другими бесхлорными реагентами, в частности с пероксидом водорода.

Цель данной работы — исследовать возможность применения перуксусной кислоты и пероксида водорода ( $H_2O_2$ ) на ранних стадиях отбелики органосольвентной целлюлозы.

Целлюлоза была получена натронной варкой древесины осины в системе вода — ограниченно смешивающийся с водой органический растворитель и имела выход 54 %, число Каппа 13 (жесткость 75 п. ед.), степень полимеризации в растворе железовиннонатриевого комплекса 1600, белизну 46,7 %.

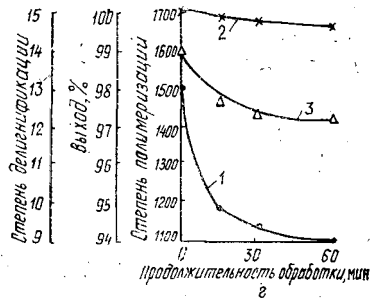
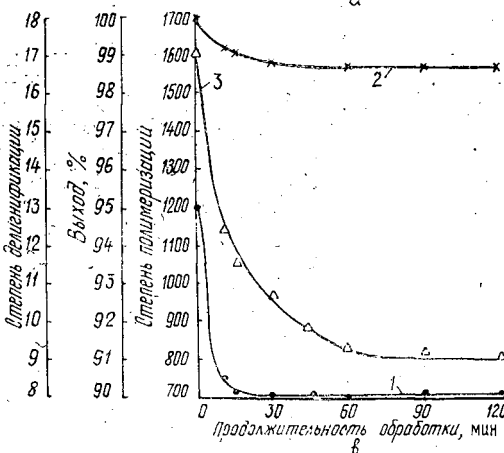
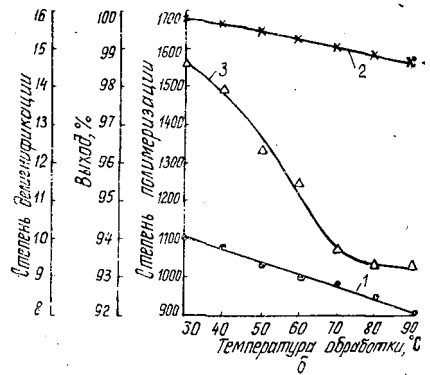
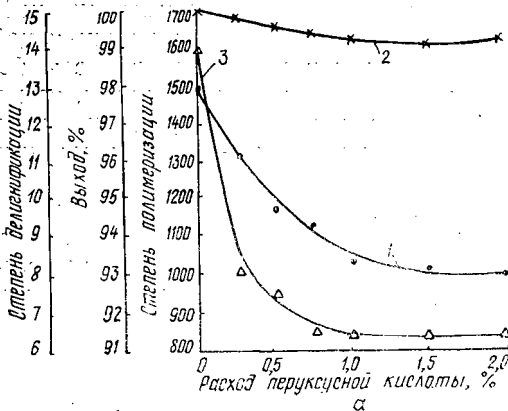
На первой стадии отбелики этой целлюлозы использовали перуксусную кислоту. Концентрация массы на всех стадиях отбелики 10 %. В про-

цессе исследований было установлено, что увеличение расхода перексусной кислоты от 0,25 до 1,00 % от массы целлюлозы при температуре 90 °С и продолжительности обработки 60 мин (см. рисунок а) заметно (на 4 единицы) снижает число Каппа и сопровождается небольшим уменьшением выхода и степени полимеризации целлюлозы. Дальнейшее увеличение расхода перексусной кислоты до 2 % практически не влияет на показатели целлюлозы.

Из рисунка б следует, что при расходе перексусной кислоты 1 %, температуре 30...40 °С и продолжительности обработки 15 мин имеет место заметная делигнификация целлюлозы. Повышение температуры интенсифицирует не только процесс делигнификации, но и деструкцию целлюлозы. При достижении температуры 70 °С отмечается значительное снижение (с 1600 до 1040) степени полимеризации целлюлозы, однако ее выход сохраняется на высоком уровне (98,6...99,0 %).

При расходе перексусной кислоты 1 % и температуре 90 °С процесс делигнификации заканчивается через 15 мин (рисунок в). Дальнейшая обработка приводит к снижению выхода и степени полимеризации целлюлозы без углубления ее делигнификации.

С целью снизить деструкцию применяли обработку целлюлозы перексусной кислотой (расход 1 %) при температуре 40 °С в течение 60 мин (рисунок г). В этих условиях была достигнута степень делигни-



Изменение степени делигнификации (1), выхода (2) и степени полимеризации (3) целлюлозы при обработке перексусной кислотой в зависимости от ее расхода (а), температуры (б), продолжительности обработки при температуре 90 (в) и 40 °С (г).

фикации, аналогичная обработке в течение 15 мин при температуре 90 °С, но при меньшем снижении степени полимеризации и выхода целлюлозы.

Таким образом, выявлены два режима обработки целлюлозы перуксусной кислотой, обеспечивающие примерно одинаковый уровень делигнификации, но по-разному сказывающиеся на степени полимеризации целлюлозы: обработка при температуре 40 °С в течение 60 мин (вариант 1) и температуре 90 °С в течение 15 мин (вариант 2).

В дальнейшем нами было исследовано влияние на показатели целлюлозы условий щелочения гидроксидом калия (КОН) после обработки перуксусной кислотой. В опытах использованы образцы целлюлозы, обработанные перуксусной кислотой по вариантам 1 и 2. Расход гидроксида калия изменяли в диапазоне 0,5...2,0 % от массы целлюлозы, температуру — 40...90 °С, продолжительность обработки — 30...60 мин. Поскольку аналогичные результаты по изменению показателей целлюлозы были получены для обоих вариантов обработки, в табл. 1 приведены только результаты щелочения после обработки по варианту 1.

Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что применение щелочной обработки после делигнификации целлюлозы перуксусной кислотой позволяет дополнительно снизить ее жесткость на 6—7 п. ед., однако это сопровождается значительным уменьшением (до 2,0...5,9 %) выхода целлюлозы и некоторым снижением степени по-

**Таблица 1**  
**Результаты обработки целлюлозы**  
**раствором гидроксида калия**  
**после предварительного воздействия**  
**перуксусной кислоты**

Номер опыта	Условия обработки			Показатели целлюлозы		
	Расход КОН, % от массы целлюлозы	Температура, °С	Продолжительность, мин	Выход, % от исходной целлюлозы	Жесткость, п. ед.	Степень полимеризации
0*	—	—	—	99,5	57	1560
1	0,5	40	30	98,1	54	1510
2		90	30	97,6	53	1470
3		40	60	97,5	52	1480
4		90	60	96,8	52	1450
5	1,0	40	30	98,0	51	1500
6		60	30	97,2	50	1480
7		90	30	96,5	50	1510
8		40	60	97,2	50	1530
9		60	60	96,1	49	1460
10		90	60	95,7	49	1480
11	1,5	40	30	97,9	51	1480
12		60	30	97,2	51	1440
13		90	30	96,0	50	1460
14		40	60	97,0	50	1500
15		60	60	96,0	49	1550
16		90	60	95,0	48	1600
17	2,0	40	30	97,5	49	1540
18		90	30	95,5	47	1610
19		40	60	95,6	50	1650
20		90	60	94,1	47	1610

\* Здесь и в табл. 2 — это целлюлоза, предварительно обработанная перуксусной кислотой в течение 60 мин при температуре 40 °С.

лимеризации. Эффективными и достаточными следует считать следующие условия: расход гидроксида калия 1,0 % от массы целлюлозы, температура 60 °С, продолжительность обработки 60 мин (табл. 2).

Для улучшения результатов щелочения при обработке по варианту 1 были использованы добавки пероксида водорода в количестве от 0,25 до 2,00 % (табл. 2, опыты 22—24). С увеличением расхода пероксида водорода более чем на 1 % делигнифицирующий эффект и белизна целлюлозы практически не изменяются. Добавки пероксида водорода также приводят к значительному снижению выхода и степени полимеризации целлюлозы.

Таблица 2

**Результаты обработки целлюлозы раствором гидроксида калия  
с добавлением пероксида водорода  
после предводительного воздействия перуксусной кислоты**

Номер опыта	Расход реагентов, % от массы целлюлозы			Показатели целлюлозы			
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Трилон Б	Выход, % от исх. целлюлозы	Жесткость, п. ед.	Степень полимеризации	Белизна, %
0*	—	—	—	99,5	57	1560	56,3
21	—	—	—	96,6	47	1400	60,0
22	0,25	—	—	96,0	44	1300	66,8
23	1,00	—	—	95,5	41	1250	68,6
24	2,00	—	—	95,0	40	1210	69,5
25	1,00	3,0	0,2	96,7	38	1530	69,8
26	2,00	3,0	0,2	96,3	37	1480	71,5

В опытах 25, 26 щелочение проводили с добавками пероксида водорода и силиката натрия. Кроме того, в массу перед щелочной обработкой вводили трилон Б (опыты 25, 26). Это позволило несколько углубить делигнификацию целлюлозы (на 3 п. ед.), повысить ее белизну (соответственно на 1,2 и 2,0 %), выход (на 1,2 и 1,3 %) и степень полимеризации (почти на 300 единиц).

Таким образом, в целях интенсификации ступени щелочения после обработки целлюлозы перуксусной кислотой, сохранения на высоком уровне степени полимеризации целлюлозы и сокращения её потерь целесообразно ступень щелочения заменить отбелкой пероксидом водорода в щелочной среде при небольшом его расходе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 1308665 СССР, МКИ Д 21 С 3/20. Способ получения целлюлозного полуфабриката / М. А. Зильберглейт, Б. С. Симхович, В. М. Резников.— № 4004639/31-12; Заявлено 13.01.86; Опубл. 7.05.87, Бюл. № 17 // Открытия. Изобретения.— 1987.— № 17.— С. 93. [2]. Богомолов Б. Д., Грошев А. С. Делигнификация древесины органическими растворителями // Химия древесины.— 1980.— № 3.— С. 3—16. [3]. Лебедева И. А., Кречетова С. П. Отбелка древесной массы.— М.: Лесн. пром-сть, 1973.— С. 121—125. [4]. Наумова З. Н., Зарудская О. Л., Нагородский И. А. Отбелка целлюлозы надуксусной кислотой // Бум. пром-сть.— 1971.— № 3.— С. 19—20. [5]. Непенин Ю. Н., Мяслицина Л. О., Жалина В. А. Варка целлюлозы с различными органическими растворителями: Обзор. информ.— М., 1984.— Вып. 8.— 40 с. [6]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, В. Л. Щеголев, Г. Л. Аким и др.— М.: Лесн. пром-сть, 1965.— С. 155—158.

Поступила 13 мая 1994 г.