

УДК 661.43+66.088+676.023.1

*P.I. Захаров, В.В. Земцов, А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко*

## **ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИ «АКТИВИРОВАННЫХ» РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ ДЛЯ БЕЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

**ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск**

В статье представлены результаты экспериментальных исследований процесса белиения целлюлозосодержащих текстильных материалов растворами хлорида натрия, подвергнутых плазменной обработке в газожидкостном плазмохимическом реакторе. Установлено, что определяющим фактором белиения является суммарная концентрация двух окислителей - пероксида водорода и хлорита натрия, которые образуются в процессе плазменной обработки водных растворов NaCl. Определены основные параметры оптимизирующего воздействия рассматриваемого способа синтеза окислителей на качество белиения льняных тканей.

### ***Введение***

В настоящее время растет интерес к химической переработке возобновляемого растительного сырья, способного заменить древесину при производстве целлюлозосодержащих продуктов. Наиболее перспективным в этом отношении отечественным растительным сырьем является льняная целлюлоза, которая обладает очень высоким качеством и может использоваться в производстве различных сортов бумаги и текстильных продуктов на основе целлюлозы. Существующие способы производства беленой целлюлозы имеют значительные недостатки, основными из которых являются загрязнение окружающей среды серо- и хлорсодержащими веществами и высокая энергоемкость процесса. В связи с этим актуален поиск менее энергозатратных методов белиения целлюлозы, исключающих или минимизирующих использование токсичных реагентов. Одним из перспективных способов решения этой задачи является использование плазменно-растворных систем, в которых наряду с химическими реагентами применяется плазменный разряд [1]. Плазменный разряд генерируется между электродом, находящимся в газовой фазе, и поверхностью жидкости, в объеме которой расположен второй электрод. В процессе такого разряда образуется большое число различных химически активных частиц, инициирующих протекание реакций окисительно-восстановительного характера, как в газовой, так и жидкой фазах.

По нашему мнению, представляет интерес использовать в плазменно-растворных системах

растворы хлорида натрия. Как известно [2–4], в водных растворах NaCl под действием контактной неравновесной низкотемпературной плазмы (КНП) генерируются пероксид водорода и различные кислородсодержащие продукты окисления хлорид-ионов. Экспериментально доказано накопление в таких растворах хлоритов, хлоратов и перхлоратов. Отсутствие гипохлоритов объясняется их быстрым взаимодействием с пероксидом водорода [2].

Применение для отбеливания целлюлозы пероксида водорода хорошо известно. Вместе с тем, согласно данным авторов [5,6], применение хлоритов в процессах белиния целлюлозы также довольно перспективно, так как они позволяют достичь более высоких степеней белизны обрабатываемых материалов. В работах [7,8] показано, что растворы хлоритов имеют также ряд преимуществ по сравнению с таким известным отбеливателем, как диоксид хлора. В основном это связано с уменьшением потерь окислителя вследствие разложения и с получением целлюлозы с более высоким качеством по белизне и механической прочности. Основываясь на этих данных, нами было высказано предположение о возможности применения в качестве отбеливающих реагентов целлюлозосодержащих текстильных материалов смесей окислителей – пероксида водорода и хлоритов, образуемых в водных растворах NaCl в процессе плазменной обработки в газожидкостном плазмохимическом реакторе.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности применения плазмохимичес-

ки «активированных» растворов хлорида натрия для беления целлюлозосодержащих текстильных материалов. На примере отбеливания льняной ткани исследовано влияние состава таких растворов на их отбеливающую способность. Определены основные параметры оптимизирующего воздействия рассматриваемого способа синтеза окислителей на качество беления льняных тканей. Полученные данные использованы при разработке рекомендаций по практическому применению обработанных плазмой растворов хлорида натрия в производстве беленой целлюлозы.

#### **Методика экспериментов**

Исследования проводили в плазмохимическом газожидкостном реакторе периодического действия. Объем раствора в реакторе составлял 7 мл. Габаритные размеры реактора: диаметр 0,045 м и высота 0,085 м. Реактор выполнен из стекла и оснащен наружной рубашкой для водяного охлаждения. Электроды выполнены из нержавеющей стали, один из которых ( $d=4$  мм) расположен в нижней части реактора, а другой ( $d=2,4$  мм) размещали над поверхностью раствора на расстоянии 10 мм.

Для получения плазменного разряда на электроды подавали напряжение 500–1000 В, сила тока в цепи составляла 140 мА. Давление в реакторе поддерживали постоянным с помощью вакуум-насоса. Время плазменной обработки растворов хлорида натрия варьировали в диапазоне от 5 до 20 мин. Растворы хлорида натрия готовили растворением навесок NaCl квалификации «ч.д.а.» в дистиллированной воде.

Суммарное содержание окислителей в обработанных плазмой растворах определяли методом йодометрического титрования [9]: в среде ацетатного буферного раствора определяли содержание пероксида водорода, в 1 М растворах серной кислоты определяли суммарное содержание  $H_2O_2$  и  $ClO_2^-$ .

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) измеряли через 30 сек после прекращения обработки растворов КНП. Измерения проводили с платиновым электродом и хлорсеребряным электродом (ХСЭ) сравнения. Электроды выдерживали в исследуемых растворах не менее 1 мин. Значения ОВП рассчитывали с учетом потенциала электрода сравнения: ОВП=ЭДС+ $E_{ХСЭ}$ . Проверку потенциометра осуществляли по стандартному раствору с точно известным значением ОВП: 3,8018 г соли  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  и 13,5001 г  $K_3[Fe(CN)_6]$  растворяли в мерной колбе в дистиллированной воде и доводили объем раствора до 1 л. В этом растворе потенциал платинового электрода, измеренный относительно насыщенного хлорсеребряного электрода при температуре 25°C, равен  $272 \pm 3$  мВ.

В исследованиях по отбеливанию использовали льняную ткань с коэффициентом отраже-

ния белого света 0,68 ед. Образцы ткани размером  $1,5 \times 1,5$  см и массой 0,1 г помещали в реактор с 7,0 мл раствора NaCl и воздействовали на них плазменным разрядом в течение 5–25 мин. После плазменной обработки образцы оставляли в реакторе на 0,5–3,0 ч, затем их промывали в воде, высушивали при комнатной температуре и определяли коэффициенты отражения (K) по формуле:

$$K = \frac{R_i + G_i + B_i}{R_m + G_m + B_m},$$

где  $R_i$ ,  $G_i$  и  $B_i$  – цветовые координаты красной, зеленой и синей составляющей цвета одного пикселя;  $R_m$ ,  $G_m$  и  $B_m$  – максимальные значения цветовых координат.

Для определения цветовых координат образцы ткани сканировали на сканере Epson. Использовали прилагаемое к сканеру программное обеспечение с настройками по умолчанию и разрешением сканирования 300 dpi. Файл сохраняли в формате TIFF (24bit) без компрессии. В графическом редакторе «Gimp» выполняли операцию усреднения и измерений значений цветовых координат в пространстве RGB.

Отбеливающую способность исследуемых растворов (h) рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{K_i - K_0}{K_m - K_0} \cdot 100\%,$$

где  $K_0$  и  $K_i$  – коэффициенты отражения поверхности ткани до и после отбеливания;  $K_m$  – коэффициент отражения абсолютно белого тела ( $K_m=1$ ).

#### **Результаты и их обсуждение**

В предыдущем сообщении [2] мы приводили данные об изменении окислительно-восстановительного потенциала растворов хлорида натрия с концентрациями 1–10 г/л от продолжительности их плазменной обработки. Было установлено, что для всех изученных временных интервалов воздействия плазмы на водные растворы хлорида натрия наибольшей окислительной способностью обладают растворы с концентрацией NaCl 3 г/л. Экспериментально было найдено, что дальнейшее увеличение концентрации хлорид-ионов приводит к резкому уменьшению окислительно-восстановительного потенциала растворов, что объясняется увеличением содержания в процессе плазменной обработки гипохлорит-ионов. Поскольку гипохлориты быстро взаимодействуют с пероксидом водорода, то общая концентрация окислителей уменьшается, обуславливая снижение и окислительно-восстановительного потенциала.

Согласно ранее проведенным исследованиям [2,3,10], на величину окислительно-восстано-

вительного потенциала «активированных» плазмой растворов хлорида натрия влияет также давление в плазмохимическом реакторе, плотность тока на поверхности раствора в области «катодного» пятна и кислотность раствора. Поэтому при проведении исследований по отбеливанию тканей эти параметры выдерживали постоянными: давление 45 кПа, плотность тока 250 мА/см<sup>2</sup> и pH~1,5.

Если первые два параметра определяются возможностями модельного реактора и могут поддерживаться постоянными в процессе плазменной обработки растворов, то их кислотности не-прерывно изменяется. Например, при использовании нейтральных растворов хлорида натрия в процессе их обработки КНП их кислотности быстро увеличиваются и уже через 3 мин при давлениях 40–50 кПа достигают значений pH<2 (рис. 1).

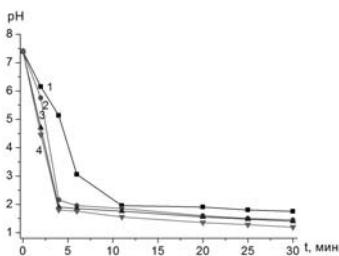
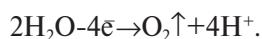
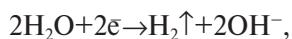


Рис. 1. Динамика изменения pH растворов хлорида натрия с концентрацией 3 г/л в процессе их обработки

КНП при силе тока в цепи 140 мА и давлении в плазмохимическом реакторе 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 (4) кПа

Как известно, изменение pH растворов при пропускании через них электрического тока объясняется совокупным действием катодного и анодного процессов:

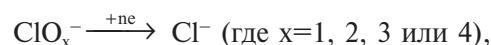
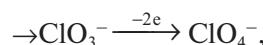
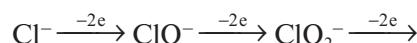


Очевидно, что выход по току обеих полуреакций различен и должен зависеть от давления в реакторе, так как продуктами реакций являются газы – кислород и водород. Следует также учитывать, что изменение кислотности растворов в плазмохимическом реакторе также может быть вызвано процессом накопления в растворе пероксида водорода, образование которого из ионизированных молекул воды протекает с отщеплением протонов:



Таким образом, очевидно, что динамика изменения кислотности является сложной функцией как состава раствора, так и физических усло-

вий плазменного процесса. Следует отметить, что уменьшение pH в процессе плазменной обработки растворов является благоприятствующим фактором «активирования» растворов, так как способствует увеличению их окислительной способности. Как известно [4], при плазменной обработке в водных растворах хлорида натрия протекают реакции окисления молекул воды, гидроксид-ионов, ионов хлора и промежуточных продуктов их окисления. Также в водной среде возможно протекание реакций восстановления тех же молекул воды (и ионов H<sup>+</sup>) и продуктов окисления ионов хлора:



Для всех этих редокс-процессов окислительно-восстановительные потенциалы закономерно уменьшаются с ростом pH в соответствии уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{O}_x}}{a_{\text{Red}}},$$

где n – число электронов, принимающих участие в редокс-процессе; F – константа Фарадея, E<sup>0</sup> – стандартный редокс-потенциал, a – активности всех участников редокс-процесса.

Поэтому окислительная способность растворов кислородсодержащих соединений хлора или пероксида водорода достигает наибольших значений только в кислых растворах. В выбранных нами экспериментальных условиях подкисление растворов в процессе их плазменной обработки обеспечивает дополнительное увеличение окислительной способности синтезируемой смеси окислителей.

При выборе методики проведения исследований по отбелке льняной ткани была поставлена задача определения оптимальных временных интервалов для стадии обработки ткани раствором смеси окислителей. На рис. 2 представлены результаты исследований отбеливающей способности обработанных плазмой растворов NaCl в зависимости от продолжительности выдержки в них ткани. Каждая точка на этих графиках представляет собой среднее трех параллельных измерений. Максимальное отклонение величины h от средне-

го составляло  $\pm 1,5\%$ .

Согласно экспериментальным данным, зависимости эффективности беления от продолжительности выдержки образцов ткани в отбеливающих растворах имеют форму кривых насыщения с максимальным приростом белизны первые 2 ч. Также из данных рис. 1 следует, что чем больше время обработки плазмой растворов NaCl, тем выше эффективность беления. При этом лучший результат достигается при использовании растворов, полученных при 20-ти минутной плазменной обработке растворов NaCl. Применение растворов с продолжительностью воздействия КНП 25 мин приводит к приросту эффективности беления всего лишь на  $\sim 2\%$  (рис. 1, кривая 5).

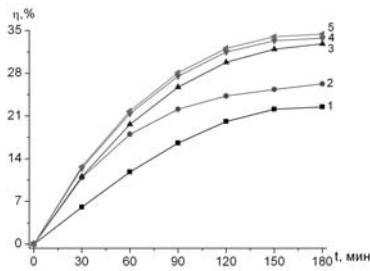


Рис. 2. Зависимость эффективности беления от продолжительности выдержки образцов ткани в обработанных плазмой растворах NaCl. Время действия плазмы 5 мин (1), 10 мин (2), 15 мин (3), 20 мин (4), 25 мин (5), pH=2

Данную закономерность можно объяснить в предположении, что отбеливающая способность растворов пропорциональна величинам окисительно-восстановительных потенциалов (ОВП). Как известно, ОВП многокомпонентных растворов является смешанным и характеризует содержание окисленных и восстановленных форм всех редокс-пар, присутствующих в растворе. Согласно работе [4], в зависимости от продолжительности обработки КНП растворов хлорида натрия генерируется различное количество окислительных агентов с преобладанием того или иного компонента окислительной системы. Для подтверждения данного предположения нами были проведены исследования по определению эффективности беления ткани в зависимости от ОВП обработанных плазмой растворов NaCl. Результаты исследований представлены на рис. 3.

Как следует из экспериментальных данных, зависимость имеет форму кривой с насыщением. Согласно проведенным нами исследованиям составов растворов [4], при плазменной обработке водных растворов NaCl концентрация  $H_2O_2$  непрерывно увеличивается, а содержание ионов  $ClO_2^-$  сначала увеличивается, а затем снижается в связи с их расходованием в реакциях окисления с образованием хлоратов и перхлоратов. Поэтому при длительном воздействии плазмы на раствор

NaCl наступает состояние динамического равновесия, когда скорость наработки окислителей прекращает увеличиваться. На рис. 4 представлены результаты определения концентраций  $H_2O_2$  и  $ClO_2^-$  в растворах хлорида натрия в процессе их плазмохимической обработки при давлении 45 кПа и плотности тока 250 мА/см<sup>2</sup>. Близкие значения концентраций окислителей при времени действия плазмы 20 и 25 мин хорошо объясняют совпадение белящей способности этих растворов (рис. 2, кривые 4 и 5).

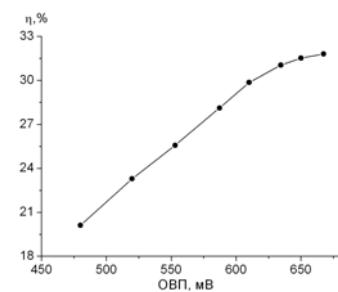


Рис. 3. Эффективность беления в зависимости от окисительно-восстановительных потенциалов обработанных плазмой растворов NaCl

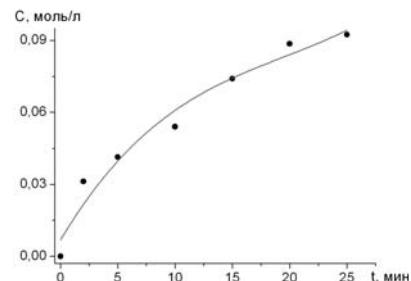


Рис. 4. Динамика изменения суммы концентраций  $H_2O_2$  и  $ClO_2^-$  в растворах хлорида натрия в процессе их плазмохимической обработки

На рис. 5 представлены результаты сопоставления эффективности беления целлюлозосодержащих текстильных материалов от содержания в растворах окислительных агентов как по отдельности для  $H_2O_2$  и  $ClO_2^-$ , так и для их суммы. Проведенные расчеты показали, что коэффициенты  $R^2$  линейных корреляций на рис. 5 для  $H_2O_2$ ,  $ClO_2^-$  и их суммы составляют 0,8523, 0,4529 и 0,9905. Таким образом, зависимость эффективности беления от содержания окислителей наилучшим образом коррелирует не с содержанием пероксида водорода, а с общей суммой концентраций обеих окислителей — пероксида водорода и хлорит-ионов. По нашему мнению, это связано с тем, что процесс беления происходит по разным механизмам воздействия различных окислительных агентов на целлюлозосодержащие материалы. При этом действие одного окислителя «дополняется» действием другого, что определяет наибольшую эффективность применения смеси окис-

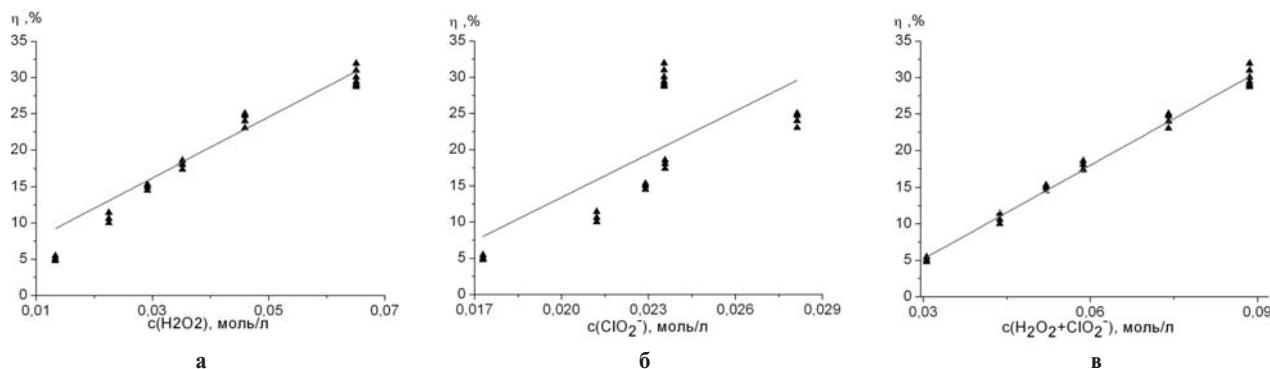


Рис. 5. Сопоставление эффективности беления целлюлозосодержащих текстильных материалов с содержанием в растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  (а),  $\text{ClO}_2^-$  (б) и суммы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$  (в). Время обработки растворов  $\text{NaCl}$  плазмой — 5–20 мин

лителей.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой окислительной способности «активированных» растворов хлорида натрия при белении целлюлозосодержащих материалов. Основными параметрами оптимизирующего воздействия рассматриваемого способа синтеза окислителей на качество беления льняных тканей следует рассматривать все те факторы, которые способствуют росту содержания в растворе суммы окислителей пероксида водорода и хлорит-ионов. Согласно данным [2–4, 10], для увеличения концентрации окислителей в плазмохимическом реакторе необходимо увеличивать плотность тока на поверхности раствора в области «катодного» пятна, обеспечить распространение факела плазмы на всю поверхность раствора, увеличить давление в реакторе и проводить плазмохимическую обработку растворов в течение оптимального интервала времени.

#### **Выводы**

В результате сопоставления данных по обрабатывающей способности плазмохимически обработанных растворов  $\text{NaCl}$  с их составами установлено, что определяющим фактором беления является суммарная концентрация двух окислителей — пероксида водорода и хлорита натрия. Определены основные параметры оптимизирующего воздействия рассматриваемого способа синтеза окислителей на качество беления льняных тканей: плотность тока, размеры «катодного» пятна, давление в реакторе, время плазмохимической обработки растворов  $\text{NaCl}$ .

Полученные данные свидетельствуют о целесообразности применения плазмохимически обработанных хлоридсодержащих растворов в промышленных процессах беления целлюлозосодержащих материалов.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений // Успехи химии. — 2007. — Т.76. — № 3. — С.260-278.
2. Термодинамический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия / Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Захаров Р.И., Тищенко А.П., Кравченко А.В. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2012. — № 3. — С.127-133.
3. Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние давления в плазмохимическом реакторе на состав и свойства жидкой фазы / Р.И. Захаров, А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, Г.В. Молева // Вопр. химии и хим. технологии. — 2012. — № 6. — С.104-108.
4. Кинетический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия / Н.В. Николенко, Р.И. Захаров, А.Н. Калашникова, А.А. Пивоваров // Вопр. химии и хим. технологии. — 2012. — № 5. — С.138-146.
5. Serafimoff Serafim. Saures Bleichen coner durch Urin vergelbten weisen Wolle mit Natriumchlorit bei pH 2,5 // Melliond. Textilber. Part A 8. — 1972. — B.53. — № 2. — P.200.
6. Wegener G. Beitrag Zur Charaktisierung der Natriumchlorit // Delignifizierung von Fichtenholz. — “Das Papier”. — 1974. — Vol.28. — № 11. — P.478-486.
7. Цветков В.Г., Иоелович М.Я., Кайминь И.Ф. Энталпия взаимодействия различной степени кристалличности целлюлозы с водой // Химия древесины. — 1980. — Вып.15. — С.12-15.
8. Шалантона Г.К., Свительский В.П. Групповой состав органических веществ, образующихся при хлорировании и щелочении целлюлозы // Химия древесины. — 1978. — № 5. — С.54-57.
9. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Хлор. — М.: Наука, 1983. — 200 с.
10. Пивоваров А.А., Захаров Р.И., Николенко Н.В. Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние силы тока на состав жидкой фазы // Вопр. химии и хим. технологии. — 2013. — № 3. — С.174-178.

Поступила в редакцию 28.05.2013