

СХЕМИ ВИБІЛЮВАННЯ ЛЛЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ

Дейкун І.М., Барбаш В.А., Сидоренко Д.А.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Досліджено процес вибілювання лляної целюлози для хімічної переробки за схемами з використанням хлору і без хлорвмістних реагентів. Визначено вплив умов вибілювання на якісні показники целюлози. Встановлено, що в результаті вибілювання лляної целюлози за схемою $\Pi_1 - D_1 - \Pi_2 - D_2 - K$ із загальними витратами диоксида хлору 0,3% і пероксиду водню 3,5% від маси абсолютно-сухої целюлози можна досягти білості целюлози 85% за максимального збереження вмісту її високомолекулярної частини.

Ключові слова: лляна целюлоза, вибілювання, диоксид хлору, пероксид водню, лугування, кислотування.

Постановка проблеми. Целюлоза, окрім виробництва паперу та картону, використовується для хімічної переробки на етери та естери целюлози, з яких одержують хімічні волокна, плівки, пластичні маси, лакофарбові матеріали, клеї та ін. Найбільш чистої і високоякісної целюлозу для хімічної переробки одержують з бавовни [1, с. 10]. Довгі бавовняні волокна використовують в текстильній промисловості, а короткі, що залишаються після знімання бавовняного волокна, використовують для одержання целюлози для хімічної переробки. Нині високоякісну целюлозу для хімічної переробки, за якістю близьку до бавовняної, виробляють переважно з деревини, як хвойних, так і листяних порід. Відомо про одержання целюлози для хімічної переробки з соломи злакових культур та інших представників недеревної рослинної сировини [2, с. 1].

Целюлоза, яка призначена для хімічної переробки, повинна мати високу хімічну чистоту і молекулярну однорідність. Ці показники якості целюлози в значній мірі формуються під час її вибілювання. Вибілювання целюлози є багатоступеневим (5-8) технологічним процесом, на кожній стадії якого для обробки целюлози використовують різні вибілювальні реагенти.

Основними проблемами існуючих технологій вибілювання целюлози з використанням молекулярного хлору та його сполук є утворення токсичних хлорорганічних сполук (діоксинів, хлорфенолів) [3, с. 2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проведені нами раніше дослідження процесів делігніфікації короткого лляного волокна показали, що одержана після варіння лляна целюлоза має високий вихід і вміст α -целюлози, але містить залишковий лігнін і золу, а білість її не перевищує 20-22%. Така целюлоза не може бути використана без вибілювання для подальшої хімічної переробки.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми. Основною тенденцією у розвитку технологій вибілювання целюлози є розробка схем без використання молекулярного хлору або повністю безхлорних. Актуальним є отримання вибіленої целюлози з недеревної рослинної, яка за своїми показниками якості придатна для хімічної переробки.

Мета статті: розробити схеми вибілювання лляної целюлози для хімічного переробки та визначити якісні показники целюлози.

Виклад основного матеріалу. Для визначення оптимальної схеми вибілювання лляної целюло-

зи обрано схеми як з використанням хлору, так і без хлорвмістних реагентів.

Для вибілювання використовувалася лляна целюлоза, яка була одержана натронним варінням з водним передгідролізом і мала показники якості, наведені у табл. 1.

Таблиця 1
Показники якості невибіленої натронної лляної целюлози

Показник	Значення
Вихід, % від а.с. ц.	55,8
Вміст лігніну, % від а.с. ц.	2,8
Вміст α -целюлози, % від а.с. ц.	96,3
Динамічна в'язкість 1%-го мідноаміачного розчину, мПа·с	27,6
Середній ступінь полімеризації (СП)	700
Зольність, % від а.с. ц.	1,2
Білість, %	21

За результатами попередніх досліджень [4, с. 2] визначення впливу вибілювальних реагентів на якісні показники лляної целюлози, у схемах вибілювання целюлози з молекулярним хлором ($X - L - G - K$ та $X - L - P - K$) на першій стадії використовували витрати активного хлору 3% від маси абсолютно-сухої целюлози (а.с. ц.). Лузну обробку проводили з витратами лугу 1% від а.с. ц. Добілювали целюлозу розчинами пероксиду водню або гіпохлориту натрію, який, як відомо, є доступним та дешевим реагентом і широко використовується на стадіях добілювання целюлози.

Після хлорування целюлози з витратами лузної обробки за вказаних вище витрат, целюлоза мала наступні показники якості: вміст лігніну – 1,56%, α -целюлози – 96,9%, зольність – 0,39% від маси а.с. ц., в'язкість – 18,6 мПа·с і середній СП – 780.

Результати добілювання лляної целюлози розчинами гіпохлориту натрію за концентрації маси 10% після проведення стадій хлорування і лузної обробки наведено в табл. 2.

Проведені дослідження показали, що вихід целюлози цілком закономірно знижується зі зростанням витрати гіпохлориту натрію на вибілювання. Підвищення температури і тривалості процесу також знижує вихід целюлози за рахунок видалення лігніну, частини геміцелюлоз і низькомолекулярних фракцій целюлози, а також мінеральних та екстрактивних речовин. Як видно із даних табл. 2, підвищення витрат гіпохлориту сприяє і окисненню целюлози, що призводить

до зниження вмісту α -целюлози та динамічної в'язкості 1%-го мідноаміачного розчину, і, відповідно, середнього ступеню полімеризації целюлози. Підвищення температури та тривалості вибілювання гіпохлоритом натрію підвищує білість отриманої целюлози в 2,5-3,3 рази. За результатами проведених експериментів, встановлено оптимальні умови гіпохлоритного добілювання: витрати активного хлору – 2% від маси а.с. ц., тривалість вибілювання – 160 хвилин; температура – 40°C, оскільки за цих умов спостерігалася найменша деструкція целюлози, про що свідчать високі значення показників вмісту α -целюлози і середнього СП.

Результати експериментів з добілювання лляної целюлози пероксидом водню у лужному середовищі після проведення стадії хлорування і лукування наведено в табл. 3.

Як показали проведені дослідження, добілювання целюлози розчином пероксидом водню дає кращі результати, ніж дією гіпохлориту натрію, оскільки в процесі вибілювання пероксидом водню з підвищенням витрат реагенту, тривалості та температури спостерігається зростання вмісту α -целюлози у кінцевому продукті. Це відбувається за рахунок розчинення низькомолекулярних фракцій целюло-

зи і геміцелюлоз, а значить, пероксид водню діє більш вибірково на лігнін, ніж гіпохлорит натрію, не пошкоджуючи клітковину целюлози.

Як відомо, окисна дія пероксиду водню спрямована на хромофорні групи лігніну, при руйнуванні яких відбувається істотне підвищення білості целюлози. Білість целюлози в процесі пероксидного вибілювання зростає з підвищенням температури, витрати пероксиду водню і тривалості процесу. Найвищі показники білості лляної целюлози отримано за максимальних умов проведення процесу.

У результаті проведених досліджень визначено оптимальні параметри добілювання целюлози пероксидом водню: витрати пероксиду водню – 2,15% від а.с. ц.; тривалість вибілювання – 240 хвилин, температура – 90°C.

За визначеними вище оптимальними режимами добілювання лляних целюлоз гіпохлоритом натрію та пероксидом водню проведено контрольне вибілювання, результати якого наведено в табл. 4.

Як видно з даних табл. 4, вибілювання целюлози за схемою X – Л – Г – К знижує вміст високомолекулярної частини целюлози за рахунок окисної дії гіпохлориту натрію. Вибілювання целюлози за схемою X – Л – П – К є більш ефективним,

Таблиця 2

Результати добілювання лляної целюлози гіпохлоритом натрію

№ до-сліду	Витрати активного хлору, % від а.с. ц.	Тривалість, хвилини	Температура, °C	Вихід целюлози, % від а.с. ц.	Лігнін, % від а.с. ц.	Вміст α -целюлози, % від а.с. ц.	Динамічна в'язкість, мПа·с	Середній СП	Зольність, % від а.с. ц.	Білість, %
1	4	240	35	98,3	0,93	91,4	10,4	470	0,30	66,2
2	4	180	45	97,8	1,66	91,3	9,5	460	0,26	53,8
3	4	180	40	98,2	1,42	91,5	10,3	580	0,28	64,1
4	4	120	35	98,6	1,08	91,8	10,0	560	0,24	56,0
5	3	240	45	98,6	0,99	92,8	11,5	580	0,31	54,1
6	3	240	40	98,1	0,69	93,1	12,3	600	0,34	62,2
7	3	180	35	98,8	0,75	93,3	12,4	620	0,27	60,4
8	3	120	45	98,7	1,11	93,0	12,5	630	0,25	51,3
9	2	240	40	98,3	0,79	93,9	14,0	650	0,28	60,2
10	2	180	35	98,3	1,21	94,6	14,9	680	0,33	58,6
11	2	120	45	98,5	0,75	94,0	16,8	630	0,25	50,1
12	2	120	40	98,9	1,38	94,5	17,0	720	0,32	59,2

Таблиця 3

Результати добілювання лляної целюлози пероксидом водню

№ до-сліду	Витрати активного хлору, % від а.с. ц.	Тривалість, хвилини	Температура, °C	Вихід целюлози, % від а.с. ц.	Лігнін, % від а.с. ц.	Вміст α -целюлози, % від а.с. ц.	Динамічна в'язкість, мПа·с	Середній СП	Зольність, % від а.с. ц.	Білість, %
1	4,5	240	70	94,5	0,80	97,6	15,7	600	0,44	70,0
2	4,5	180	90	94,5	0,61	95,6	14,5	700	0,30	72,6
3	4,5	180	80	94,9	0,85	95,9	15,0	720	0,39	71,4
4	4,5	120	70	95,4	1,09	96,9	19,7	1020	0,45	68,1
5	3	240	90	94,3	0,60	96,6	13,2	800	0,29	72,3
6	3	240	80	94,7	0,77	96,8	15,3	900	0,38	71,2
7	3	180	70	95,7	1,08	97,7	17,0	1000	0,47	68,1
8	3	120	90	96,3	0,72	95,6	14,9	650	0,39	71,1
9	1,5	240	80	95,8	0,74	95,5	14,5	780	0,43	70,5
10	1,5	180	70	96,4	1,12	96	16,3	740	0,50	67,5
11	1,5	120	90	96,4	0,80	94,8	11,8	650	0,45	70,8
12	1,5	120	80	96,7	0,88	94,9	16,2	660	0,47	68,3

оскільки на 11,7% вища білість целюлози і на 0,7% менші втрати волокна у результаті вибілювання.

Таблиця 4
Результати вибілювання натронної лляної целюлози за різних стадій добілювання

Показники целюлози	Схема вибілювання	
	X – Л – Г – К*	X – Л – П – К*
Вихід, % від а.с. ц	92,0	92,7
Лігнін, % від а.с. ц	0,69	0,46
α-целюлоза, % від а.с. ц		
Динамічна в'язкість 1%-го мідноаміачного розчину, МПа·с	93,9	96,2
Середній СП	13,8	17,5
Зольність, % від а.с. ц	680	860
Білість, %	0,15	0,16
	62,6	74,3

*Кислотування за обома схемами проводилося за наступних умов: витрати HCl – 1% від маси від а.с. ц., концентрація маси – 10%, тривалість – 60 хвилин, температура – 20°C.

З метою виключення зі схем вибілювання молекулярного хлору проведено експериментальні вибілювання пероксидом водню у лужному середовищі на першій стадії. Вибір пероксиду водню як вибілювального реагенту на стадії делігніфікації пов'язаний з тим, що, як показали результати попередніх досліджень [4, с. 2], пероксид водню за невисоких витрат цілком замінює стадію хлорування та лужної обробки і сприяє навіть кращому видаленню лігніну при збереженні сталості вуглеводної частини. Для добілювання використовували діоксид хлору в один чи два ступені, а також пероксид водню. Результати вибілювання лляної целюлози наведено в табл. 5.

Результати проведених досліджень показали (табл. 5), що використання схем вибілювання лляної целюлози без молекулярного хлору сприяє максимальному збереженню в'язкості та вмісту α-целюлози. Білість целюлози зростає зі збільшенням витрат реагентів і кількості ступенів вибілювання і є максимальною за схемою П₁ – Д₁ – П₂ – Д₂ – К.

Відомо, що обробка целюлози комплексонами перед пероксидним вибілюванням сприяє підвищенню білості целюлози [5, с. 3]. Тому в роботі також досліджували вплив попередньої обробки целюлози трилоном Б (Q) на якість вибілювання лляної целюлози пероксидом водню. Обробку целюлози проводили за наступних умов: витрати трилону Б – 0,2% від маси абс. сух. целюлози, концентрація маси 10%, температура 50°C, рН=5. Для створення слабокислого середовища використовували сульфатну кислоту.

Як показали проведені дослідження (табл. 6), обробка натронної лляної целюлози трилоном Б підвищує білість целюлози на 4,1% і знижує зольність целюлози на 35%. При цьому, в результаті обробки целюлози вказаними вибілювальними реагентами, відбувається незначне зниження вмісту високомолекулярної частини целюлози.

Проведення другого ступеня вибілювання целюлози пероксидом водню дозволяє одержати целюлозу з білістю 68,9%. Тому рекомендується перед другою стадією вибілювання пероксидом водню проведення ще однієї хелатуючої обробки, що дасть можливість підвищити білість целюлози ще на 2...2,5%, тобто досягти 71...72% білого.

Висновок і пропозиції. Встановлено, що білість целюлози зростає зі збільшенням витрат реагентів і кількості стадій вибілювання. Вибілюванням лляної целюлози за схемою П₁ –

Таблиця 5
Результати вибілювання целюлози без використання молекулярного хлору

Показники целюлози	Схема вибілювання*			
	П ₁ – Д ₁ – К	П ₁ – Д ₁ – Д ₂ – К	П ₁ – Д ₁ – П ₂ – К	П ₁ – Д ₁ – П ₂ – Д ₂ – К
Вихід, % від а.с. ц	92,8	91,4	91,2	90,0
Лігнін, % від а.с. ц	0,6	0,25	0,2	0,15
α-целюлоза, % від а.с. ц	96,1	96,4	96,4	96,6
Динамічна в'язкість 1%-го мідноаміачного розчину, мПа·с	21,5	19,2	20,2	23,4
Середній СП	680	720	700	740
Зольність, % від а.с. ц	0,2	0,15	0,18	0,15
Білість, %	74,1	80,2	82,1	85,0

* (Перша стадія пероксидної обробки (П₁): витрата H₂O₂ – 2%; NaOH – 2%; MgSO₄ – 0,05%; Na₂SiO₃ – 2% від а.с. ц., концентрація маси – 10%; тривалість вибілювання – 60 хв; температура – 90°C.

Перша стадія обробки діоксидом хлору (Д₁): витрата ClO₂ – 0,2% від а.с. ц; концентрація маси – 10%; тривалість вибілювання – 150 хв; температура – 70°C.

Друга стадія обробки пероксидом водню (П₂): витрата H₂O₂ – 1,5%; NaOH – 2%; MgSO₄ – 0,05%; Na₂SiO₃ – 2% від а.с. ц; концентрація маси – 10%; тривалість вибілювання – 90 хв; температура – 90°C.

Друга стадія обробки діоксидом хлору (Д₂): витрата ClO₂ – 0,1% від а.с. ц; концентрація маси – 10%; тривалість вибілювання – 120 хвилин; температура 70°C.

Таблиця 6
Результати безхлорного вибілювання лляної целюлози

Показник	П	Q – П	Q – П ₁ – П ₂ – К
Вихід, % від а.с. ц	96,5	95,7	94,1
Лігнін, %	1,42	1,25	0,67
α-целюлоза, %	96,5	96,2	96,0
Динамічна в'язкість, мПа·с	20,6	18,2	15,1
Середній СП	720	680	660
Зольність, %	1,2	0,75	0,2
Білість, %	43,1	47,2	68,9

$D_1 - P_2 - D_2 - K$ із загальними витратами діоксида хлору 0,3% і пероксида водню 3,5% від маси а.с. ц. можна досягти білості целюлози 85% за максимального збереження в'язкості та вмісту α -целюлози. Така целюлоза може бути використана для одержання нітратів целюлози.

Список літератури:

1. Полютов А.А., Гальбрайт Л.С., Бывшев А.В., Пен Р.З., Клейнер Ю.Я., Ирклей В.М. Хлопковая целлюлоза: экологичное и ресурсосберегающее сырье для производства вискозных волокон // Химические волокна. – 2000. – № 1. – С. 7-12.
2. Хинчич О.А., Сокаррас А, Релли Б.О. Перспективы формирования волокон и пленок из растворов производных багассной целлюлозы // Тез. докл. Всес. научно-техн. конф. «Химия, технол. и применение целлюлозы и ее производных» – Суздаль 17-20 апр. 1990 г. – Черкассы, 1990. – С. 239-240.
3. Хакимова Ф. Х., Синяев К. А., Ковтун Т. Н. Отбелка сульфатной целлюлозы по ЕСF-технологии // Современные наукоемкие технологии. – 2012. – № 10. – С. 52-53.
4. Дейкун І.М., Барбаш В.А. Вплив вибілювальних реагентів на якість лляної целюлози / Вісник НТУУ «КПІ». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. Науковий збірник. – 2014. – № 1 (12). – С. 84-87.
5. Медведева Е.Н., Неверова Н.А., Хинды С.О., Чипанина Н.Н., Шулунова А. М., Бабкин В.А. Исследование разложение пероксида водорода в условиях щелочной пероксидной отбелки в присутствии комплексообразователей // Химия растительного сырья. – 2001. – № 3. – С. 17-21.

Дейкун І.М., Барбаш В.А., Сидоренко Д.А.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»

СХЕМЫ ОТБЕЛИВАНИЯ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Аннотация

Исследован процесс отбелки льняной целлюлозы для химической переработки с использованием хлора и без хлорсодержащих реагентов. Определено влияние условий отбелки на качественные показатели целлюлозы. Установлено, что в результате отбелки льняной целлюлозы по схеме $P_1 - D_1 - P_2 - D_2 - K$ с общим расходом диоксида хлора 0,3% и пероксида водорода 3,5% от массы абсолютно-сухой целлюлозы можно достичь белизны целлюлозы 85% при максимальном сохранении содержания ее высокомолекулярной части.

Ключевые слова: льняная целлюлоза, отбелка, диоксид хлора, пероксид водорода, щелочная обработка, кислотка.

Deikun I.M., Barbash V.A., Sydorenko D.A.

National technical University of Ukraine
«Kyiv Polytechnic Institute»

SCHEME OF BLEACHING OF FLAXEN PULP FOR CHEMICAL PROCESSING

Summary

The process of bleaching of flaxen cellulose for chemical processing according to the schemes by using chlorine and without reagents which contain chlorine is researched. The influence of bleaching the conditions of bleaching on quality indicators of cellulose is defined. It was established that as a result of bleaching of flaxen cellulose by the scheme $P_1 - D_1 - P_2 - D_2 - K$ to the common costs of chlorine dioxide and 0,3% hydrogen peroxide 3,5% from the weight of absolutely dry cellulose, whiteness of cellulose 85% for maximum preservation of macromolecular content part can be achieved.

Keywords: flaxen pulp, bleaching, chlorine dioxide, hydrogen peroxide, alkaline, acid.