

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи



Фонарёв Илья Игоревич

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БЕСХЛОРНОЙ ОТБЕЛКИ И
ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ

4.3.4. «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор кафедры ТПМП
ПНИПУ
Хакимова Фирдавес Харисовна

Пермь – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	14
1.1 Целлюлоза для химической переработки. Общие сведения	14
1.2 Требования к показателям качества целлюлозы для химической переработки	16
1.3 Особенности отбелки и облагораживания целлюлозы для химической переработки.....	20
1.4 Отбелка целлюлозы хлорсодержащими реагентами	27
1.4.1 Отбелка целлюлозы диоксидом хлора и хлоритом натрия	27
1.4.2 Отбелка целлюлозы гипохлоритами	29
1.5 Отбелка целлюлозы окислительными реагентами	31
1.5.1 Кислородно-щелочная отбелка и отбелка целлюлозы озоном	31
1.5.2 Делигнификация и отбелка целлюлозы пероксидом водорода	35
1.6 Применение ферментов при отбелке целлюлозы.....	43
1.7 Современные тенденции к переходу на бесхлорные способы отбелки целлюлозы	44
1.8 Современные схемы отбелки целлюлозы для химической переработки	50
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	52
2.1 Приготовление варочной кислоты для сульфитной варки целлюлозы и её анализ.....	52
2.2 Методика проведения варки сульфитной целлюлозы	54
2.3 Отделение мелкого волокна от небелёной целлюлозы.....	55
2.4 Методика проведения процесса отбелки целлюлозы	55
2.5 Приготовление и анализ отбельных растворов	56
2.6 Методы анализа целлюлозы	57

2.7 Методы анализа сточных вод.....	62
2.8 Методика математической обработки экспериментальных данных	62
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	63
3.1 Обоснование исследований по получению древесной сульфитной растворимой целлюлозы различного назначения	63
3.2 Получение небелёной сульфитной целлюлозы.....	66
3.3 Разработка технологии и технологических ТСФ-схем отбели и облагораживания «мягкой» целлюлозы с получением растворимой целлюлозы..	69
3.3.1 Делигнификация сульфитной «мягкой» целлюлозы.....	69
3.3.2 Горячее щелочное облагораживание делигнифицированной целлюлозы	73
3.3.3 Добелка сульфитной делигнифицированной и облагороженной целлюлозы	79
3.3.4 Отбелка и облагораживание сульфитной среднежесткой целлюлозы с получением растворимой целлюлозы	83
Выводы по разделу 3.3.....	89
3.4 Разработка технологии получения растворимой целлюлозы из «жесткой» целлюлозы с высокой массовой долей лигнина, традиционно используемой в производстве бумаги.....	90
3.4.1 Делигнификация сульфитной целлюлозы с высокой массовой долей лигнина в технологии отбели с получением целлюлозы для химической переработки	90
3.4.2 Отбелка (добелка) делигнифицированной «жесткой» целлюлозы.....	98
3.4.3 Разработка условий обработки «жесткой» целлюлозы на отдельных ступенях отбели	105
3.4.4 Изменение схемы отбели «жесткой» целлюлозы для получения вискозной целлюлозы.....	128
Выводы по разделу 3.4.....	131

3.5 Получение древесной сульфитной целлюлозы для нитрования с использованием отечественных реагентов	132
Выводы по разделу 3.5.....	146
3.6 Характеристика сточных вод отбели и облагораживания по разработанным схемам сульфитной целлюлозы для химической переработки.....	147
3.7 Техничко-экономическая оценка отбели сульфитной целлюлозы по предлагаемой технологии.....	159
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	160
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	163
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	165
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	177
Приложение А.....	177
Приложение Б	186
Приложение В.....	187
Приложение Г	188
Приложение Д.....	191
Приложение Е	194
Приложение Ж.....	196

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Целлюлозно-бумажная промышленность вырабатывает волокнистую целлюлозу для производства различных видов бумаги и картона, а также специальные виды растворимой целлюлозы со строго определенными специфическими свойствами, предназначенные для химической переработки.

Наилучшим сырьём для химической переработки является хлопковая и древесная растворимая целлюлоза. В настоящее время производители эфиров целлюлозы столкнулись с проблемой сырьевого обеспечения. Хлопковая целлюлоза является импортируемым дорогостоящим дефицитным сырьём и часто неудовлетворительного качества.

Распад СССР и потеря «узбекского» хлопка заставляет искать замену высококачественному сырью, например, хлопковой целлюлозы на древесную, которая успешно используется за рубежом, как и раньше в России. Смена сырья приводит к необходимости проведения научно-исследовательских работ по получению целлюлозы, не уступающей по своим свойствам целлюлозе из хлопка. Задача эта имеет важное значение в производстве пороха для оборонной промышленности.

Для ЦБП весьма актуально замена дорогостоящего импортного сырья (хлопка) отечественным дешёвым возобновляемым сырьём (древесиной).

В настоящее время нитраты целлюлозы имеют широкий спектр использования – в косметике, красках, в продукции специального назначения на основе целлюлозного сырья (баллиститные твёрдые ракетные топлива, артиллерийские и лаковые пороха).

Требования к показателям качества растворимой целлюлозы существенно отличаются от показателей целлюлозы для производства бумаги. Растворимая целлюлоза отличается высоким содержанием α -целлюлозы, высокой химической чистотой, молекулярной однородностью и необходимой реакционной способностью. Требуемые характеристики растворимой целлюлозы формируются в процессах варки, отбелики и облагораживания.

Ужесточение требований к качеству стоков отбелки промышленных предприятий стимулирует поиски альтернативных путей отбелки и облагораживания целлюлозы, более безвредных для окружающей среды.

К настоящему времени этим требованиям в известной мере удовлетворяет получение белёной целлюлозы по ECF-технологии (без элементного хлора) и TCF-технологии (без использования любых хлорсодержащих соединений).

Отбелка целлюлозы по ECF и TCF-технологиям отвечает современным требованиям развития производства белёной целлюлозы в направлении повышения качества и снижения нагрузки на окружающую среду. Обе технологии позволяют получить высококачественную белёную целлюлозу. Применение той или другой технологии оценивают с точки зрения экономики и экологии.

Внедрение экономичных и экологически более безопасных способов отбелки целлюлозы является в современных условиях одним из важнейших требований к разрабатываемым схемам и технологиям отбелки сульфитной и сульфатной целлюлозы, что в настоящее время весьма актуально.

Для страны большой интерес представляет производство растворимой целлюлозы (вискозной и для нитрования) из отечественного возобновляемого сырья – древесины взамен дорогостоящего импортного хлопка, применяемого в качестве сырья при получении нитроцеллюлозы для пороха.

Таким образом, актуальной и весьма значимой является разработка современных технологий производства целлюлозы для химической переработки из древесины вместо импортного дорогостоящего и труднодоступного сырья – хлопка и возобновление в России производства растворимой целлюлозы различного назначения путём замены как сырья, так и готового продукта (целлюлоза для ХП в настоящее время в стране – импортная).

Диссертационная работа выполнялась в рамках «Стратегии развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года», утверждённой распоряжением Правительства РФ в 2018 г., раздел «V.3. Целлюлозно-бумажная промышленность».

Степень разработанности темы. В настоящее время в российской и мировой практике используется множество различных технологий отбелки и

облагораживания целлюлозы с использованием для отбеливания различных отбеливающих реагентов, таких как кислород, озон, пероксид водорода, диоксид хлора, энзимы (ферменты) и др. Большинство из них очень дорогие и связаны со сложным аппаратным оформлением и загрязнением окружающей среды. Поэтому требуются дальнейшие исследования по разработке новых технологий.

Новыми технологиями по отбеливанию и облагораживанию древесной целлюлозы много лет занимается кафедра ТЦБП ПНИПУ. Разработано множество схем отбеливания и облагораживания целлюлозы для химической переработки и бумаги. Наиболее технологичной и экологичной считается последняя технология, в основу которой заложен оригинальный способ делигнификации целлюлозы – пероксидно-щелочной, опубликованный в книге «Технология целлюлозы. Экологически чистое производство» авторами Полютов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. В книге описаны теория и технология делигнификации древесины, а на кафедре этот способ использован при разработке схем отбеливания и облагораживании сульфитной и сульфатной целлюлоз различного назначения – для производства бумаги и для химической переработки. Успешно использован этот вариант при отбеливании сульфитной и сульфатной целлюлозы для бумаги и сульфитной целлюлозы для химической переработки – для нитрования и получения вискозной целлюлозы.

В разработанной технологии для делигнификации использован пероксид водорода в кислой среде с последующей щелочной обработкой, а для продолжения делигнификации и отбеливания использован хлорит натрия вместо широко применяемого на практике диоксида хлора. На этой технологии основана диссертационная работа Синяева К.А. по отбеливанию целлюлозы для производства бумаги (научный руководитель Хакимова Ф.Х.).

В представляемой на защите работе указанный вариант технологии отбеливания использован при разработке схем отбеливания и облагораживания сульфитной целлюлозы для получения растворимой целлюлозы, в частности для нитрования и получения вискозы.

В литературе есть информация о том, что вопросами совершенствования отбеливания целлюлозы в своих работах занимались Копейкин Д.В., Аксёнов А.А.

Цель и задачи исследования. Цель – разработка научно-обоснованных перспективных экологически безопасных ECF- и TCF-технологий отбелки и облагораживания древесной еловой целлюлозы различной степени провара с получением целлюлозы для химической переработки.

В соответствии с целью диссертационной работы решались следующие **задачи:**

– исследование возможности и целесообразности делигнификации и отбелки древесной сульфитной целлюлозы различной степени провара с получением растворимой целлюлозы;

– разработка схем отбелки и облагораживания сульфитной хвойной целлюлозы глубокой степени провара и определение оптимальных условий обработки на каждой ступени с получением растворимой целлюлозы;

– впервые провести исследования возможности и целесообразности отбелки и облагораживания бисульфитной «жесткой» целлюлозы, используемой в настоящее время в производстве бумаги;

– разработка схем отбелки и облагораживания бисульфитной хвойной целлюлозы повышенного выхода с высокой массовой долей лигнина с получением целлюлозы для химической переработки; при этом оптимизация условий обработки на всех ступенях отбелки целлюлозы;

– установление закономерностей изменения физико-химических, структурных и морфологических свойств волокон целлюлозы в процессе отбелки и облагораживания и влияния этих характеристик на показатели качества полученной беленой облагороженной целлюлозы;

– разработка схемы отбелки и облагораживания промышленной хвойной сульфитной целлюлозы с высокой массовой долей лигнина отечественными реагентами с получением целлюлозы для химической переработки;

– оценка технико-экономических и экологических характеристик отбелки и облагораживания сульфитной и бисульфитной целлюлозы по разработанным схемам с получением растворимой целлюлозы;

– получение опытных партий белёной и облагороженной сульфитной древесной еловой целлюлозы с показателями качества, удовлетворяющими требованиям по целлюлозе для нитрования и нормам ГОСТ 5982 по вискозной целлюлозе.

Научная новизна.

1. Разработаны *экологичные* схемы отбелки и облагораживания древесной сульфитной «мягкой» и «жёсткой» целлюлозы для получения растворимой целлюлозы – вискозной и для нитрования – с применением для отбелки всего двух отбеливающих окислительных реагентов – пероксида водорода и хлорита натрия.

2. Из «мягкой» древесной целлюлозы, традиционно применяемой в производстве растворимой целлюлозы, по разработанным ТСФ-схемам получены белёные и облагороженные виды растворимой целлюлозы – вискозная и для нитрования.

3. Впервые показана возможность и целесообразность получения из древесной «жёсткой» бисульфитной целлюлозы с высокой массовой долей лигнина (используемой традиционно для получения бумаги) растворимой целлюлозы (вискозной и для нитрования), по разработанной нами бесхлорной технологии отбелки и облагораживания. Это позволит рационально использовать древесное сырьё путём получения из древесины небелёной целлюлозы повышенного выхода и далее из этой целлюлозы – белёной и облагороженной целлюлозы также повышенного выхода. Такого варианта повышения эффективности использования древесного сырья в практике ЦБП не наблюдается.

4. В разработанных схемах отбелки принят необычный, не используемый в промышленной практике, способ делигнификации целлюлозы – пероксидом водорода в кислой среде. Выявлены основные закономерности делигнификации целлюлозы различной степени провара по принятому способу с последующей щелочной обработкой. В нашем случае отбеливающий раствор, содержащий пероксид водорода, катализатор – молибдат-ионы MoO_4^{2-} и серную кислоту (для регулирования рН среды), является интенсивным окислителем лигнина вследствие того, что проявляется эффект синергизма в каталитической системе «молибдат

натрия – серная кислота», т.к. серная кислота проявляет высокую каталитическую активность в отношении делигнификации и при этом стабилизирует пероксидный раствор. Это повышает эффективность делигнификации целлюлозосодержащего сырья и повышает устойчивость углеводных компонентов целлюлозы к окислительной деструкции при дальнейших отбелке и облагораживании. Наши исследования подтвердили это положение в полной мере.

5. Установлены закономерности изменения физико-химических, структурных и морфологических свойств бисульфитной целлюлозы в процессе отбелки и облагораживания и влияние этих характеристик на показатели качества полученной целлюлозы.

Теоретическая и практическая значимость. Основные сырьевые источники при получении целлюлозы для ХП – хлопковые и древесные волокна. По химическому составу они различаются и с этим связана более простая технология получения хлопковой целлюлозы. По физико-механическим свойствам хлопковые волокна существенно превосходят древесные. Однако хлопок – материал дорогостоящий, импортный и дефицитный. Для нашей страны весьма актуально и практически значимо использование для получения целлюлозы древесного сырья. В практике целлюлозного производства при получении древесной целлюлозы для ХП в качестве сырья используется «мягкая» сульфитная целлюлоза с невысоким содержанием лигнина, остаточного после варки древесины. В настоящее время ЦБП в экономических целях выпускает главным образом целлюлозу высокого выхода, иногда бисульфитную, с высоким содержанием остаточного лигнина, т.е. «жесткую», которая используется только в производстве бумаги. Применение такой «жесткой» целлюлозы в производстве растворимой целлюлозы в практике ЦБП пока не наблюдалось; в данной работе такая целлюлоза использована с целью получения целлюлозы вискозной и для нитрования. Соответственно, для решения такой задачи необходима технология с весьма эффективной и селективной, экономичной и экологичной делигнификацией и отбелкой целлюлозы. На кафедре ТЦБП разработана такая технология. С целью эффективного и селективного удаления из технической целлюлозы большого

количества лигнина с сохранением углеводной части целлюлозы при разработке технологии использована делигнификация пероксидом водорода в кислой среде с последующей щелочной обработкой (Пк-Щ) вместо традиционного КЩО. Процесс каталитический, использованный катализатор – молибдат натрия. Кислая среда создана серной кислотой, которая проявляет высокую каталитическую активность в отношении делигнификации и при этом стабилизирует пероксидный раствор, вследствие чего уменьшаются потери пероксида водорода на побочную реакцию разложения. Таким образом, проявляется синергический эффект в каталитической системе «молибдат натрия – серная кислота». Для продолжения делигнификации и отбеливания такой «жесткой» целлюлозы нами была принята схема Пк-Щ-Д₁-ГО-Д₂-К. Однако диоксид хлора реагент взрыво-, пожароопасный и нетранспортабельный. С целью устранения этих недостатков вместо широко применяемого диоксида хлора нами принят не используемый в настоящее время хлорит натрия, отбеливающим агентом которого также является ClO₂. Таким образом, базовая технологическая схема приняла следующий вид Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К. Разработанная схема не связана со сложным аппаратным оформлением, работающим под давлением, как при КЩО; бесхлорная (без использования элементного хлора), с использованием безопасного транспортабельного и легко растворимого в воде хлорита натрия. Эта технология способствует повышению эффективности использования древесного сырья путём получения растворимой целлюлозы повышенного выхода.

Приведённая схема является экологически безопасной, экономически целесообразной и может быть внедрена на любом действующем целлюлозно-бумажном предприятии без значительных капитальных затрат. В случае внедрения предлагаемой технологии на сульфитцеллюлозном заводе исключается необходимость в изменении главной стадии процесса – варки древесины с получением небеленой целлюлозы.

Реализация предлагаемых технологий, несомненно, будет способствовать двойному импортозамещению: по сырью – замена импортного хлопка отечественным дешёвым возобновляемым сырьём – древесиной; по продукции – в настоящее время растворимая целлюлоза в России импортная.

Для АО «Гознак» была разработана технология получения сульфитной вискозной целлюлозы из полубелёной древесной «жёсткой» целлюлозы. Оценка работы предприятием: «Результаты, полученные по итогам выполнения работы, успешно прошли экспертную верификацию и нашли безусловное практическое применение в рамках перспективной деятельности АО «Гознак»».

На АО «Туринский ЦБЗ» проведена опытная выработка белёной и облагороженной сульфитной целлюлозы для нитрования, которая по качественным показателям соответствует сульфитной целлюлозе ЦА марки П (для нитрования).

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач в ходе исследований применялся системный подход, охватывающий физическое и математическое моделирование, стандартные и оригинальные методики анализа, используемые в исследовательской практике по целлюлозно-бумажному производству, с применением современных измерительных средств и вычислительной техники.

Положения, выносимые на защиту:

– обоснование отбелки и облагораживания древесной целлюлозы различной степени провара («мягкой» - глубокой степени провара; «жёсткой» с высоким содержанием лигнина) по технологии, разработанной на кафедре ТЦБП, с получением целлюлозы для химической переработки – вискозной и для нитрования;

– разработанные технологические схемы отбелки и облагораживания и режимы работы каждой ступени схемы получения целлюлозы вискозной и для нитрования: из «мягкой» – по TCF-технологии, из «жёсткой» – по ECF-технологии;

– результаты математического моделирования и разработанные с помощью компьютерного расчёта оптимальные условия обработки бисульфитной целлюлозы на различных ступенях отбелки и облагораживания;

– закономерности изменения физико-химических, структурных и морфологических свойств бисульфитной целлюлозы с высокой массовой долей лигнина в процессе отбелки и облагораживания и влияние их на показатели качества белёной и облагороженной целлюлозы;

- экологическая и экономическая оценка отбелки и облагораживания сульфитной и бисульфитной целлюлоз по предлагаемым ЕСF- и ТСF-схемам;
- разработка схемы и условий получения древесной сульфитной целлюлозы для нитрования с использованием только отечественных реагентов.

Степень достоверности полученных результатов базируется на использовании стандартных методик анализа; современных методов исследований, приборов и оборудования; хорошей сходимости теоретических материалов с экспериментальными, полученными с использованием разработанных математических моделей.

Результаты исследований обработаны методами математической статистики с использованием программного пакета Statgraphics.

Апробация работы. Результаты исследований обсуждены и получили положительную оценку на следующих международных и всероссийских конференциях: факультетский этап выставки-конкурса исследовательских и студенческих работ в рамках тематик СНИЛ и СКБ (Пермь, ноябрь 2021 г.); внутривузовская студенческая конференция «Природные полимеры. Технология получения и применение» (Пермь, 18 мая 2022 г.); всероссийская научно-техническая конференция (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 17-19 апреля 2024 г.); XXV Всероссийская научно-техническая конференция «Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации» (Пермь, 18-20 ноября 2024 г.); конкурс инновационных проектов «Изобретатели Пермского края» в треке «Ученые» в номинации «Текущая разработка» (Пермь, апрель 2023 г.); конкурс проектов «Технопредприниматели» (Пермь, май 2023 г.). Все выступления отмечены дипломами I и II степени.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Целлюлоза для химической переработки. Общие сведения

Целлюлоза для химической переработки — это техническая целлюлоза, предназначенная, главным образом, для производства химических производных целлюлозы. Целлюлозу для химической переработки часто называют «растворимой» целлюлозой, т.к. в процессе химической переработки получают различные производные целлюлозы (простые и сложные эфиры и др.), которые в процессе переработки растворяют в органических растворителях [1].

Целлюлоза, предназначенная для химической переработки (ХП), должна иметь возможно более высокое содержание собственно целлюлозы. Причём, эта целлюлоза должна иметь вполне определённые показатели степени полимеризации (СП) и вязкости при её растворении в специальных растворах, например, в медно-аммиачном растворе [2, 3].

Растворимая целлюлоза обычно характеризуется высоким содержанием целлюлозы, очень низким содержанием остаточного лигнина, экстрактивных и минеральных веществ. Растворимая целлюлоза в основном используется в качестве химического сырья для производства модифицированной целлюлозы (например, вискозы и лиоцелла) и производных целлюлозы (например, ацетат целлюлозы, нитрат целлюлозы и другие) для производства таких продуктов, как ткани, фармацевтические препараты, краски и др. [4].

Растворимую целлюлозу получают из различного сырья, таких как древесина, хлопок, бамбук, а в последнее время и другая растительная биомасса. Хлопковый линт является наиболее часто используемым сырьём для производства растворимой целлюлозы из-за очень высокого содержания целлюлозы (> 86 %) [5, 6]. Хлопковый линт можно рассматривать как лучшее сырьё, поскольку его преимуществом является большая однородность массы по сравнению с другим сырьём [7].

Наиболее распространёнными продуктами целлюлозы для ХП являются нитроцеллюлоза и вискозная целлюлоза.

Традиционно главными источниками сырья для изготовления нитроцеллюлозы является целлюлоза из хлопка и из древесины хвойных пород [8-11]. Целлюлоза, полученная из хлопка, имеет наиболее длинное волокно, что позволяет получить высокий выход конечного продукта. Целлюлоза из древесины хвойных пород уступает хлопковой по длине волокна, однако также активно используется в качестве исходного сырья для получения нитроцеллюлозы. Возможности использования хлопка и хвойной древесины в силу ряда причин ограничены в безлесных регионах, поэтому существует необходимость вовлечения в переработку альтернативных природных источников целлюлозы, которые, с одной стороны, могли бы иметь неограниченную доступность, с другой стороны, должны быть легко возобновляемыми. Такими источниками получения целлюлозы могут быть однолетние растения – мискантус, лён и др., но выход конечного продукта из них низок [9], однако использование их ограничивается тем, что все они однолетние и сложностью их сбора, доставки и хранения.

Древесина является наиболее распространённым сырьём для производства растворимой целлюлозы, но не все породы древесины могут быть использованы. Для выбора подходящего процесса варки целлюлозы необходимо учитывать химический состав древесины.

Хвойные и лиственные породы стали использоваться благодаря достижениям в технологиях варки целлюлозы и возросшему спросу. Наибольшая часть мировой растворимой целлюлозы производится из хвойных пород (например, ели) и лиственных (бука, эвкалипта и др.) и значительная часть – из хлопкового линта.

Растворимую целлюлозу используют для получения широкого спектра продуктов, применяемых в текстильной, пищевой, медицинской и других отраслях промышленности. На основе сложных и простых эфиров целлюлозы вырабатывают вискозные и шёлковые нити, высокопрочные кордные и штапельные волокна, целлофановые плёнки, пластмассы, лаки, бездымный порох, киноплёнку, изделия медицинского и гигиенического назначения [12].

Как известно из литературы, наиболее лучшим сырьём для получения вискозной текстильной нити является сульфитная целлюлоза. Такая целлюлоза

отличается высокой реакционной способностью. Вискоза, полученная из сульфитной целлюлозы, обладает высокой однородностью, а текстильная нить, сформированная из таких вискоз, имеет лучшие физико-механические показатели [13].

Целлюлоза, используемая в качестве сырья для производства ацетата целлюлозы, должна иметь высокое содержание α -целлюлозы и низкое содержание гемицеллюлозы и лигнина, а также высокую степень полимеризации.

Ацетат целлюлозы является органическим соединением, имеющим большое коммерческое значение благодаря его широкому применению в производстве текстиля, клеёнки, фотоплёнки, пластиковых материалов, фармацевтических препаратов, упаковки и т.д. Ацетат целлюлозы, даже если он производится из целлюлозы высокой чистоты, может иметь различную степень замещения, что связано с его растворимостью, молекулярной массой и тепловыми свойствами [14].

Возможность использования целлюлозы для химической переработки в различных областях жизнедеятельности человека и общества, приводит к постоянному росту её потребления [15].

1.2 Требования к показателям качества целлюлозы для химической переработки

К целлюлозе для химической переработки предъявляются особые требования: наряду с высокой химической чистотой она должна быть реакционноспособной и однородной по молекулярной массе.

Для производства целлюлозы для нитрования используется как хлопковая целлюлоза, так и древесная растворимая целлюлоза. Однако по качеству хлопковая и древесная целлюлозы неравнозначны [16, 17].

Хлопковая целлюлоза имеет более высокое содержание α -целлюлозы, меньшее количество примесей, ухудшающих смачивающие свойства, более высокую реакционную способность. Она используется для получения высококачественных коллоксилинов в производстве баллистических пороха и твёрдого ракетного топлива.

Древесная целлюлоза в смеси с хлопковой широко использовалась в производстве баллистических пороха и твёрдого ракетного топлива; её содержание в смесевой целлюлозе на некоторых номенклатурах достигало 70-80 %. Однако сульфитная целлюлоза, отличающаяся высокой неоднородностью и содержащая значительное количество примесей, не обеспечивала необходимого качества баллистического ракетного твёрдого топлива [16].

Два показателя целлюлозы из важных для ХП – вязкость и степень полимеризации. Для производственного контроля качества целлюлозы определяют вязкость её медно-аммиачных растворов концентрацией 0,5–1,0 %. Вязкость растворов целлюлозы при таких концентрациях изменяется не пропорционально её степени полимеризации, однако она даёт относительное представление и о средней степени полимеризации.

Вязкость целлюлозы меняется в широких пределах. К целлюлозе для нитрования предъявляются требования по вязкости в пределах от 30 до 50 мПа·с [16, 18].

Содержание α -целлюлозы – один из основных показателей качества целлюлозы для ХП. Увеличение содержания α -целлюлозы сопровождается повышением качества конечного продукта и производительности предприятия. Для сульфитной пороховой целлюлозы требуемое содержание α -целлюлозы – $\geq 92,0$ %, а для сульфатной – $\geq 96,0$ %. [16, 18].

На качество целлюлозы для химической переработки оказывает отрицательное влияние мелкое волокно. Отрицательное влияние мелкого волокна обусловливается тем, что в нём содержится основное количество загрязнений. В мелких волокнах содержится жиров и смол в 15 раз больше, чем в трахеидах. Мелкого волокна в сульфатной целлюлозе меньше, чем в сульфитной [19].

Удаление мелкого волокна способствует снижению содержания золы и экстрактивных веществ, повышению массовой доли α -целлюлозы и белизны, морфологической однородности целлюлозы, улучшает её химический состав.

Для удаления мелочи в промышленной практике широко применяются специальные установки, которые часто называют «смолоотделители». Потери

целлюлозы при отделении мелкого волокна зависят от степени очистки целлюлозы и колеблются в пределах 2 – 10 % [19].

К целлюлозе для ХП предъявляются также требования по содержанию золы и зольных элементов. Повышенная зольность целлюлозы приводит к нарушениям режима производства и ухудшению свойств волокна.

Содержание золы в целлюлозе и её состав зависят от качества производственной воды, коррозиоустойчивости оборудования и чистоты применяемых химикатов, растворов и культуры производства. Требуемое содержание золы в древесной сульфитной целлюлозе для нитрования должно быть не более 0,3 % для марки ЦА П и не более 0,16 % для марки ЦА К. В сульфатной целлюлозе содержание золы должно быть не более 0,15 % [16, 18].

Полное удаление из целлюлозы минеральных веществ осуществить очень трудно. И всё же показатель этот в производстве целлюлозы для ХП достигается [18].

Всё же основным требованием к целлюлозе для химической переработки остаётся возможно полное удаление лигнина. Чем чище и однороднее исходная небелёная и белёная целлюлоза, тем легче могут быть достигнуты цели облагораживания. Содержание лигнина в целлюлозе для нитрования не должно превышать 0,4 % [16, 20].

К целлюлозе для ХП предъявляются особые требования по содержанию экстрактивных веществ, т. е. смол и жиров. Для дополнительного снижения смолистости целлюлозы на ступенях щелочной обработки применяют добавки к щёлочи поверхностно-активных веществ, таких как отечественные ОП-7, ОП-10, тринатрийфосфат. Обессмоливающий эффект щелочной обработки усиливается также при добавках на этой ступени окислителей – пероксида водорода, кислорода и гипохлорита натрия. Содержание смол и жиров в целлюлозе для нитрования должно быть не более 0,4-0,6 % [16, 18].

Для характеристики вискозной целлюлозы используются те же показатели, что и при оценке целлюлозы для нитрования. Вискозная целлюлоза должна иметь высокую массовую долю α -целлюлозы – высокомолекулярной волокнообразующей

фракции (не менее 90 %, а для кордного волокна 90-95 % [21]), малую зольность, сравнительно небольшую степень полимеризации (800-1000) и быть по возможности более однородной по молекулярной массе.

Требования к вязкости целлюлозы меняются в широких пределах и связано это со способами переработки целлюлозы на вискозное волокно. Для каждого сорта вискозной целлюлозы определённые весьма низкие показатели (для высшего и первого сорта – $24 \pm 2,0$ мПа·с, для второго сорта – $22,5 \pm 2,5$ мПа·с [21]).

Высокие требования к вискозной целлюлозе предъявляются также по такому показателю, как белизна. Белизна такой целлюлозы должна быть не менее 90 % [21, 22].

В вискозной целлюлозе должно быть минимальное содержание гемицеллюлоз, степень полимеризации которых значительно ниже, чем целлюлозы, и составляет в среднем 100...200 [19].

К целлюлозе, используемой для производства ацетатов, также предъявляются строгие требования. Общепринятые методы оценки целлюлозы не могут полностью охарактеризовать качество целлюлозы, предназначенной для ацетилирования. Дело в том, что эти методы в большей или меньшей степени характеризуют лишь химический состав и среднюю степень полимеризации целлюлозы. Эти факторы безусловно являются важными, но не единственными, определяющими поведение целлюлозы в процессе ацетилирования [23].

Хотя целлюлоза, применяемая для ацетилирования, имеет обычно высокое содержание α -целлюлозы, этот показатель ещё не свидетельствует о пригодности целлюлозы к ацетилированию. Целлюлоза, применяемая для получения ацетатов, должна обладать высокой химической чистотой. Наличие примесей в целлюлозе (особенно лигнина, смол, золы, продуктов окислительного и гидролитического распада целлюлозы) резко ухудшает качество получаемых ацетатов. Лигнин понижает реакционную способность целлюлозы, ухудшает её набухание и растворимость получаемых ацетатов.

На качество целлюлозы, её способность к переработке оказывают влияние минеральные примеси. Высокая зольность целлюлозы затрудняет перевод

целлюлозы в раствор, повышает вязкость формовочных растворов и ухудшает фильтруемость. Наиболее отрицательное влияние оказывает кальций и его соли, способствующие образованию мостичных, поперечных связей между макромолекулами целлюлозы, резко повышающих вязкость её растворов. Ионы металлов переменной валентности (железо, марганец) оказывают сильное влияние на окислительную деструкцию целлюлозы [23].

1.3 Особенности отбелики и облагораживания целлюлозы для химической переработки

Одним из важнейших этапов производства целлюлозы для химической переработки является отбелка. Грамотно организованная последовательность ступеней отбелики целлюлозной массы определяет качество готовой продукции. Корректный выбор отбельных реагентов и их режима применения оказывает значительное влияние на операционные затраты и прибыльность предприятия [24].

При отбелке целлюлозы для химической переработки главной целью, помимо высокого уровня белизны, является получение химически максимально чистого полуфабриката с высоким содержанием α -целлюлозы, высокой реакционной способностью, однородной молекулярной массой и регулируемой вязкостью.

Оптимальную технологию отбеливания выбирают по трём основным критериям – это экологичность, экономичность, ресурсные и энергетические затраты [15].

Задача процесса отбелики – придание целлюлозе стабильного белого цвета и определенных физико-химических свойств в соответствии с её целевым назначением.

Сероватый оттенок небеленой сульфитной и бисульфитной целлюлозы обусловлен наличием в них лигнина в виде лигносульфоновых кислот различной степени сульфонирования и полимеризации, а также красящих веществ древесины, адсорбированного щёлока, смолы. Цвет целлюлозы зависит также от наличия в производственной воде и в варочной кислоте солей тяжелых металлов и, прежде всего, солей железа. Катионы Fe^{3+} образуют с фенольными группами лигнина

окрашенные комплексные соединения. Катионы Mn^{2+} и Cu^{2+} катализируют окисление фенольных групп и тем способствуют усилению окрашивания небелёной целлюлозы [25].

Белизна небелёной сульфитной и бисульфитной целлюлозы составляет обычно 60-65 %.

Сульфатная и натронная целлюлозы по сравнению с сульфитной и бисульфитной имеют более тёмный, коричневый цвет. Степень белизны небелёной сульфатной целлюлозы из древесины хвойных пород 25-30 %, а из лиственных 45-50 %. Сульфатная и натронная целлюлозы отбеливаются значительно труднее, чем сульфитная, при относительно большем расходе реагентов. Связано это с тем, что остаточный лигнин в сульфатной целлюлозе структурно, а возможно, и химически сильнее связан с углеводной частью, что затрудняет его удаление при реакциях отбеливания [25].

Отбеливание целлюлозы достигается как путём обесцвечивания окрашивающих целлюлозу веществ, так и путём удаления их, главным образом лигнина, который для этого должен быть переведён в растворимое состояние. При этом речь идёт об удалении лигнина, глубоко залегающего во внутренних слоях между пучками целлюлозных макромолекул, удалить который при варке без разрушения целлюлозы невозможно [25].

Способы отбеливания подразделяют следующим образом:

- с использованием хлора и его соединений;
- без использования элементного хлора (ESCF-технология);
- без использования хлора и его соединений (TSCF-технология) [26].

Применение той или иной схемы и выбор отбеливающих реагентов зависят от многих факторов: вида небелёной целлюлозы (сульфитная или сульфатная, хвойная или лиственная), жёсткости небелёной целлюлозы, необходимого уровня конечной белизны, состава оборудования и стоимости химикатов [26].

Облагораживание используется при получении специальных целлюлоз, предназначенных для химической переработки и для выработки высокосортных видов бумаги. Цель облагораживания – повышение химической чистоты и

молекулярной однородности, повышение содержания α -целлюлозы, придание целлюлозе для химической переработки необходимой реакционной способности [25].

Облагораживание целлюлозы проводится обработкой щёлочью, которая переводит в раствор гемицеллюлозы, низкомолекулярные фракции целлюлозы (продукты распада целлюлозы), остаточный лигнин, смолы, зольные элементы древесины, что и приводит к повышению содержания в целлюлозе α -целлюлозы и молекулярной однородности целлюлозы. В процессе облагораживания происходит также изменение коллоидно-химических и физических свойств целлюлозы – повышается реакционная способность, набухаемость и впитываемость, улучшается химическая однородность и ряд других показателей, имеющих значение для химической переработки целлюлозы. Облагораживание связано с большими химическими потерями волокна (до 25-30 %) [25].

Облагораживанию подвергают как сульфитную, так и сульфатную целлюлозу. Сульфитная целлюлоза из еловой древесины остаётся до сих пор основным полуфабрикатом для получения растворимой целлюлозы для химической переработки. Этому способствуют более высокий выход сульфитной мягкой целлюлозы; низкое содержание пентозанов, относительно легко удаляемых; большая равномерность по молекулярной массе.

Выход мягкой сульфатной целлюлозы значительно меньше, чем сульфитной. Такая целлюлоза содержит больше трудногидролизуемых, прочно связанных с клетчаткой пентозанов. Она трудно отбеливается, и методы облагораживания сульфатной целлюлозы более сложны. Одним из таких методов является сульфатная варка с предварительным гидролизом, после которой получается небелёная целлюлоза с высоким содержанием α -целлюлозы (93-95 %), пригодная для химической переработки после отбелики без дополнительного облагораживания (если нет необходимости повышать содержание α -целлюлозы выше 95 %) [25].

Лиственная целлюлоза менее пригодна для облагораживания (хотя она легче отбеливается, чем хвойная) из-за неоднородности морфологического строения, высокого содержания мелкого волокна.

Исходная целлюлоза для облагораживания должна быть возможно более чистой и однородной. Такой является мягкая, хорошо и равномерно проваренная целлюлоза с небольшим содержанием остаточных гемицеллюлоз. Однако ослабленная, переваренная целлюлоза для облагораживания не подходит [25].

Щелочное облагораживание целлюлозы производят в системе многоступенчатой отбелки, обычно сразу после делигнифицирующей обработки. Непосредственная задача щелочного облагораживания состоит в удалении гемицеллюлоз, не только легко-, но и трудногидролизуемых (глюкоманнана, глюкуронооксилава и др.) и низкомолекулярных фракций целлюлозы, а также экстрактивных веществ и золы.

Современная технология отбелки представляет собой сложный многоступенчатый процесс, включающий обработку небелёной массы химическими и биологическими химикатами. При выборе использования отбеливающих реагентов учитываются химическая стабильность продукта, безопасность производства, транспортировка и хранение реагентов и готовой продукции, экономика производства, доступность сырья и энергии, географическое положение и инфраструктура, баланс химикатов на целлюлозном заводе, состояние окружающей среды [24].

Основная область применения облагороженной целлюлозы – химическая переработка. Из этой целлюлозы производят вискозные нити, ацетатные нити и плёнки, нитропроизводные и другие сложные и простые эфиры.

При получении целлюлозы для химической переработки, кроме достижения высокой белизны, в процессе отбелки регулируется степень полимеризации (вязкость), содержание α -целлюлозы и ряд других показателей [27].

Целлюлозу для химической переработки часто называют «растворимой» целлюлозой, т. к. в процессе химической переработки получаемые различные производные целлюлозы (простые и сложные эфиры и др.) растворяют в органических растворителях.

Требуемые характеристики целлюлозы для химической переработки формируются в процессах варки, отбелки и облагораживания [25, 28, 29].

Требования к степени облагораживания зависят от назначения целлюлозы. Из всех показателей качества облагороженных целлюлоз наиболее важным является содержание α -целлюлозы, которое характеризует степень облагораживания или степень химической чистоты целлюлозы. Для выработки высокопрочного кордного искусственного волокна содержание α -целлюлозы должно достигать 97-98 %, а в обычных видах вискозной целлюлозы для выработки шёлка и штапеля оно может составлять 92-93 % [30].

У целлюлозы, предназначенной для химической переработки, особое значение придается так называемой реакционной способности. Для вискозной целлюлозы таким показателем является способность к вискозообразованию, которая оценивается расходом едкого натра и сероуглерода на приготовление вискозы (чем оно меньше, тем выше реакционная способность). О реакционной способности целлюлоз для ацетилирования судят по скорости подъёма температуры за счёт тепла реакции ацетилирования, принимают во внимание также прозрачность ацетатного раствора: чем она выше, тем полнее целлюлоза освобождена от гемицеллюлоз. Чем выше реакционная способность целлюлозы, тем легче и быстрее протекают реакции и тем однороднее получаются продукты реакции [26].

На реакционную способность оказывает влияние степень очистки целлюлозы от спутников. Нецеллюлозные примеси, в том числе гемицеллюлозы (особенно пентозаны), затрудняют диффузию реагентов внутрь волокна и вызывают помутнение растворов, не исчезающее при фильтрации и обуславливающее неоднородность и ухудшение механических свойств получаемых продуктов химической переработки [27].

На реакционную способность целлюлозы влияет также морфологическая структура волокна и в особенности степень разрушения первичного слоя клеточной стенки, а также наружного слоя вторичной стенки. Полное удаление наружной оболочки облегчает доступ реагентов внутрь волокна. Сохранение или неполное удаление этой оболочки (первичного слоя клеточной стенки) снижает реакционную способность и приводит в производстве вискозного волокна к ухудшению

фильтруемости вязкого раствора. Такие же затруднения возникают и в производстве других эфиров целлюлозы [27].

Степень поврежденности морфологической структуры волокон целлюлозы может служить критерием для оценки способности вязкой целлюлозы к ксантогенированию: чем больше число повреждений, тем выше реакционная способность целлюлозы [28].

Во всех случаях для облагороженных (т. е. предназначенных для химической переработки) целлюлоз очень большое значение имеет однородность волокон по всему комплексу их коллоидно-химических свойств, морфологическим особенностям и степени полимеризации. В этом отношении преимущество имеет сульфитная целлюлоза из еловой древесины, имеющая низкое содержание пентозанов, относительно легко удаляемых, более высокий выход мягкой целлюлозы из древесины, относительную равномерность по молекулярной массе [26].

Несмотря на большое разнообразие требований к свойствам облагороженных целлюлоз и разнообразие способов их достижения, основным требованием остаётся возможно полное удаление сопровождающих целлюлозу веществ – лигнина, гемицеллюлоз и продуктов распада целлюлозы. В наилучшей степени подходят для облагораживания мягкая, хорошо и равномерно проваренная целлюлоза с небольшим содержанием остаточных гемицеллюлоз, более или менее разрушенных в процессе варки [26].

Наилучшим сырьём для химической переработки является хлопковая и древесная растворимая целлюлоза. В настоящее время производители эфирцеллюлозных составов столкнулись с серьёзной проблемой сырьевого обеспечения, так как традиционные источники сырья для производства целлюлозы и её эфиров – хлопок (являющийся дефицитным в РФ) и древесина не могут удовлетворить в полной мере рынок спроса [31]. С распадом Советского Союза производство древесной растворимой целлюлозы для ХП в нашей стране приостановлено, тогда как потребность в этой целлюлозе в любой стране высокая и за рубежом с распадом Советского Союза её производство расширилось [31].

В частности, потребность в природном полимере – целлюлозе испытывают производители нитратов целлюлозы. В настоящее время нитраты целлюлозы имеют широкий спектр использования – в красках, лаках, в качестве энергетического компонента в артиллерийском порохе и ракетном топливе [32, 33].

Современная отбелка целлюлозы представляет собой многоступенчатый технологический процесс, при котором на каждой отдельной стадии (ступени) для обработки целлюлозы используются различные отбельные реагенты, специфически проявляющие своё действие. Между отдельными ступенями отбелки производится промывка целлюлозы водой для удаления из массы отработанных отбельных растворов и последующее смешение целлюлозной массы с другими, свежими реагентами [30].

Весь процесс отбелки можно разделить на две части: первичную обработку, задачей которой является завершение делигнификации целлюлозы; окончательную отбелку (добелку), задачей которой является придание целлюлозе необходимой белизны и нужных физико-химических свойств

Число ступеней отбелки в общей её схеме колеблется от 3 до 8-10. Наиболее сложные схемы используются при получении целлюлозы для химической переработки, причём в этом случае в общую схему включаются и операции облагораживания [30].

В мировой практике в настоящее время основное направление развития технологии производства целлюлозы – переход к отбелке её без использования элементного хлора (ECF – Elemental Chlorine Free-технология) и без использования любых хлорсодержащих соединений (TCF – Total Chlorine Free-технология). Связано это с тем, что при традиционной отбелке с использованием хлора и хлорсодержащих реагентов образуется большое количество хлорорганических соединений в виде АОХ – адсорбируемых органических соединений хлора. Отбелка по ECF-технологии приводит к существенному снижению в сточных водах отбелки целлюлозы величины АОХ, а отбелка по TCF-технологии исключает образование АОХ.

1.4 Отбелка целлюлозы хлорсодержащими реагентами

1.4.1 Отбелка целлюлозы диоксидом хлора и хлоритом натрия

Диоксид хлора (ClO_2) – это окислитель, который является наиболее мягким и селективным хлорсодержащим отбеливающим реагентом. Он широко используется для отбелки практически всех видов полуфабрикатов до высокой степени белизны без значительных потерь прочности. С точки зрения охраны окружающей среды отбелка диоксидом хлора характеризуется образованием сравнительно небольшого количества хлорорганических соединений с низкой степенью токсичности, что способствует снижению загрязнений сточных вод.

Диоксид хлора может быть использован в качестве единственного белящего реагента или только на заключительных стадиях добелки. Применение диоксида хлора в качестве делигнифицирующего реагента обеспечивает высокую степень белизны и снижение содержания экстрактивных веществ, особенно при отбелке лиственной целлюлозы.

Окислительный потенциал ClO_2 ниже, чем у гипохлорита, поэтому отбелку целлюлозы ClO_2 можно проводить как в щелочной, так и в кислой среде. Оптимальное значение pH находится в диапазоне от 3 до 5.

Оптимальное значение температуры на делигнифицирующих ступенях отбелки диоксидом хлора составляет 50 °С. В производственных условиях повышение температуры возможно из-за наличия ступеней кислородно-щелочной делигнификации и промывки горячей водой после этой ступени. При добелке диоксидом хлора по схеме Д-Щ-Д оптимальная температура составляет 70-75 °С, что позволяет достичь максимальной белизны при сохранении механических свойств целлюлозы [25].

Диоксид хлора используется в виде водных растворов постоянной концентрации, что снижает влияние концентрации массы при отбелке. В целях экономии пара, необходимого для подогрева массы, отбелку диоксидом хлора ведут при средней концентрации массы 10-12 %.

Продолжительность обработки диоксидом хлора на стадиях делигнификации обычно составляет 40-60 мин. На стадиях добелики диоксидом хлора основной прирост белизны достигается в первые 10 мин. Затем белизна ещё медленно возрастает в течение 4-х часов, после чего она незначительно уменьшается [26].

Расход диоксида хлора на отбелку (добелку) целлюлозы зависит от содержания лигнина и белизны целлюлозы после ступеней делигнификации и составляет 0,6-1,4 % к массе целлюлозы для сульфитной и 0,9-1,6 % для сульфатной целлюлозы. При использовании диоксида хлора на заключительных этапах отбелки различных видов целлюлозы соотношение расходов ClO_2 на ступенях добелики распределяется как 70:30 или 80:20 % [25].

Отбелка диоксидом хлора является весьма эффективной, но в связи с не транспортабельностью реагента связана с капитальными затратами на строительство специальных цехов по производству ClO_2 , сложностью их эксплуатации, а также необходимостью специальной защиты от коррозии отбельного оборудования.

Результаты, полученные при отбелке целлюлозы хлоритом натрия, близки к тем, которые наблюдаются при отбелке диоксидом хлора, так как отбельным реагентом раствора NaClO_2 является ClO_2 , всегда присутствующий в растворе хлорита натрия (NaClO_2).

Хлорит натрия является окислителем, обладает высокой избирательностью и реагирует, главным образом, с лигнином, не затрагивая целлюлозу. Специфическое мягкое делигнифицирующее действие как хлорита, так и диоксида хлора позволяет получить целлюлозу, почти не содержащую лигнина, причём вязкость и степень полимеризации целлюлозы снижаются очень незначительно, а механическая прочность белёной целлюлозы сохраняется на уровне небелёной.

Хлорит натрия применяется на некоторых американских целлюлозно-бумажных предприятиях. В России хлорит натрия ещё не используется.

Отбелку хлоритом натрия ведут при тех же условиях, что и в случае с диоксидом хлора: в кислой среде (рН 4-6) при температуре 60-80 °С, при средней

концентрации массы (10-15 %) и продолжительности 2-4 часа. Достигаемая степень белизны целлюлозы – до 90 % [25].

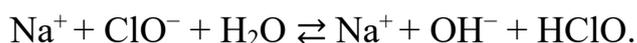
Преимущество хлорита натрия перед диоксидом – его стабильность. Хлорит натрия можно транспортировать в кристаллизованном виде. Транспортировка же диоксида хлора невозможна из-за его взрывоопасности. Его получают непосредственно на целлюлозных заводах, что требует больших капиталовложений на строительство специального цеха [34].

В нашей стране NaClO_2 не производится, однако существует достаточно высокий оборот данного продукта за счёт импорта его как из европейских стран, так и из стран Азии. При этом он используется в установках по обеззараживанию воды, где путём его смешения с HCl получают ClO_2 , а также в текстильной промышленности для отбеливания тканей [35].

1.4.2 Отбеливание целлюлозы гипохлоритами

При отбеливании сульфитной целлюлозы широкое применение нашли гипохлориты кальция или натрия как более дешёвые и доступные реагенты.

Для процесса отбеливания гипохлоритами особое значение имеет гидролитическое равновесие, устанавливающееся в гипохлоритном растворе:



Наибольшим окислительным действием в растворе гипохлорита обладает HClO . Окислительная способность иона ClO^- значительно меньше. При окислении лигнина в процессе отбеливания гипохлоритом образуются низкомолекулярные продукты окислительной деструкции (CO_2 , щавелевая кислота и др.) [25].

На нейтрализацию образующихся в процессе реакции кислот расходуются ионы OH^- ; в результате pH отбельной ванны снижается. Если в отбельный раствор не добавить щёлочи, pH может снизиться до нейтрального значения. При этих условиях в отбельной ванне преимущественно находится HClO – сильный окислитель как лигнина, так и целлюлозы.

При гипохлоритной отбеливке выделяются токсичные вещества (хлороформ).

Хотя гипохлориты действуют на углеводы значительно медленнее, чем на лигнин, в процессе отбеливания происходит заметная деградация целлюлозы и гемицеллюлоз. Окисление углеводов сопровождается образованием карбонильных и карбоксильных групп, ухудшающих химическую устойчивость их, что выражается в понижении вязкости, содержания α -целлюлозы и механической прочности [36].

Окисленная целлюлоза менее устойчива к последующим обработкам в щелочной среде даже к действию диоксида хлора. С понижением pH увеличивается доля HClO в растворе гипохлорита. Действие этой кислоты особенно эффективно в зоне, близкой к нейтральной. Поэтому гипохлорит особенно сильно разрушает целлюлозу в нейтральной и слабощелочной среде, слабее – в щелочной среде [31].

Таким образом, гипохлоритная отбеливание сопровождается некоторой деструкцией волокна, уменьшение которой требует проведения процесса в мягких условиях.

Химические потери органических веществ при гипохлоритной отбеливании – на каждый процент затраченного активного хлора составляют 0,7-0,8 % от массы волокна, из которых примерно половина приходится на долю лигнина, вторая половина – на долю углеводов. При отбеливании в нейтральной среде потери возрастают.

Из факторов, влияющих на процесс гипохлоритной отбеливания, наиболее важное значение имеют следующие: pH, температура, концентрация массы, продолжительность отбеливания, выбор катиона основания [34].

Изменение pH влечёт за собой изменение состава гипохлоритного раствора и окислительного потенциала (ОП), который уменьшается с повышением щёлочности. Низкий окислительный потенциал, низкая концентрация сильного окислителя (HClO) и высокая концентрация слабого окислителя (ClO⁻) в щелочной среде (при pH 10-11) обеспечивают получение высокой белизны при сохранении физико-химических свойств целлюлозы. Но при отбеливании в щелочной среде продолжительность отбеливания возрастает. Отбеливание в среде, близкой к нейтральной (pH 5-7), наиболее опасно из-за максимальной концентрации HClO. В таких

условиях отбелка сопровождается сильным разрушением целлюлозы. На практике во избежание чрезмерного удлинения отбелки часто рН поддерживают примерно 9.

Температуру при гипохлоритной отбелке обычно поддерживают 30-35 °С. Повышение температуры до 45 °С сокращает продолжительность отбелки примерно в 2,5 раза, но при этом ухудшается белизна целлюлозы, падают вязкость, степень полимеризации и механическая прочность. При более высоких температурах происходит разложение гипохлорита и сильное ухудшение качества целлюлозы.

Повышение концентрации массы сопровождается повышением концентрации активного хлора в отбельной ванне. Установлено, что с увеличением концентрации до 18 % наблюдается ускорение процесса. Дальнейшее повышение концентрации создает трудности равномерного смешивания массы с химикатами и не оправдывает затрат на сгущение. На практике концентрация массы составляет обычно 8-14 %.

В настоящее время отбелка гипохлоритом продолжается, но в связи с переходом на отбелки по ECF- и TCF-технологиям гипохлорит используется, главным образом, на последней ступени отбелки для регулирования вязкости при отбелке целлюлозы для химической переработки [25].

1.5 Отбелка целлюлозы окислительными реагентами

1.5.1 Кислородно-щелочная отбелка и отбелка целлюлозы озоном

Ещё недавно любая схема отбелки начиналась со ступени хлорирования с последующим щелочением. В результате взаимодействия хлора с лигнином образуются хлорпроизводные лигнина, которые растворяются на ступени хлорирования и при последующем щелочении. Целью этих обработок является только делигнификация. Для делигнификации в настоящее время в начале схемы отбелки используют кислородно-щелочную обработку (КЩО) и обработку озоном, чаще всего КЩО [37].

Преимущества КЩО перед хлорно-щелочной делигнификацией:

1. Отработанный щёлоч после КЩО не содержит вредных соединений хлора и хлорлигнина, что значительно снижает расходы на очистку сточных вод;
2. Лёгкое удаление смолы из целлюлозы, т.е. исключение проблемы смоляных загрязнений;
3. Белизна целлюлозы после КЩО не понижается как при хлорно-щелочной делигнификации, а повышается (для сульфатной целлюлозы до 50- 60 %).

Недостатки способа:

1. Низкая селективность кислорода, т.е. в процессе КЩО происходит деструкция лигнина и углеводной части целлюлозы;
2. Необходимость проведения процесса под давлением;
3. Более сложное аппаратное оформление, чем при традиционной отбелке, что требует капитальных затрат.

Делигнификация во время КЩО является результатом совместного действия на остаточный лигнин кислорода и щёлочи. Вследствие плохой растворимости кислорода в горячей щёлочи (температура процесса 90–140 °С), обработку приходится проводить при повышенном давлении (от 0,3 до 1 МПа) в специальных реакторах [35].

Считается, что в щелочном водном растворе окислителем является не кислород, окислительный потенциал которого невысок, а возникающие по цепному механизму органические радикалы и пероксиды (HOO^- ; ROO^- ; RO^* ; ROO^*), которые разрушают хромофорные группировки лигнина, что способствует повышению белизны целлюлозы.

При КЩО, как и при сульфатной варке, лигнин под действием горячей щёлочи переходит в раствор в виде низкомолекулярных фрагментов и продуктов его разложения – карбоновых кислот, вплоть до щавелевой и муравьиной кислот, причём, КЩО по сравнению с хлорно-щелочной делигнификацией обладает значительно худшей избирательностью, т.е. заметно разрушает целлюлозу. В этом основной недостаток КЩО.

Кислородно-щелочная обработка (КЩО) снижает содержание остаточного лигнина, а в сочетании с кислотно-пероксидной делигнификацией возможно снижение расхода и хлорсодержащих реагентов [38].

Кислородная делигнификация ограничена ~50 % из-за резкой деградации углеводов [39]. Поэтому далее остаточный лигнин удаляют хлорной-щелочной обработкой или диоксидом хлора.

Для уменьшения деструкции целлюлозы при КЩО добавляют стабилизаторы – соли магния ($MgCO_3$, $MgSO_4$, $MgSiO_3$, и особенно комплексные магниевые соли с расходом ионов магния от 0,05 до 0,4 % от абс. сух. волокна) [35].

Кислородно-щелочная обработка небелёной целлюлозы требует существенных капитальных затрат, но позволяет достигнуть более высокого экологического эффекта как в результате десятикратного снижения образования АОХ и РОХ, так и направления в систему регенерации фильтратов от ступени кислородно-щелочной обработки, т.е. примерно вдвое снизить сброс ХПК с отбельной установки [40].

Одним из развивающихся направлений бесхлорной отбели целлюлозы является отбелка озоном. Применение озона имеет большие перспективы с точки зрения экологии. Озон может быть использован на различных стадиях отбели целлюлозы; считается, однако более целесообразным использование озона как делигнифицирующего агента на начальных ступенях отбели, когда целлюлоза содержит относительно большое количество остаточного лигнина, который защищает от деструкции углеводы. С использованием озоновой ступени можно успешно белить как лиственную, так и хвойную целлюлозу фактически любого назначения [41, 42].

В промышленности используется два способа озонирования:

- при средней концентрации массы (8-15 %);
- при высокой концентрации массы (более 35 %).

Основные преимущества отбели озонотом:

- снижение смолистости целлюлозы в 2-3 раза;
- уменьшение реверсии белизны целлюлозы;

- значительное снижение загрязненности и цветности сточных вод,
- снижение расходов активного хлора на отбелку (1 кг озона заменяет при отбелке 2,5-3,0 кг диоксида хлора) [19].

Озонирование при высокой концентрации массы имеет ряд преимуществ по сравнению с озонированием при средней концентрации массы [19, 43]:

- более низкий расход озона;
- более интенсивное снижение числа Каппа в одну ступень;
- избирательность действия озона при относительно низкой температуре;
- проведение процесса озонирования при атмосферном давлении;
- возможность оперативного контроля расхода озона в зависимости от значения числа Каппа в целлюлозе, поступающей на отбелку;
- более низкий объем стока.

В работе [44] подмечается, что избирательность процесса делигнификации озоном возрастает по мере увеличения продолжительности обработки и с повышением концентрации массы. Отбелка озоном при высокой концентрации обеспечивает эффективную делигнификацию и более высокую белизну, что снижает расход диоксида хлора на отбелку [45, 46].

При отбелке целлюлозы по технологии ECF озон, как правило, применяется вместо первой ступени отбелки диоксидом хлора, что позволяет исключить использование хлорсодержащих реагентов на начальной стадии процесса отбелки и тем самым снизить содержание АОХ в стоках отбельного цеха. Другим преимуществом озонирования целлюлозы после ступени кислородной делигнификации является возможность регенерации фильтратов от ступеней КЩО, О₃ (ЩО) [19].

Использование озона в сочетании с диоксидом хлора на первой ступени отбелки (ДО₃) (или О₃Д) позволяет повысить селективность процесса делигнификации, сократить число ступеней промывки и уменьшить загрязненность сточных вод по показателям ХПК и АОХ [19].

Благодаря совместному использованию диоксида хлора и озона улучшаются показатели механической прочности целлюлозы и повышается выход беленого

полуфабриката. Последовательность, при которой диоксид хлора подаётся в массу перед озонированием без промежуточной промывки (ДO_3), имеет следующие преимущества [19]:

- значение рН массы после обработки целлюлозы диоксидом хлора (2,5...3,0) исключает необходимость кислотки целлюлозы перед озонированием;
- сочетание обработки целлюлозы диоксидом хлора и озоном является высокоэффективным способом делигнификации;
- обладает способностью разрушать хлорированные органические соединения (АОХ) в отработанных фильтрах после обработки целлюлозы диоксидом хлора.

Как указано в статье [41], наличие озоновой ступени позволяет более точно регулировать вязкость целлюлозы по ходу отбелки, что весьма важно при получении растворимой целлюлозы.

За счёт использования озона в небольших количествах на заключительной стадии отбелки ЕСF сульфатной целлюлозы (не более 2 кг/т целлюлозы) за короткое время удается достигнуть высокой белизны при снижении расходов отбеливающих реагентов без ухудшения показателей механической прочности.

Внедрение отбелки озоном в производство белёной сульфатной целлюлозы позволяет не только достигать высокой белизны 92 – 93 % ИСО, но и снижать реверсию белизны. При этом расходы на отбелку сокращаются в среднем на 20 % [19].

1.5.2 Делигнификация и отбелка целлюлозы пероксидом водорода

Использование пероксида водорода в качестве отбельного реагента имеет преимущества с точки зрения защиты окружающей среды, так как в стоках полностью отсутствуют соединения хлора. Окислительное влияние H_2O_2 при отбелке целлюлозы нацелено только на остаточный лигнин (на хромофорные группы), распад которых обеспечивает эффективное увеличение белизны целлюлозы.

Пероксид водорода привлекает внимание как один из наиболее приемлемых в экологическом отношении реагентов для процессов делигнификации [47].

Пероксид водорода применяется как на стадии делигнификации, так и на последних ступенях добели (после ступеней отбели гипохлоритом и диоксидом хлора) для дополнительного повышения белизны на 2-3 % и её стабильности при сохранении механических показателей целлюлозы.

Пероксид водорода применяется также для повышения конечной белизны целлюлозы на ступенях щелочения (например, в схеме Х-ЩП-Д-ЩП-Д). Кроме того, это позволяет снизить токсичность стоков и сократить расход химикатов на последующих ступенях.

В некоторых случаях промежуточное щелочение между ступенями отбели диоксидом хлора полностью заменяют пероксидной отбелкой (схема Х-Щ-Д-П-Д) [35].

Считается, что H_2O_2 разрушает карбонильные группы макромолекулы целлюлозы, этим объясняется высокая стабильность белизны целлюлозы, отбеленной пероксидом водорода. Пероксидная обработка способствует также значительному снижению содержания в целлюлозе смол и жиров.

При отбелке H_2O_2 отбеливающее действие на остаточный лигнин оказывает пероксидный ион HO_2^- , возникающий в результате гидролитической диссоциации пероксида водорода: $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$.

Степень диссоциации при обычных условиях мала, но усиливается при повышении температуры и по мере расходования иона HO_2^- на реакции с хромофорными группами лигнина. Диссоциации H_2O_2 способствует щелочная среда, так как при этом связываются водородные ионы, и равновесие реакции гидролиза сдвигается вправо. По этой причине обработку целлюлозы пероксидом водорода ведут в щелочной среде при рН 10,0-10,5, добавляя в отбельный раствор едкий натр (NaOH) [25].

В качестве щелочного буфера совместно с NaOH также применяют силикат натрия (Na_2SiO_3) [25].

Наряду с диссоциацией во всех случаях происходит и разложение пероксида с образованием кислорода, не обладающего белящими свойствами:



Считают, что процесс разложения пероксида представляет собой цепные реакции, протекающие с образованием свободных радикалов OH^* и HO_2^* .

Разложение пероксида водорода катализируется ионами тяжёлых металлов (Fe, Cu, Mn, Cr и др.), всегда присутствующими в производственной воде, увеличивая тем самым непроизводительный расход пероксида водорода. Для связывания ионов этих металлов и стабилизации пероксида водорода используются хелатирующие реагенты, которые образуют с катионами металлов комплексные соединения [48, 49].

Силикат натрия, кроме забуферивания среды до нужной щёлочности, связывает свободные радикалы пероксида, обрывая тем самым цепные реакции его разложения; подавляет каталитическое действие ионов Fe, Cu, Mn, Cr на разложение пероксида водорода; является ингибитором коррозии оборудования.

В качестве стабилизатора раствора пероксида водорода иногда добавляют небольшое количество раствора MgSO_4 , который нейтрализует каталитическое действие ионов тяжёлых металлов.

Расход пероксида водорода на одной ступени добелки составляет 1,0-1,5 % от массы целлюлозы. В конце отбелки всегда должен оставаться избыток пероксида около 10-20 %. При отсутствии H_2O_2 , в конце отбелки при высокой температуре и в щелочной среде происходит пожелтение целлюлозы.

Концентрацию массы при пероксидной отбелке желательно иметь высокую, порядка 12-16 %; при этом повышается концентрация H_2O_2 в растворе что способствует сокращению продолжительности отбелки и повышению степени белизны целлюлозы. При указанной концентрации массы, температуре 80-85 °C и pH 10,0-10,5 продолжительность отбелки для сульфатной целлюлозы составляет 3-4 ч. При этих условиях пероксид водорода обесцвечивает хромофорные группы лигнина, тем самым повышая белизну целлюлозы.

При повышенной температуре и щёлочности (90-95 °C, pH~12) пероксид водорода проявляет делигнифицирующие свойства. Расход пероксида водорода в этом случае повышенный. При этом может быть удалено 50-60 % лигнина сульфитной целлюлозы без заметной окислительной деструкции целлюлозы [25].

Пероксидная отбелка требует меньше капиталовложений в оборудование, чем отбелка диоксидом хлора, а условия труда обслуживающего персонала лучше.

Несмотря на положительные моменты отбелки целлюлозы пероксидом водорода, использование его связано с высоким корродирующим действием на оборудование отбельного цеха.

По данным лабораторных исследований, предварительная делигнификация пероксидом водорода, активированного пероксомолибдатом в кислой среде, обеспечивает степень делигнификации 40...50 % при температуре обработки 80 °С и продолжительности 180 мин. Количество активатора зависит от числа Каппа целлюлозы и способа применения. Обычная дозировка составляет 0,2...0,4 кг/т на стадии делигнификации и 0,2 кг/т на стадии предварительной активации. Обработка пероксидом водорода, активированного пероксомолибдатом, не очень чувствительна к присутствию металлов переменной валентности. Тем не менее, для того чтобы предотвратить деградацию пероксида водорода на следующих стадиях, используют хелатирование [27].

Дополнительное преимущество пероксомолибдата состоит в том, что при этой обработке эффективно удаляется около 70 % групп гексенуроновой кислоты из лиственной сульфатной целлюлозы, что приводит к заметному снижению числа Каппа. Токсичность пероксомолибдата очень низкая, и он не аккумулируется в водной пищевой цепочке.

В статье [50] авторами исследована пероксидная делигнификация в кислой среде в присутствии в качестве катализаторов полиоксиметаллов. Применение ванадомолибдофосфата и марганецсодержащий ванадомолибдофосфат натрия показывает, что катализаторы эффективно проявляют каталитическую активность в процессах пероксидной углублённой делигнификации лиственной и хвойной целлюлозы. Также указано, что введение стадии щелочной промывки после делигнификации целлюлозы пероксидом водорода увеличивает степень делигнификации.

Аким Г.Л. указывает [51], что для хвойной сульфатной целлюлозы оптимальными условиями делигнификации пероксидом водорода являются

следующие: концентрация массы 20 %, продолжительность 2 ч, температура от 80 до 100 °С, расход NaOH 2 %, расход H₂O₂, 1 % от массы волокна. При этих условиях можно снизить число Каппа от 30 до 18 без заметного ухудшения механической прочности целлюлозы после отбели по схемам Пд-Х-Щ-Д-Щ-Д. Пд-Д-Щ-Д-Щ-Д или Пд-Д-П-Д-П.

Эффективность делигнификации или отбели целлюлозы кислородосодержащими соединениями, в том числе пероксидом водорода, также может быть повышена за счёт предварительного удаления металлов переменной валентности, особенно железа, марганца, меди [52].

Известен целый ряд модификаций пероксидной ступени [51]:

- высокотемпературная (100-110 °С) отбелка с расходом пероксида водорода 30-40 кг/т, на использовании которой в сочетании с КИЩО и обычной пероксидной ступенью построены многие бесхлорные (ТСФ) схемы;
- введение кислорода на пероксидную ступень (ПО);
- отбелка пероксидом водорода в присутствии активирующих добавок (полимолибдатов) в кислой среде при рН 4,5-5,0.

Специалисты из бельгийской фирмы Solvay Interox установили [53], что кратковременное повышение давления на стадии пероксидной делигнификации и последующий сброс его до атмосферного дают результат, равноценный стадии ПО, проводимой полностью под давлением.

Таким образом, пероксид водорода применяется преимущественно в многоступенчатых схемах отбели сульфитной и сульфатной целлюлозы в сочетании с другими отбеливающими реагентами. Ввиду недостаточности у предприятий собственных средств на широкомасштабную реконструкцию (строительство кислородных станций, установка промышленных озонаторов большой мощности, реакторов, работающих под избыточным давлением), переход на бесхлорную отбелку с минимальными капитальными затратами и в короткие сроки может быть осуществлен, по крайней мере, на сульфитцеллюлозных заводах при использовании в качестве основного отбеливающего реагента только пероксида водорода.

Пероксид водорода используется в современных схемах отбелки как делигнифицирующий и белящий реагент. Эффективность пероксида водорода как делигнифицирующего реагента близка к эффективности кислорода.

В кислой среде действие пероксида водорода основано на образовании иона гидроксония (HO^+), сильного, но менее избирательного окислителя. Схема действия пероксида водорода на техническую целлюлозу приведена на рисунке 1.1 [27]. Основными реакциями лигнина, протекающими под действием щелочных растворов пероксида водорода, являются: деполимеризация лигнина, расщепление хромофорных групп, образование новых хромофорных структур.

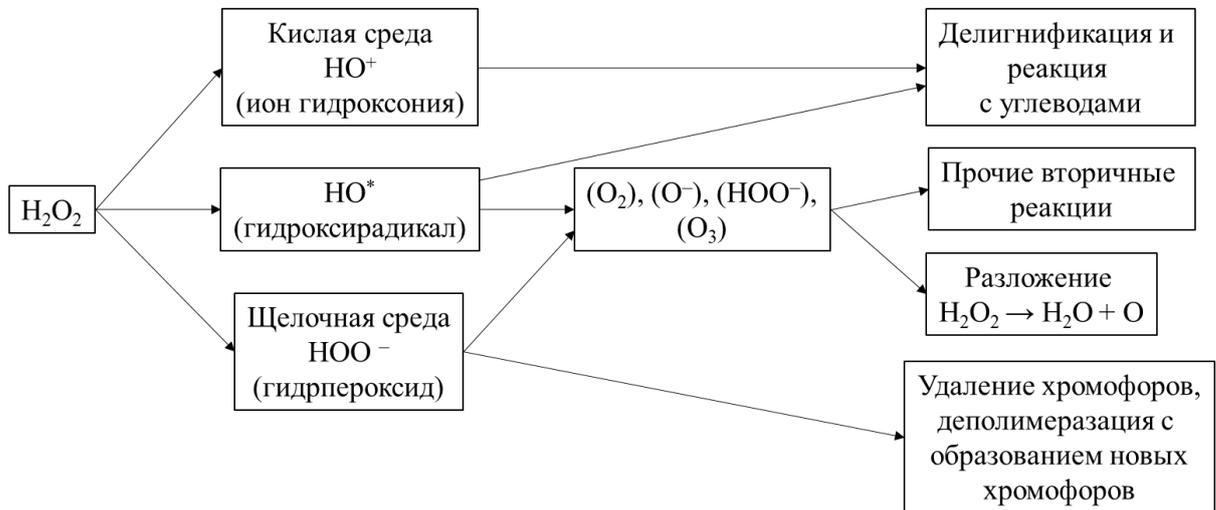


Рисунок 1.1 – Схема действия пероксида водорода на техническую целлюлозу

Реакции делигнификации в щелочной среде протекают под влиянием OH^- – ионов, а также OH^* и O^* , OON^* радикалов, а реакции отбеливания (обесцвечивания) под воздействием HOO^* –ионов [54, 55]. Соотношение между гомо- и гетеролитическими механизмами распада пероксида водорода определяется рН среды, температурой, наличием остаточного лигнина в целлюлозе, присутствием катализаторов разложения пероксида (ионов металлов переменной валентности), его стабилизаторов (силиката натрия, сульфата магния и др.).

В результате взаимодействия гидроксид- и гидропероксирадикалов с древесным волокном происходит снижение количества остаточного лигнина. По мере удаления лигниновой оболочки радикалы начинают воздействовать на

полисахариды, которые подвергаются окислению и деполимеризации. При отбелке целлюлозы для бумажного производства этот процесс нежелателен. Поэтому на ступени пероксидной делигнификации наиболее желательно удаление до 50 % остаточного лигнина.

К числу основных факторов, влияющих на результаты пероксидной отбелки, относятся расход пероксида водорода, температура и продолжительность обработки, концентрация массы [56]. Режимы делигнификации и отбелки целлюлозы пероксидом водорода несколько различаются и их конкретные параметры зависят от вида и свойств исходной целлюлозы и требований к конечному полуфабрикату. Так, максимальный делигнифицирующий эффект для сульфатной целлюлозы достигается при расходе пероксида водорода до 3-4 %, температуре 90-110 °С, продолжительность 3-4 ч, концентрация массы 10-15 % [57]. При отбелке целлюлозы расход пероксида водорода на одной ступени обычно не превышает 1 %, оптимальная температура 70-80 °С, продолжительность и концентрация примерно такие же, как при делигнификации.

Также значительным фактором является рН. Замечено [57], что рН в процессе отбелки не постоянен и при незабуферованном растворе заметно падает к её концу. Считают, что оптимальный рН отбельной ванны в начале отбелки должен быть около 11, а завершить отбелку следует при рН 9-10. При делигнификации целлюлозы рН отбельной ванны должен поддерживаться в пределах 11,0-12,5. При значениях рН выше 11 наблюдается потемнение целлюлозы, вызываемое побочными реакциями щёлочи с волокном, приводящее и увеличению расхода пероксида водорода для достижения необходимой белизны [57].

Традиционные схемы отбелки целлюлозы обычно многоступенчатые, включающие 1-2 ступени делигнификации и 2-3 ступени отбелки (добелки).

В ходе исследований по разработке бесхлорной укороченной схемы отбелки сульфитной целлюлозы авторами замечено [57], что в присутствии окислителя в щелочной среде происходит более глубокое разрушение и обесцвечивание перешедших в раствор хромофорных соединений, что улучшает качество сточных вод после отбелки.

Надёжными с экологической точки зрения реагентами, применяемыми для делигнификации целлюлозы в щелочной среде, является молекулярный кислород и пероксид водорода. Однако, вследствие низкой растворимости кислорода в воде, а также его пожаро- и взрывоопасности, для проведения ступени КЩО требуется сложное аппаратное оформление. Более удобен в применении пероксид водорода, так как он неограниченно смешивается с водой и аппаратное оформление большинства процессов пероксидной обработки не требует оборудования, работающего под давлением. Поэтому можно считать достаточно обоснованным применение в начале схемы отбели ступени пероксидной делигнификации.

Для достижения оптимальных результатов отбели по укороченной схеме (ЩП-Пд-Кук-П-К) необходимо, чтобы на каждой ступени отбели по возможности максимально проявлялись как делигнифицирующий, так и отбеливающий эффекты. Этому требованию соответствуют щелочные растворы пероксида водорода, так как в зависимости от состава раствора и условий обработки пероксид водорода проявляет свойства как делигнифицирующего, так и отбеливающего реагента. Лучшие результаты пероксидной отбели получаются при двухступенчатом (многоступенчатом) способе введения растворов пероксида водорода. Для нейтрализации остаточной щёлочи в конце отбели проводится заключительная кислотка массы [57].

Таким образом, пероксид является эффективным делигнифицирующим и обесцвечивающим реагентом. При оптимальном подборе технологических параметров на различных ступенях обработки можно получить хорошо делигнифицированную, прочную целлюлозу с высокой и стабильной белизной. Применение пероксида позволяет качественно изменить состав сточных вод и значительно сократить общий сброс загрязнений после отбели [57].

1.6 Применение ферментов при отбелке целлюлозы

Одно из новых направлений в создании экологически безвредных технологий связано с использованием микроорганизмов и их ферментов (энзимов) в качестве катализаторов окислительной деструкции лигнина.

Удаление лигнина из целлюлозы с помощью биологических средств – это привлекательная технология снижения содержания хлора в химикатах для отбеливания целлюлозы. Ферментативная обработка, включая обработку целлюлазой и гемицеллюлазой, может использоваться для модификации растворимой целлюлозы, улучшая такие свойства целлюлозы, как чистота, вязкость и реакционная способность. Целлюлаза воздействует на аморфную целлюлозу, расположенную на поверхности волокна и между микрофибриллами. Этот фермент увеличивает набухание и доступность целлюлозного волокна, что повышает его реакционную способность к дериватизации (т.е. он раскрывает структуру волокна и увеличивает пористость волокна) [58].

При отбеливании целлюлозы ферментные препараты выполняют две основные функции [25]:

- разрушают связи между фенилпропановыми звеньями внутри макромолекул лигнина и лигно-углеводные связи, делая лигнин более доступным для действия других делигнифицирующих (отбеливающих) реагентов и для щелочной экстракции;

- резко уменьшает смолистость целлюлозы и отложения вредной смолы.

Исследование, проведенное Verena Gehmaug и др., выявило благотворное влияние предварительной обработки ксиланазой и последующей обработки эндоглюкканазой в ходе последовательности TCF-отбеливания до полной белизны для получения новой целлюлозы высокой чистоты для растворения [59].

Целлюлоза, предварительно обработанная ксиланазой, показала повышенную реакционную способность к ксантогенированию также из-за более низкой степени ороговения волокон. Целлюлоза, прошедшая различную обработку, соответствовала основным характеристикам, необходимым для вискозы, и имела

узкое распределение молекулярной массы. Целлюлоза, обработанная ферментом, показала явно повышенную фильтруемость [59].

Действие ксиланазы облегчает последующее отбеливание, так что количество отбеливающих реагентов, необходимых для достижения того же уровня белизны, значительно уменьшился. Таким образом, ксиланазы не считаются отбеливающими реагентами прямого назначения, но являются отбеливателем, который помогает увеличить белизну целлюлозы [60, 61].

Обработка целлюлозы ксиланазами перед отбелкой обеспечивает уменьшение расхода отбеливающих реагентов и снижение загрязнения окружающей среды хлорорганическими соединениями [62]. Допустимое сокращение использования химических отбеливателей, т.е. при обработке целлюлозы ксиланазой может достигать 10–30 %, а также возможно увеличить белизну целлюлозы. Этот эффект можно получить со всеми основными последовательностями отбеливания, включая химическое отбеливание такие этапы, как обработка хлором, диоксидом хлора, озоном и пероксидом водорода. Дополнительным преимуществом использования ксиланаз является снижение уровня выбросов загрязняющих веществ [61].

Обработка ксиланазой в качестве одной из стадий отбеливания сульфатной целлюлозы из мягкой древесины облегчает отбеливание обработанной целлюлозы на последующих стадиях и может сделать стадию пероксида водорода более эффективной.

1.7 Современные тенденции к переходу на бесхлорные способы отбеливания целлюлозы

Актуальность перехода к бесхлорной отбелке объясняется отрицательным влиянием на здоровье людей и окружающую среду хлорсоединений, образующихся при отбелке целлюлозы, особенно на стадии хлорирования. Безопасность схем с использованием хлорреагентов оценивается по показателю АОХ (адсорбированный органический хлор), который определяет образующееся при отбелке количество хлорорганических соединений в стоках [27]. При обычной отбелке целлюлозы с использованием элементного хлора и хлорсодержащих

реагентов образуется до 8 кг хлорорганических соединений в виде АОХ на 1 т целлюлозы. АОХ отбелки целлюлозы характеризуются многообразием и сложностью состава, который зависит от многих технологических факторов. Показатель АОХ является критерием выбора технологий и мерой защиты окружающей среды от загрязнений хлорорганическими соединениями. При отбелке без элементного хлора (с заменой его диоксидом хлора) образуется 0,25-2,0 кг АОХ в зависимости от жесткости небеленой целлюлозы. При отбелке вообще без хлорсодержащих реагентов образование АОХ не происходит [25].

В настоящее время научно доказано, что образование АОХ ниже 1,0-1,5 кг/т целлюлозы не оказывает отрицательного влияния на окружающую среду [25].

Схемы отбелки, в которых используются хлорсодержащие реагенты, характеризуются так называемым «фактором Каппа» (KF). Фактор Каппа – это отношение расхода активного хлора, заданного на первую делигнифицирующую ступень отбелки, к числу Каппа целлюлозы, поступающей в отбелку [27].

Чем ниже фактор Каппа, тем безопаснее с экологической точки зрения схема отбелки [27].

Немаловажным показателем, оценивающим экологическую безопасность выбора схемы отбелки, является показатель химического потребления кислорода (ХПК) в сточных водах предприятия. Уровень сброса ХПК для современной схемы отбелки составляет 30–40 кг/т целлюлозы, уровень сброса для строящихся предприятий – 10 кг/т [27].

Для снижения ХПК в стоках отбелки применяют кислородно-щелочную делигнификацию, а также рациональное использование фильтратов отбелки [27].

Движение за бесхлорную отбелку получило особое развитие в Швеции, Германии, Австрии, Швейцарии. Нормативы на выбросы хлорорганических соединений в мировой практике приняты в законодательном порядке и очень жесткие. Для стран Скандинавии, Америки и Канады они составляли 1,0-1,5 кг/т целлюлозы и планировались в пределах 0,3-0,5 кг/т к 2000 г. В России пока норм нет [25].

Переход к бесхлорной отбелке, кроме экологических причин, необходим российским предприятиям для обеспечения конкурентоспособности. При выборе технологии отбелки целлюлозы необходимо учитывать следующие требования [25, 47]:

– современная линия отбелки целлюлозы должна обладать высокой гибкостью, позволять варьировать используемые отбеливающие реагенты и последовательность ступеней отбелки, чтобы обеспечить возможность в широких пределах изменять белизну и другие показатели качества получаемой целлюлозы, приспосабливаясь к требованиям потребителя;

– в технологической схеме отбелки должны чередоваться щелочные и кислые ступени. При изменении рН среды меняется степень набухания клеточной стенки целлюлозных волокон. В кислой среде капилляры клеточной стенки сжимаются, в щелочной – расширяются;

– перед отдельными ступенями или в начале схемы должны быть предусмотрено удаление ионов металлов;

– все ступени отбелки целесообразно проводить в одном температурном режиме и концентрационном уровне;

– для промывки использовать современные высокоэффективные промывные аппараты.

Методы снижения расхода хлора на отбелку целлюлозы [25]:

- повышение глубины провара целлюлозы;
- тщательная промывка небелёной целлюлозы (так как хлор в первую очередь реагирует с растворенной органикой); замена части или всего хлора на стадии делигнификации диоксидом хлора; применение КЩО вместо хлорирования;
- замена гипохлорита пероксидом водорода. Технология отбелки без использования элементного хлора названа ЕСF-технологией, без хлорсодержащих соединений – ТСF-технологией.

К настоящему времени разработана схема отбелки сульфитной ТСF-целлюлозы без хлорсодержащих реагентов с применением кислорода и пероксида водорода. Переход к производству сульфатной ТСF-целлюлозы без

хлорсодержащих реагентов более сложен. Разработана схема получения сульфатной ЕСF-целлюлозы с использованием диоксида хлора вместо элементарного хлора [26]. Переход от отбеливания элементарным хлором к отбеливанию по ЕСF-технологии привёл к устранению образования 2,3,7,8-хлорированных дибензофуранов и дибензо-п-диоксинов (2,3,7,8-ТХДФ и 2,3,7,8-ТХДД) в процессе отбеливания [63]. Для отбеливания сульфатной целлюлозы без хлорсодержащих реагентов разработаны схемы с использованием энзимной отбеливания, отбеливания озоном и кислородом, отбеливания пероксидом водорода в кислой и базовой (щелочной) средах. Исследования, проведённые авторами [64], показывают, что замена на первой ступени диоксида хлора на кислородсодержащий реагент приводит к снижению показателя ХПК.

Всё более популярным в промышленности на предприятиях крупнейших целлюлозно-бумажных компаний мира становится озон, применяемый в качестве отбеливающего и делигнифицирующего реагента. Современное оборудование и технологии для отбеливания озоном широко представлены на рынке оборудования для ЦБП крупнейшими фирмами-производителями, что позволяет говорить о том, что данный вид отбеливания быстро набирает популярность и на него увеличивается спрос у предприятий [65].

Озоновая ступень применяется в составе схем ЕСF (лёгкая ЕСF) и ТCF отбеливания целлюлоз самого разного назначения, полученных из различных пород хвойной и лиственной древесины как сульфатной, так и сульфитной варкой.

Отбеливание с озоновой ступенью в наибольшей степени отвечает критериям НДТ, так как является более современной технологией, имеет значительные экономические, технологические и экологические преимущества [65].

Отбеливание с озоновой ступенью в основном используется в ТCF-технологии и позволяет отбеливать до белизны 90 % ISO с высокими прочностными показателями любую целлюлозу. Внедрение таких технологий как ТCF- и лёгкая ЕСF-отбеливание в производство целлюлозы позволяет [65]:

- получать полнобелёную целлюлозу без потери прочностных свойств из любой породы древесины;
- снизить эксплуатационные расходы на отбеливание на 10 – 30 %;

- снизить в стоках отбелки на 30 – 100 % значения таких показателей, как АОХ, БПК₅, ХПК, цветность;
- снизить содержание экстрактивных веществ (смолы) в целлюлозе в 3 – 5 раз и исключить проблемы со смоляными затруднениями;
- при отбелке лиственной целлюлозы снизить реверсию белизны за счёт снижения в 2–3 раза образования гексенурановых кислот;
- при отбелке растворимой целлюлозы эффективно регулировать вязкость целлюлозы [65, 66].

Обработка кислородом при повышенном давлении в щелочной среде, или кислородно-щелочная обработка (КЩО), является сегодня практически обязательной делигнифицирующей ступенью современной схемы отбелки как для технологии ЕСФ, так и ТСФ. Цель КЩО – дальнейшая делигнификация целлюлозы перед отбелкой [27].

Устранение молекулярного хлора из процесса отбелки на лиственных и хвойных потоках отечественных предприятий и внедрение кислородно-щелочной делигнификации в значительной степени снижает отрицательное воздействие на окружающую среду, но далеко не устраняет его. При внедрении O₂-делигнификации (КЩО) и реконструкции отбельного производства на ряде отечественных предприятий ЦБП действительно сокращается сброс хлорсодержащих соединений, но это обусловлено не КЩО, а устранением молекулярного хлора из процесса отбелки [67].

Отмечая преимущество введения ступени КЩО, позволяющей значительно сократить сброс загрязнений со сточными водами (за счёт возврата растворенной на ступени кислородной делигнификации органики в цикл регенерации химикатов), надо иметь в виду, что этот процесс возможен и при других способах делигнификации. Например, отсутствие дефицита пероксида водорода и снижение его стоимости позволяет осуществлять пероксидную делигнификацию (Пд). При утилизации отработанных фильтратов ступень Пд позволяет получить экологическую эффективность системы отбелки даже несколько выше, чем ступень КЩО [67].

В таблице 1.1 представлены данные сравнительного анализа сточных вод отбельных цехов при отбелке сульфатной целлюлозы по технологиям ECF и TCF [26].

Таблица 1.1 – Сравнительный анализ стоков при отбелке сульфатной целлюлозы по технологиям ECF и TCF [19]

Показатель	ECF	TCF
АОХ (адсорбируемые органические галогены)	После отбелки присутствует некоторое количество АОХ, но эти вещества отличаются от тех, что образуются при использовании газообразного хлора, и они неустойчивы. Современные станции очистки стоков снижают это количество до незначительного уровня	Нет
Молекулярная масса соединений в стоках	В основном обнаружены вещества с высокой молекулярной массой (следовательно, менее токсичные)	Низкая молекулярная масса таких соединений, как глиоксаль и ванилин
Кратковременная токсичность отдельных соединений	TCF и ECF имеют равный уровень	
Продолжительный токсичный эффект отдельных видов	Несколько ниже и меньше уровня токсичности торфяной воды и городских сточных вод	Несколько выше, но ниже уровня токсичности торфяной воды и городских сточных вод
Общее воздействие стока на окружающую среду	TCF и ECF имеют одинаковое воздействие и уровень токсичности стоков (ниже уровня токсичности торфяной воды и городских сточных вод)	
Нарушение деятельности эндокринной системы	Имеются данные о присутствии веществ, вызывающих нарушение эндокринной системы в стоках от обоих процессов, но считают, что эти вещества образуются из древесины или имеют природное происхождение, их воздействие в обоих случаях незаметно	

Продолжение таблицы 1.1

Показатель	ECF	TCF
Результаты биологических испытаний стоков предприятий	TCF и ECF имеют равный уровень	

1.8 Современные схемы отбелки целлюлозы для химической переработки

При отбелке целлюлозы для химической переработки в схему отбелки включается ступень облагораживания. Схема отбелки и режим отдельных ступеней определяется качеством исходной целлюлозы и назначением белёной целлюлозы (для штапельного, кордного, ацетатного волокна, нитроцеллюлозы и др.).

Сульфитная вискозная целлюлоза часто получается отбелкой по схеме Д/Х-Щ-ГО-Г-Г-К. После ступени горячего облагораживания обычно предусматривается башня диффузии, в которой в течение 1 – 1,5 ч оставляют массу при низкой концентрации с целью обеспечить лучшую отмывку щелочи перед гипохлоритной отбелкой. Однако в условиях, при которых происходит диффузия, наблюдается коагуляция смолы и могут возникнуть «смоляные затруднения» [25].

Несмотря на развитие тенденций к бесхлорным отбелкам по ECF-и TCF-технологиям, в настоящее время продолжают применять схемы с использованием хлора ((X+Д)-ГО-Г-Д; Д/Х-Щ-ГО-Г-Д; Д/Х-Щ-ГО-Д-Щ-Г), однако часто используется бесхлорная схема (КЩО-Г-ГО-Д-Щ-Г).

Ацетатная сульфитная целлюлоза может быть отбелена по тем же схемам, что и вискозная, однако ацетатная целлюлоза должна содержать больше α -целлюлозы, иметь более высокую вязкость и меньшее содержание пентозанов, смол и жиров, золы.

Сульфатная целлюлоза для химической переработки вырабатывается варкой с предварительным гидролизом. Такая целлюлоза уже после варки получается с высоким содержанием α -целлюлозы (93–95 %). Отбелку такой целлюлозы необходимо вести с большой осторожностью, чтобы не снизить содержание α -целлюлозы.

Для отбеливки вискозной целлюлозы применяются схемы Д/Х-Щ-Г-Д-Щ-Д-Г (схема Братского ЛПК) или Х-Щ-Г-Щ-Г-Щ-Д [25].

Получение целлюлозы для химической переработки из древесины лиственных пород широко применяются в зарубежной практике, особенно в Японии, где почти всю растворимую целлюлозу получают из лиственной древесины. При отбеливке лиственной целлюлозы для химической переработки, как и при отбеливке целлюлозы для производства бумаги, приходится принимать меры по снижению смолистости целлюлозы. При получении вискозной и ацетатной целлюлозы из сульфитной березовой целлюлозы приходится отделять 10–12 % мелкого волокна. Схемы отбеливки целлюлозы после отделения мелкого волокна: Д-Г-ГО-Х-Г-Г, Д/Х-Г-ГО-Х-Г-Г, Д/Х-ГО-Д-Щ-Д. Схема отбеливки вискозной сульфатной предгидролизной целлюлозы из березы: Г-Х-Ш-Г-Щ-Д-Г [25].

Согласно статье ChuniIall [68], растворимую целлюлозу можно получить по следующим схемам: КЩО-Д₁-Щ-Д₂-Г-К, КЩО-Д₁-Щ-Д₂-П-К в зависимости от требований к продукту.

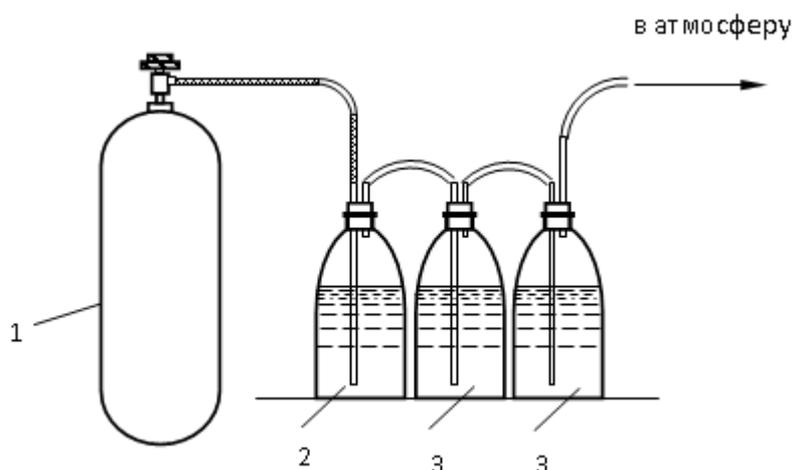
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приготовление варочной кислоты для сульфитной варки целлюлозы и её анализ

Для приготовления варочной кислоты использовался баллон вместимостью 50 л с газом SO₂.

Получали кислоту насыщением раствора NaOH газообразным SO₂ из баллона при интенсивном охлаждении (с помощью снега и льда) раствора для насыщения.

Непоглощенные в поглотительной склянке газы поглощаются дополнительно в две ступени раствором NaOH (рисунке 2.1).



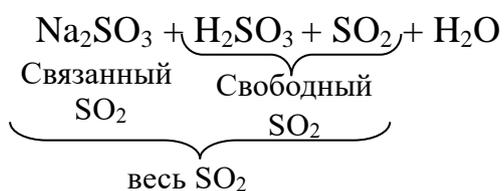
1 - баллон с SO₂; 2 - поглотительная склянка для получения варочной кислоты; 3 - склянки для улавливания непоглощенного SO₂

Рисунок 2.1 – Схема приготовления сульфитной кислоты

Формула варочной кислоты:



Исходя из этого состав кислоты:

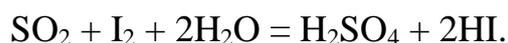


Потребное количество указанных реагентов определяется расчётом в соответствии с составом и объёмом кислоты.

Водный раствор NaOH готовят из концентрированного 40 %-го раствора. Концентрацию приготовленного раствора проверяют титрованием соляной кислотой. На титрование берут 5-10 мл раствора NaOH, добавляют 2-3 капли метилоранжа и титруют 1 н раствором HCl [69].

Приготовив раствор основания заданной концентрации, произвели насыщение его в SO₂. В готовой кислоте определяют содержание всего SO₂, свободного SO₂, связанного SO₂ и основания.

Определение содержания всего SO₂ в кислоте [69]. Наибольшее распространение получил йодометрический метод определения всего SO₂ в кислоте. Метод основан на способности йода окислять в водных растворах любой сернистый ангидрид в серную кислоту по реакции



В коническую колбу наливают 100 мл дистиллированной воды, несколько капель 0,2 %-го раствора крахмала и 1 мл анализируемой кислоты (при этом кончик пипетки с кислотой погружают в жидкость) и титруют 0,1 н раствором йода до появления не исчезающего синего окрашивания. 1 мл 0,1 н раствора йода соответствует 0,0032 г SO₂. Содержание всего SO₂ в кислоте равно $0,0032 \cdot a \cdot 100 \%$ (a - объем 0,1 н раствора йода, пошедшего на титрование, мл).

Определение содержания связанного SO₂ в кислоте [69]. Метод основан на способности серной кислоты взаимодействовать с бисульфитами по реакции:



Количество связанного SO₂ определяется по количеству израсходованной на реакцию с бисульфитом кислоты.

В коническую колбу наливали 100 мл дистиллированной воды и точно 10 мл 0,1 н раствора серной кислоты. Нагревают до кипения и вносят точно 1 мл исследуемой кислоты (конец пипетки погружают в кипящую жидкость, другой конец слегка закрывают пальцем во избежание выбрасывания кислоты). Полученный раствор кипятят 10 мин до полного удаления растворенного SO₂ и

SO₂, выделившегося в результате взаимодействия серной кислоты и гидросульфита. Содержимое колбы быстро охлаждают, добавляют 2-3 капли метилового красного и титруют 0,1 н раствором NaOH до перехода красного цвета раствора в желтый. 1 мл 0,1 н раствора H₂SO₄ соответствует 0,0032 г связанного SO₂.

Содержание в кислоте связанного SO₂, г/л или процентов, рассчитывают по формулам

$$SO_{2 \text{ связ}} = \frac{(V - V_1) * 0,0032 * 1000}{1} = (V - V_1) * 3,2, \text{ г/л (1)}$$

или

$$SO_{2 \text{ связ}} = \frac{(V - V_1) * 0,0032 * 100}{1\rho} = \frac{(V - V_1) * 0,32}{\rho}, \% (2)$$

где V – количество 0,1 н H₂SO₄, прилитое к пробе, мл;

V_1 – количество 0,1 н NaOH, израсходованное на титрование, мл;

ρ – плотность сульфитной кислоты, г/см³.

2.2 Методика проведения варки сульфитной целлюлозы

Варка проводится в автоклаве из кислотоупорной стали с электрообогревом. Ёмкость автоклава 2 л.

Варку вели по температурному графику. График варки записывали в рапорт варки. В процессе варки контролируют давление в автоклаве и поддерживают его на уровне не выше 0,8-0,85 МПа (8-8,5 кгс/см²), периодически сдувая газы и пары, понижая давление при каждой сдувке не более чем на 0,05 МПа (0,5 кгс/см²). Сдувочные газы направляют в поглотительный бачок с водой или раствором щелочи. Начало и конец каждой сдувки, давление до и после сдувки отмечают в рапорте [69].

После окончания варки выключают нагрев автоклава и открывают сдувочный вентиль. Когда давление понизится до 0,3 МПа (3 кгс/см²), осторожно открывают нижний штуцер и отбирают отработанный щёлок в фарфоровый стакан. Когда давление в автоклаве понизится до нуля и прекратится выделение газов из

сдувочного вентиля, убирают термометр и осторожно открывают крышку автоклава. В автоклав заливают водопроводную воду (тёплую или холодную, в зависимости от требований к условиям промывки целлюлозы), из автоклава вынимают помещенный в него сетчатый цилиндр с полученной целлюлозой и опускают его в эмалированное ведро с водой. Затем массу промывают и сортируют, как указано ниже. Автоклав заливают водой и тщательно промывают [69].

2.3 Отделение мелкого волокна от небелёной целлюлозы

Отделение мелкого волокна проводят в сцежах. Сцежа представляет собой небольшой деревянный ящик с сетчатым дном. Для отделения мелкого волокна применяли две сцежи, вставленная одна в другую. Верхняя сцежа, имеющая сетку № 28, задерживает целлюлозу нормального размера; нижняя сцежа с сеткой № 40 задерживает мелкое волокно, прошедшее через верхнюю сетку № 28. Отделение мелочи проводили следующим образом: небольшое количество массы помещали на сито верхней сцежи и размывали струёй воды из шланга, присоединенного к водопроводной линии. Процесс отделения мелкого волокна проводили определённое время.

2.4 Методика проведения процесса отбелки целлюлозы

Необходимую навеску воздушно-сухой целлюлозы замачивали в воде, распускали в мешалке, а затем обезвоживали на воронке Бюхнера с полотняным фильтром.

Все ступени отбелки проводили в фарфоровых стаканах, плотно закрываемых сверху фарфоровыми крышками с целью изоляции целлюлозы от внешней среды. Нагрев стаканов с целлюлозой осуществляли на водяной бане с регулируемым электрическим подогревом.

При проведении отбелки рассчитанное количество химикатов смешивали с необходимым объёмом воды, приливали к массе, находящейся в стакане, и тщательно перемешивали. Контроль процесса отбелки заключался в постоянном

контроле температуры, количества остаточного отбелного реагента и в периодическом определении pH в отбелной ванне.

После каждой ступени отбеливания целлюлозу промывали водопроводной водой на воронке Бюхнера до полного удаления отбелного раствора из целлюлозной массы. После ступени горячего облагораживания промывали сначала слабым раствором гидроксида натрия, затем водопроводной водой. После промывки из целлюлозы изготавливали отливки, которые сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния.

2.5 Приготовление и анализ отбелных растворов

Для отбеливания целлюлозы использовали пероксид водорода, серную кислоту, молибдат натрия, гидроксид натрия, хлорит натрия, соляную кислоту, гипохлорит натрия, силикат натрия, трилон Б. Для кислотности применяли раствор сернистой кислоты и соляной кислоты. Концентрацию в растворе пероксида водорода, хлорита натрия, гипохлорита натрия, а также всего SO_2 в сернистой кислоте определяли по методикам, изложенным в источнике [70].

Приготовление отбелных растворов осуществляли в следующей последовательности:

- для проведения пероксидной делигнификации в кислой среде в воду приливали серную кислоту, затем добавляли катализатор (молибдат натрия) и далее – пероксид водорода (выбор и расход реагентов обоснованы в разделе 3.3);
- для проведения ступени обработки целлюлозы хлоритом натрия в воду добавляли необходимое количество NaClO_2 , а затем соляную кислоту, доводя pH раствора до 3,5-4,5.

После смешения компонентов раствор вводили в отбелную ванну, быстро и тщательно перемешивая с целлюлозной массой.

Концентрацию остаточного пероксида водорода и остаточного активного хлора в отбелной ванне определяли по методикам, приведенным в источнике [70].

2.6 Методы анализа целлюлозы

Для проведения исследований использовались образцы небелёной целлюлозы:

– сульфитные хвойные «мягкие» целлюлозы лабораторных варок жёсткостью 40-45 п.ед. (перманганатных единиц) – целлюлоза № 1; целлюлоза № 2 – жёсткость 75 п.ед.;

– бисульфитная «жёсткая» целлюлоза производства ОАО «Соликамскбумпром» жёсткостью 130 п.ед.;

– сульфитная целлюлоза производства Туринского ЦБЗ жёсткостью 95 п.ед.

Величина жёсткости целлюлозы в прямой зависимости от массовой доли лигнина в целлюлозе, чем выше жёсткость целлюлозы, тем больше в целлюлозе остаточного после варки лигнина (таблица 2.1).

В работе использовали следующие стандартные методы анализа целлюлозы:

- определение влажности небелёной и белёной целлюлозы – ГОСТ 16932;
- определение массовой доли в целлюлозе α -целлюлозы – ГОСТ 6840-78;
- определение массовой доли в целлюлозе смол и жиров – ГОСТ 6841-77;
- определение массовой доли в целлюлозе золы – ГОСТ 18461-93;
- определение белизны целлюлозы – ГОСТ 7690-76;
- определение вязкости 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы – ГОСТ 14363.2-83.

Кроме стандартных, для изучения свойств целлюлозы использовался ряд нестандартных методов анализа:

- определение жёсткости целлюлозы (степени провара) [69];
- определение лигнина прямым методом [71].

Ниже приведены некоторые из нестандартных методик.

Определение жёсткости целлюлозы (степени провара) [69]. 2 г абсолютно-сухой целлюлозы помещают в стакан ёмкостью 750 мл и приливают 100 мл дистиллированной воды. Массу размешивают мешалкой, делающей примерно 1000 об/мин, до исчезновения комочков и быстро приливают к ней из стакана смесь, содержащую 30 мл 0,1 н раствора KMnO_4 и 5 мл 1 н H_2SO_4 при 25 °С, пуская одновременно секундомер. Стакан ополаскивают 20 мл дистиллированной воды и

сливают воду в реакционный стакан. Через 30 с приливают 150 мл 0,02 н раствора соли Мора. Споласкивают стакан, в котором находился раствор соли Мора, 40 мл воды, приливают её в стакан с пробой и размешивают ещё 10-15 с. Общее количество жидкости в стакане, включая и влагу, находящуюся в целлюлозе, составит 345 мл, если взята навеска воздушно-сухой целлюлозы, и 350 мл, если взята навеска отжатой вручную целлюлозы.

Затем погружают в стакан тигель Гуча, отбирают через него пипеткой 100 мл раствора и оттитровывают 0,02 н раствором KMnO_4 избыток соли Мора до первого появления розовой окраски (a , мл 0,02 н KMnO_4).

Расчёт:

$$A = 150_{\text{KMnO}_4} - (150_{\text{соль Мора}} - 3,5a),$$

где a – перманганатная жёсткость.

В случае «жёсткой» целлюлозы расход KMnO_4 больше, поэтому для прекращения реакции окисления достаточно прилить 100 мл раствора соли Мора, общий объем жидкости при этом составит 300 мл.

Формула расчёта будет следующей:

$$A = 150_{\text{KMnO}_4} - (100_{\text{соль Мора}} - 3a).$$

В таблице 2.1 приведены величины массовой доли остаточного лигнина в целлюлозе в зависимости от жёсткости целлюлозы (степени провара).

Таблица 2.1 – Содержание лигнина в зависимости от жёсткости (степени провара целлюлозы)

Жёсткость, п.ед.	Лигнин, %	Жёсткость, п.ед.	Лигнин, %
20	0,6	93	3,2
28	1,0	96	3,6
37	1,1	101	4,0
46	1,2	109	4,4
51	1,4	113	4,8
66	1,7	121	5,2
73	2,0	130	5,6
83	2,4	–	–

Определение лигнина прямым методом [71]. Метод основан на гидролизе небелёной целлюлозы смесью концентрированной соляной (плотностью 1,19 г/см³)

и 72 %-й серной кислот; в белёных целлюлозах остаточный лигнин определяют с применением 86 %-й H_2SO_4 .

Методика анализа для небелёной целлюлозы. Анализируемую целлюлозу предварительно измельчают на кусочки 1x1,5 мм и экстрагируют дихлорметаном (или другим органическим растворителем) в аппарате Сокслета в соответствии с методикой определения смол и жиров. Из обессмоленной воздушно-сухой целлюлозы берут навеску массой около 1 г и помещают в колбу с притёртой пробкой вместимостью 500 мл.

Влажность обессмоленной целлюлозы определяют в отдельной пробе. В колбу с навеской заливают 10 мл соляной кислоты (плотностью 1,19 г/см³) и ставят на 30 мин в термостат или водяную баню ($30 \pm 0,5$) °С, периодически встряхивая в течение 1 мин через каждые 5...6 мин во избежание образования комков. Затем содержимое охлаждают до комнатной температуры и приливают 90 мл 72%-й серной кислоты. Смесь выдерживают в течение 1,5 ч при температуре (20 ± 2) °С, встряхивая через каждые 10...15 мин. По истечении этого времени содержимое колбы разбавляют 150 мл дистиллированной воды. Полученный раствор доводят до кипения (в течение 12...15 мин), кипятят 1,5...2 мин, а затем содержимое колбы охлаждают и фильтруют. Фильтрование следует проводить на следующий день для укрупнения частиц облегчения фильтрования. Раствор с осадком лигнина фильтруют через сложенные вместе два уравновешенных на аналитических весах бумажных фильтра (фильтры обеззолённые «синяя лента» диаметром 150 мм). Осадок лигнина и фильтры тщательно промывают горячей дистиллированной водой до полного удаления кислоты. Наличие кислоты в промывных водах и на краях фильтров проверяют индикатором метиловым оранжевым. Фильтры с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре (103 ± 2) °С до постоянной массы и взвешивают верхний фильтр с лигнином, помещая нижний фильтр на чашку аналитических весов с разновесами. Массовую долю кислотонерастворимого лигнина, % к абсолютно сухой необессмоленной целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$L_{\text{кн}} = \frac{m}{g} K_{\text{э}} \cdot 100,$$

где m – масса лигнина, г;

g – масса навески абсолютно сухой обессмоленной целлюлозы, г;

$K_{\text{э}}$ – коэффициент экстрагирования.

Методика анализа для белёной целлюлозы. Из предварительно измельченной и обессмоленной воздушно-сухой целлюлозы берут навеску массой около 1 г (влажность определяют в отдельной пробе), помещают в сухой стакан вместимостью 500 мл. Целлюлозу смачивают 10 мл дистиллированной воды и через 10 мин охлаждают в бане с проточной водопроводной холодной водой. К содержимому стакана приливают мерным цилиндром 25 мл 86 %-й H_2SO_4 . Во избежание деструкции целлюлозы (обугливания) кислоту добавляют небольшими порциями, тщательно перемешивая стеклянной палочкой и не допуская разогрева. Затем стакан выдерживают в термостате (или водяной бане) в течение 4 ч при температуре 18-22 °С, периодически перемешивая содержимое стакана. По окончании растворения целлюлозы в стакан вливают при помешивании 250 мл дистиллированной воды, смесь нагревают на электроплитке с асбестовой сеткой до кипения и кипятят в течение 5 мин. После этого стакан помещают сначала в кипящую водяную баню на 1 ч, а затем в баню с холодной водой на 15 мин. Раствор с осадком лигнина фильтруют через предварительно высушенный до постоянной массы стеклянный пористый фильтр, применяя нафталиновую подушку. Осадок промывают водой до исчезновения следов серной кислоты (по метилоранжу). Фильтр с осадком сушат до постоянной массы и взвешивают. Массовую долю кислотонерастворимого лигнина, % абсолютно сухой необессмоленной целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$L_{\text{кн}} = \frac{m_1 - m}{g} K_{\text{э}} \cdot 100,$$

где m – масса стеклянного пористого фильтра, г;

m_1 – масса стеклянного пористого фильтра с лигнином после сушки, г;

g – масса навески воздушно-сухой обессмоленной целлюлозы, г;

K_e – коэффициент экстрагирования.

Определение фракционного состава и геометрических параметров волокон целлюлозы. Для определения фракционного состава и геометрических параметров волокон использовался анализатор Fiber Quality Analyzer – FQA 360 (см. рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Автоматический анализатор волокна
Fiber Quality Analyzer – FQA 360

Прибор состоит из устройства для анализа вместе с ПК, который управляет тестированием волокна, обрабатывает данные и генерирует отчёт по показаниям. На вращающийся столик (карусель) для образцов можно размещать до 6-ти стаканов с дезинтегрированной массой. ПК запоминает идентификацию (ID) каждого образца, после чего образец всасывается в прибор и разбавляется до требуемой для измерения концентрации. Для анализа берется 1 г абс. сух. целлюлозы на 1 л. воды, хорошо перемешивается. Далее берется 100-200 мл. полученной суспензии, которая из стакана прокачивается через измерительную ячейку, где она фотографируется. Изображения затем обрабатываются с помощью программы для анализа изображений. Установка работает в автоматическом режиме и выдаёт официальный отчёт в электронном виде и на бумажном носителе.

В отчёт установки могут быть включены следующие данные: средняя длина, средняя ширина, доля волокон по классам длины (максимум 15 классов), доля мелочи, число измеренных волокон, число снятых изображений, распределение по длине и ширине (максимум 75 и 100 классов соответственно), число сосудов,

площадь сосудов на объем волокна, средняя площадь сосуда, средний угол излома, число изломов на мм, число изломов на волокно, средний индекс излома, средняя длина сегмента.

Получение ИК-спектров целлюлозы. ИК-спектры целлюлозы получали с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра IFS 66/S.

Подготовка образца целлюлозы заключалась в его дезинтеграции с дальнейшей запрессовкой нескольких миллиграммов в таблетку с бромистым калием, которая помещалась в спектрометр.

2.7 Методы анализа сточных вод

Для анализа сточных вод, образующихся при промывке целлюлозы между ступенями отбелки, использованы следующие методы:

- определение химического потребления кислорода (ХПК) [72];
- определение биохимического потребления кислорода (БПК₅) [72];
- расчёт АОХ [73].

В диссертации, кроме показателей по характеристике сточных вод приведены также показатели сточных вод после биологической очистки, которая в лабораторных условиях не проводилась. Поэтому показатели качества, характеризующие степень очистки сточных вод на стадии биологической очистки, приведены расчётные, выполненные по методикам и рекомендациям в работах Неволина В.Ф. и Шпакова Ф. В.

2.8 Методика математической обработки экспериментальных данных

Представление результатов измерений проводили в соответствии с ГОСТ 8.011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности измерений и формы представления результатов измерений».

При постановке эксперимента (планировании эксперимента принят по плану Бокса, статистической обработке данных, оптимизации) были использованы методики [74], и средства пакета Statgraphics Plus v5.0.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Обоснование исследований по получению древесной сульфитной растворимой целлюлозы различного назначения

Целлюлозно-бумажная промышленность вырабатывает волокнистую целлюлозу для производства различных видов бумаги и картона, а также специальные виды растворимой целлюлозы со строго определенными специфическими свойствами, предназначенные для химической переработки (ХП). Целлюлоза эта отличается высокой массовой долей альфа-целлюлозы, высокой химической чистотой (минимальной массовой долей нецеллюлозных примесей – гемицеллюлоз, лигнина, экстрактивных и минеральных веществ), относительно невысокой степени полимеризации, небольшой вязкостью растворов целлюлозы, молекулярной однородностью и необходимой реакционной способностью [12].

Требуемые характеристики формируются в процессах варки, отбелики и облагораживания целлюлозы.

Наилучшим сырьём для химической переработки являются хлопковая и древесная растворимая целлюлоза. В хлопковой целлюлозе, в отличие от древесной, минимальное содержание гемицеллюлоз, а массовая доля α -целлюлозы достигает 98 %. Высокий процент α -целлюлозы, низкое содержание лигнина и высокая степень белизны показывают, что хлопковая целлюлоза прекрасно подходит для производства модифицированных химических целлюлоз [75]. В настоящее время хлопок является импортируемым дорогостоящим и дефицитным сырьём и часто неудовлетворительного качества [32]. Производство древесной растворимой целлюлозы в промышленных масштабах в России приостановлено, тогда как в зарубежной практике получение такой целлюлозы востребовано и широко распространено, так как спрос на данный вид целлюлозы велик [31].

Широкий спектр продуктов, производимых из целлюлозы для ХП, определяет необходимость постоянного роста её производства [31, 76]. В частности, потребность в природном полимере – целлюлозе – испытывают производители

нитратов целлюлозы. В настоящее время нитраты целлюлозы имеют широкий спектр использования – в косметике, красках, лаках, в качестве энергетического компонента в артиллерийском порохе и ракетном топливе [32].

Распад СССР и потеря «узбекского» хлопка заставляет искать замену высококачественному сырью, например хлопковой целлюлозы на древесную, которая успешно используется за рубежом, как и раньше в России, при производстве порохов на основе коллоксилина. Смена сырья приводит к необходимости проведения научно-исследовательских работ по получению целлюлозы, не уступающей по своим свойствам целлюлозе из хлопка. Задача эта имеет важное значение в производстве пороха для оборонной промышленности.

Таким образом, актуальной и весьма значимой является разработка современных технологий производства целлюлозы для химической переработки из древесины вместо импортного дорогостоящего и труднодоступного сырья – хлопка и возобновление в России производства растворимой целлюлозы различного назначения путём импортозамещения как сырья, так и готового продукта (целлюлоза для ХП в настоящее время в стране – импортная).

В настоящее время к целлюлозно-бумажной промышленности предъявляются чрезвычайно высокие требования по охране окружающей среды. Основным участком, загрязняющим окружающую среду, является производство белёной целлюлозы, так как отбелка целлюлозы – наиболее загрязняющая окружающую среду стадия целлюлозного производства [25].

В мировой практике в настоящее время основное направление развития технологии производства целлюлозы – переход к отбелке её без использования элементного хлора (ECF – Elemental Chlorine Free-технология) и без использования любых хлорсодержащих соединений (TCF – Total Chlorine Free-технология). Связано это с тем, что при традиционной отбелке с использованием хлора и хлорсодержащих реагентов в стоках образуется большое количество хлорорганических соединений в виде АОХ – адсорбируемых органических соединений хлора. Отбелка по ECF-технологии приводит к существенному

снижению в сточных водах отбелки целлюлозы величины АОХ, а отбелка по TCF-технологии исключает образование АОХ [25].

Отбелка целлюлозы по ECF и TCF технологиям отвечает современным требованиям развития производства белой целлюлозы в направлении снижения нагрузки на окружающую среду. Обе технологии позволяют получить высококачественную белёную целлюлозу. Применение той или другой технологии оценивают с точки зрения экономики и экологии [77, 78].

В настоящее время в области отбелки сульфитной вискозной целлюлозы наилучшей доступной технологией признана технология отбелки TCF. Практически все зарубежные производители сульфитной вискозной целлюлозы, за исключением некоторых предприятий ЮАР, перешли на эту технологию отбелки [30]. Однако в процессе работы по TCF-технологии выяснилось, что такая технология является более затратной, чем ECF при одинаковых результатах отбелки. Поэтому ряд зарубежных предприятий перестроили свои схемы отбелки таким образом, чтобы их работу можно было организовать как по ECF, так и по TCF-технологии.

Сульфитная целлюлоза из еловой древесины до сих пор остаётся основным полуфабрикатом для получения растворимой целлюлозы для химической переработки. Этому способствует более высокий выход сульфитной «мягкой» целлюлозы, низкое содержание пентозанов, относительно легко удаляемых, большая равномерность по молекулярной массе.

Чаще всего отбелка целлюлозы по ECF-технологии предполагает использование на стадии делигнификации кислородно-щелочной отбелки, использование которой (вместо хлорно-щелочной) в некоторой степени снижает отрицательное воздействие на окружающую среду в результате исключения из отбелки элементного хлора и устранения из отработанных щелоков хлорорганики. Но при КЩО отмечается появление токсичных веществ в газообразных выбросах [67].

С точки зрения экологии более безопасной представляется делигнификация пероксидом водорода. В современных схемах отбелки целлюлозы пероксид

водорода используют в качестве белящего реагента. Однако известно, что пероксид водорода может быть использован в отбелке целлюлозы в качестве делигнифицирующего реагента как в щелочной, так и в кислой средах [36, 79].

На кафедре ТЦБП ПНИПУ для более глубокой делигнификации разработана схема с использованием на первой ступени процесса обработки целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде с обязательной последующей щелочной обработкой (Пк – Щ) [31, 80]. Процесс катализируемый, но значительно проще, чем КЩО вследствие того, что проводится при атмосферном давлении. Поэтому на стадии делигнификации целлюлозы использована схема Пк – Щ.

Технология отбелки и облагораживания основана на разработанных ранее на кафедре ТЦБП ЕСF- и ТСF-технологиях отбелки целлюлозы для бумаги [79, 80]. Получение белёной целлюлозы включает две основные технологии – варки древесины с получением небелёной целлюлозы и отбелки целлюлозы, в которую включается и стадия облагораживания (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Принципиальная схема получения растворимой целлюлозы

Для исследований использованы 4 образца сульфитной хвойной целлюлозы:

- 2 образца «мягкой» целлюлозы лабораторных варок (образцы № 1 и 2 с массовой долей лигнина 1,5 и 2,5 %, жёсткостью 40-45 и 75 п.ед.);
- 2 образца «жёсткой» промышленной целлюлозы (Соликамского ЦБК и Туринского ЦБЗ с массовой долей лигнина, соответственно, 6,1 и 3,4 %, жёсткостью 130 и 95 п.ед.).

3.2 Получение небелёной сульфитной целлюлозы

Для получения целлюлозы использована промышленная еловая щепка. Провели сортирование щепы с отделением крупной щепы, коры, луба, минеральных примесей, позволившее получить щепу, соответствующую требованиям ГОСТ 15815-83.

Варочную кислоту и небелёную целлюлозу для исследований получали в лабораторных условиях. Состав варочной кислоты: массовая доля всего SO_2 8,2–8,4 %, связанного SO_2 (натриевого основания) 0,81–0,85 % (методика получения кислоты, раздел 2.1).

Режим варки целлюлозы для исследования, отбелики и облагораживания с получением целлюлозы для ХП разработан ранее на кафедре ТЦБП ПНИПУ. Условия варки: температура – 140 °С, гидромодуль – 5,2–5,6, общая продолжительность варки – 360 мин [31]. Состав варочной кислоты и продолжительность варки приняты с целью получения целлюлозы глубокой степени провара с низким содержанием лигнина (~1,4-1,7 %), при максимальном сохранении углеводной части древесины.

Температурный график варки целлюлозы для ХП в нашем случае был следующий (рисунок 3.2) – подъём температуры до 115 °С – 60 мин; стоянка при температуре 115 °С (пропитка) – 120 мин; подъём температуры до 140 °С – 120 мин; варка при 140 °С – 60 мин.



Рисунок 3.2 – Температурный график сульфитной варки целлюлозы для химической переработки

Отделение мелкого волокна – операция, обязательная при получении целлюлозы для ХП. В мелком волокне сосредоточено основное количество экстрактивных веществ, содержание которых в растворимой целлюлозе строго ограничено.

Целлюлоза для исследований получена смешением целлюлоз отдельных варок.

Результаты варок целлюлозы для ХП и характеристики полученных образцов целлюлозы приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты сульфитных варок целлюлозы для химической переработки (целлюлоза № 1)

Результаты сульфитных варок и характеристики образцов целлюлозы	Значения показателей
Результаты варок	
Выход целлюлозы, % от древесины:	
– общий	47,5-48,0
– сучков и непровара	1,6-2,3
– сортированной целлюлозы (с учетом отделения мелкого волокна)	44,3-44,6
Отделено мелкого волокна, %	1,5-1,7
Показатели целлюлозы: степень провара (жесткость), п.ед.	40-45
массовая доля в целлюлозе, %:	
• смол и жиров	1,37-1,43
• лигнина	1,42-1,50
вязкость 1%-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа•с	72-80

Из данных таблицы следует, что варками по приведённым выше (см. рисунок 3.2.) условиям получены образцы целлюлозы весьма глубокой степени провара – жесткостью 40-45 п.ед. (перманганатных единиц), как это принято при получении целлюлозы для ХП. Общий выход целлюлозы 47-48 %, а после отделения сучков, непровара и мелкого волокна выход целлюлозы составил 44 %. Такие величины выхода целлюлозы свидетельствуют о весьма мягких условиях варки, т.е. без значительной гидролитической деструкции углеводной части целлюлозы. Подтверждается это и величинами вязкости полученных образцов целлюлозы.

Массовая доля смол и жиров обычная для сульфитной целлюлозы.

По степени провара и другим показателям целлюлоза пригодна для отбелки с целью получения целлюлозы для ХП.

3.3 Разработка технологии и технологических ТСФ-схем отбели и облагораживания «мягкой» целлюлозы с получением растворимой целлюлозы.

3.3.1 Делигнификация сульфитной «мягкой» целлюлозы

«Мягкой» называется целлюлоза глубокой степени провара с невысокой массовой долей лигнина.

Для исследований отбели и облагораживания использована сульфитная целлюлоза лабораторных варок после сортирования и отделения небольшого количества мелкого волокна. Показатели качества исходной небелёной целлюлозы – таблица 3.1.

Как было указано выше, для делигнификации целлюлозы принята схема Пк – Щ. В кислой среде действие пероксида водорода основано на образовании иона гидроксония H_3O^+ – сильного окислителя. Однако ступень Пк с целью ускорения процесса и повышения эффективности делигнификации является катализируемой [36, 81, 82]. В качестве катализатора использован молибдат натрия (Na_2MoO_4), который катализирует также процесс разложения пероксида водорода [36, 83]. На ступени Пк, кроме пероксида водорода и катализатора, для создания кислой среды использована добавка в отбельный раствор серной кислоты, которая проявляет высокую каталитическую активность в отношении делигнификации и при этом стабилизирует пероксидный раствор, вследствие чего уменьшаются потери пероксида водорода на побочную реакцию разложения. Таким образом проявляется синергический эффект в каталитической системе «молибдат натрия – серная кислота» [36, 81]. Щелочная обработка (Щ) целлюлозы после ступени Пк является обязательной для удаления из целлюлозы продуктов реакции и остаточных реагентов.

При получении целлюлозы для ХП в схему отбели включается горячее щелочное облагораживание (ГО), которое переводит в раствор гемицеллюлозы, низкомолекулярные фракции целлюлозы, остаточный лигнин, смолы, что приводит к повышению содержания в целлюлозе α -целлюлозы.

Отбелка «мягкой» сульфитной целлюлозы проведена с целью получения целлюлозы для нитрования и вискозной целлюлозы. Ранее на кафедре ТЦБП была разработана бесхлорная схема отбелки и облагораживания целлюлозы по TCF-технологии Пк-Щ-ГО-П-К, где «-» – промывка целлюлозы между ступенями отбелки. Предварительные исследования показали, что целлюлоза для нитрования может быть получена после трёх ступеней отбелки (Пк-Щ-ГО-К) (рисунок 3.3.).

На первом этапе исследований изучили влияние условий обработки указанными реагентами на свойства целлюлозы после первых ступеней отбелки – Пк-Щ (делигнификации) и ГО (горячего щелочного облагораживания).

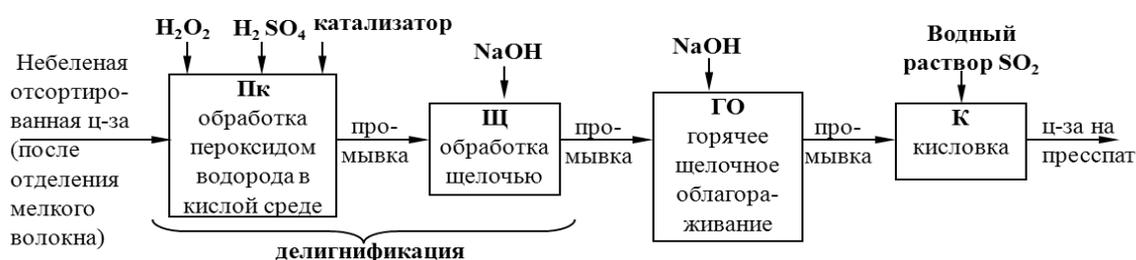


Рисунок 3.3 – Схема отбелки (ступеней делигнификации и горячего облагораживания) сульфитной еловой целлюлозы для химической переработки

Условия обработки целлюлозы на ступени Пк приняты по результатам предыдущих исследований [31, 79]. Дополнительно определили расход H_2SO_4 для получения оптимальной величины рН на ступени делигнификации.

Условия обработки целлюлозы на ступени Пк приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Условия обработки целлюлозы на ступени Пк по схеме Пк-Щ

Условия ступени отбелки Пк	Номер образца			
	1	2	3	4
Расход реагентов, % от абс. сух. целлюлозы:				
- пероксида водорода	3,0	3,0	3,0	3,5
- серной кислоты	0,5	0,25	0,35	0,35
- катализатора (молибдата натрия)	0,2	0,2	0,2	0,2
рН отбельной ванны	2,5-2,6	4,1-4,2	3,4-3,5	3,3-3,4
Температура, °С	60	60	60	60
Продолжительность, мин	120	120	120	150
Концентрация массы, %	10	10	10	10
Примечание. Условия ступени щелочения (Щ) во всех опытах одинаковые (традиционные): температура 60 °С, продолжительность 60 мин, концентрация массы 10 %, расход NaOH 1,5 % от абс. сух. целлюлозы				

Результаты делигнификации целлюлозы приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты делигнификации целлюлозы по схеме Пк-Щ

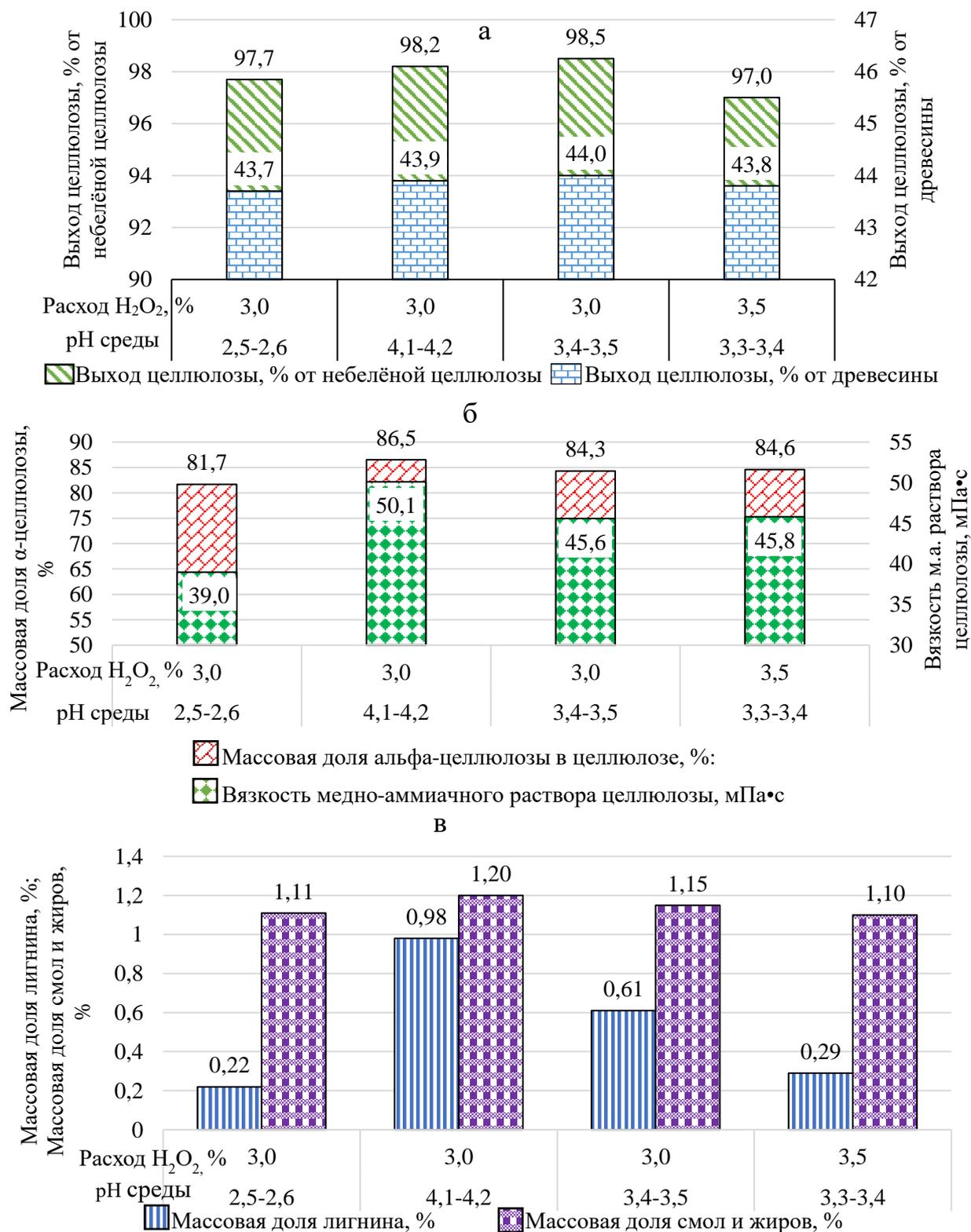
Показатели целлюлозы	Исходная небелёная целлюлоза	Номер опыта (образца)			
		1	2	3	4
Выход белёной целлюлозы, %:					
- от небелёной целлюлозы	–	97,7	98,2	98,5	97,5
- от древесины	–	43,7	43,9	44,0	43,8
Вязкость 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа•с	72-80	39,0	50,1	45,6	45,8
Массовая доля в целлюлозе, %:					
- альфа-целлюлозы		81,7	86,5	84,3	84,6
- смол и жиров	1,37-1,43	1,11	1,20	1,15	1,10
- лигнина	1,42-1,50	0,22	0,98	0,61	0,29
Степень делигнификации, %		85,9	37,2	60,9	81,4
Степень провара (жёсткость), п.ед.		6,2	26,0	17,1	8,1

Для большей наглядности результаты опытов по наиболее важным показателям представлены в виде графиков на рисунке 3.4.

В опытах 1, 2, 3, 4 приняты при одинаковом расходе катализатора разные расходы H_2SO_4 с целью создания различных величин рН. Из данных таблицы 3.3 и рисунка 3.4 следует, что при рН 2,5-3,5 и принятых условиях обработки делигнификация протекает более интенсивно, чем при более высоких рН (4,1-4,2); в опытах 1 и 3, 4 получены хорошие результаты делигнификации, а при рН ~ 4 (опыт 2) – всего на 37 %, соответственно высокие показатели степени провара и массовой доли лигнина в целлюлозе.

По остальным показателям (массовой доле альфа-целлюлозы, смол и жиров, вязкости, выходу делигнифицированной целлюлозы) все образцы целлюлозы различаются незначительно.

Наиболее благоприятные результаты делигнификации по схеме Пк-Щ из исследованных образцов получены у образца № 3 и далее в исследованиях нами приняты условия делигнификации образца № 3 в качестве оптимальных.



а – выход целлюлозы от небеленой целлюлозы и от древесины; б – вязкость 1%-го медно-аммиачного раствора, массовая доля α-целлюлозы; в – массовая доля лигнина, смол и жиров (см. таблицы 3.2 и 3.3)

Рисунок 3.4 – Изменение показателей делигнификации целлюлозы в зависимости от условий обработки на ступени Пк

3.3.2 Горячее щелочное облагораживание делигнифицированной целлюлозы

Для получения более надёжных результатов облагораживания отбелку в этой серии опытов проводили по схеме Пк–Щ–ГО–К (см. также рисунок 3.3), где К – кисловка, заключительная обязательная стадия отбелки (в число ступеней отбелки не входит).

Облагораживание целлюлозы для ХП – обязательная ступень обработки сульфитной растворимой целлюлозы. Обычно проводится при традиционных условиях, в данном случае изменения некоторых условий показаны в таблице 3.4.

В таблице 3.4 приведены условия горячего щелочного облагораживания (ГО) делигнифицированной целлюлозы.

Исходя из результатов делигнификации целлюлозы для дальнейших исследований (облагораживания) был принят образец № 3 (см. таблицу 3.3).

Условия горячего облагораживания – в основном общепринятые. Проведено 4 варианта горячего облагораживания с изменением различных условий с целью определения наиболее эффективного и рационального варианта.

Таблица 3.4 – Условия горячего щелочного облагораживания (ГО) делигнифицированной целлюлозы

Условия горячего щелочного облагораживания	Номер образца			
	5	6	7	8
Расход гидроксида натрия, % от абс. сухой целлюлозы	15	15	15	12
Температура, °С	115	120	100	100
Продолжительность, мин	120	150	180	180
Концентрация массы, %	10	10	10	10

Результаты ГО делигнифицированной целлюлозы представлены в таблице 3.5.

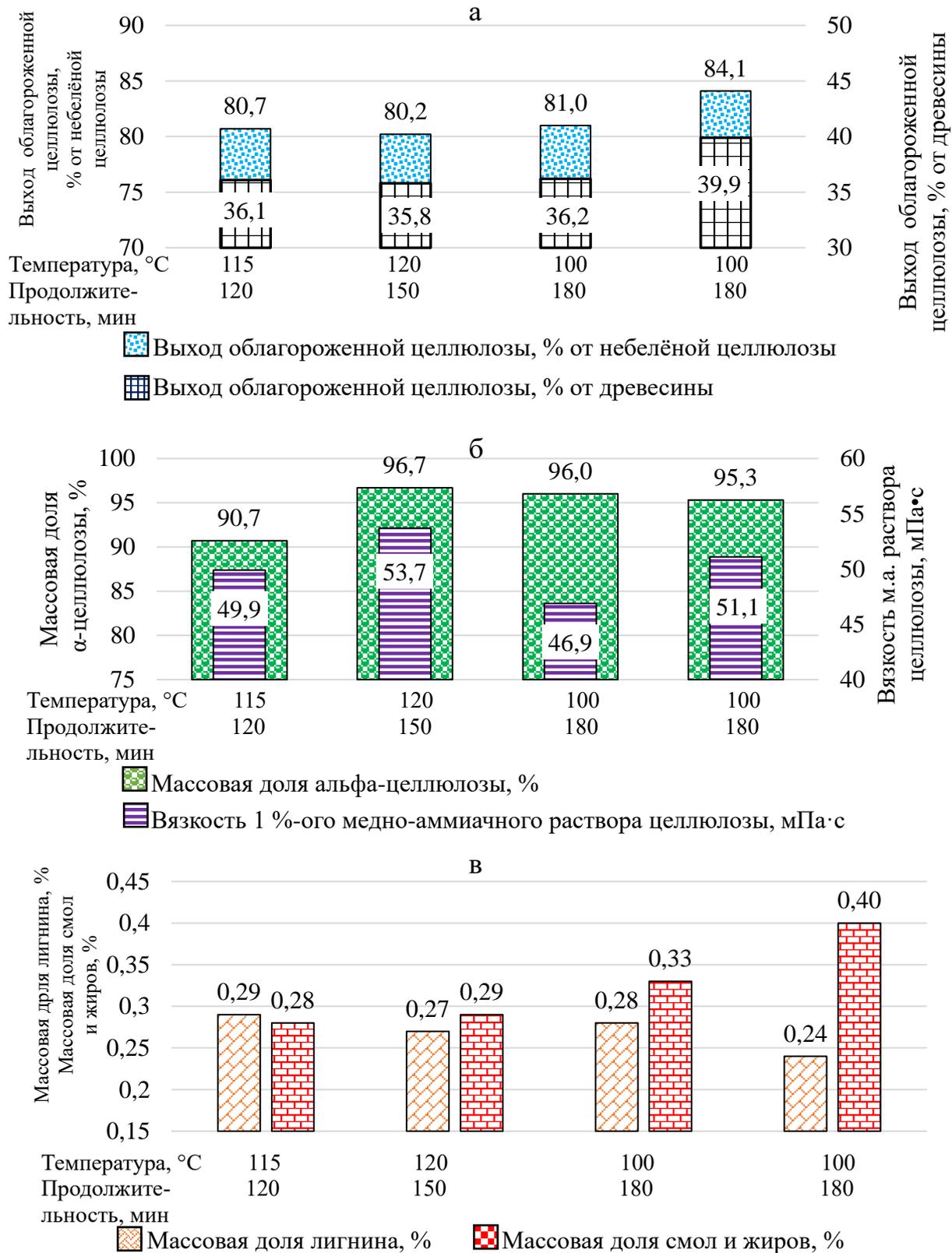
Для большей наглядности результаты представлены в виде графиков на рисунке 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты делигнификации и горячего щелочного облагораживания целлюлозы по схеме Пк-Щ-ГО-К

Показатели целлюлозы	После ступеней Пк-Щ	После ступеней Пк-Щ-ГО-К			
		Номер образца			
		5	6	7	8
Выход облагороженной целлюлозы, %:					
- от исходной небелёной целлюлозы	...	80,7	80,2	81,0	84,1
- от древесины	...	36,1	35,8	36,2	39,9
Вязкость 1 %-ого медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с	45,6	49,9	53,7	46,9	51,1
Массовая доля в целлюлозе, %:					
- альфа-целлюлозы	84,3	90,7	96,7	96,0	95,3
- смол и жиров	1,15	0,28	0,29	0,33	0,40
- лигнина	0,29	0,29	0,27	0,28	0,24
Степень делигнификации, %	-	81,4	82,7	82,1	84,6
Примечание. Облагораживание образцов 5 и 6 проведено в автоклавах под давлением, а образцов 7 и 8 – при атмосферном давлении в фарфоровых стаканах.					

Облагораживание при температуре более 100 °С (под давлением) и расходе щёлочи 15 % от абсолютно сухой целлюлозы (образцы 5 и 6 – таблицы 3.4 и 3.5) приводит к усиленному гидролизу и переходу в раствор значительного количества углеводной части целлюлозы и, как следствие, к более низкому выходу облагороженной целлюлозы.

Облагораживание, в соответствии с назначением процесса, вследствие удаления из целлюлозы гемицеллюлоз, низкомолекулярных фракций целлюлозы, экстрактивных веществ приводит к существенному повышению массовой доли α -целлюлозы, снижению доли ЭВ и к некоторому снижению доли лигнина.



а – выход целлюлозы от небеленой целлюлозы и от древесины; б – вязкость 1 %-ого медно-аммиачного раствора целлюлозы, массовая доля альфа-целлюлозы;

в – массовая доля лигнина, смол и жиров

Рисунок 3.5 – Показатели целлюлозы после отбели по схеме Пк-Щ-ГО в зависимости от условий обработки на ступени ГО

При одинаковом расходе щёлочи облагораживание целлюлозы в более мягких условиях (пониженных температуре и продолжительности обработки, образец 5 в сравнении с образцом 6) приводит к более низким потерям волокна, и, соответственно, к невысокому содержанию в целлюлозе альфа-целлюлозы. Образец 6 при одинаковом расходе щёлочи получен с хорошими показателями вязкости и массовой доли α -целлюлозы, но с низким выходом облагороженной целлюлозы, что является следствием повышенной температуры, большей продолжительности процесса при том же расходе щёлочи. Образец 7, облагороженный с таким же расходом NaOH, но в более мягких условиях (без давления) имеет более высокий выход 81,0 %, однако он также получен при расходе щёлочи 15 %. С целью возможности и целесообразности снижения расхода щёлочи на облагораживание проведён вариант облагораживания с меньшим расходом щёлочи (образец 8, таблица 3.4) при тех же условиях, что и образец 7 (таблица 3.4). Этот вариант облагораживания дал положительные результаты по всем показателям.

В результате ранее проведённых и настоящих исследований получены оптимальные условия обработки целлюлозы на ступенях Пк и ГО (для ступени Пк – таблицы 3.2 и 3.3; для ступени ГО – таблицы 3.4 и 3.5) и приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Оптимальные условия обработки целлюлозы на ступенях Пк, Щ и ГО

Условия обработки	Ступени обработки		
	Пк	Щ	ГО
Расход реагентов, % от абс. сух. целлюлозы:			
- пероксида водорода	3,0		
- серной кислоты	0,30		
- катализатора (молибдата натрия)	0,2		
- гидроксида натрия		1,5	12
Температура, °С	60	60	100
Продолжительность, мин	150	60	180
Концентрация массы, %	10	10	10
pH среды	3,4-3,5	10-11	~ 12
Примечание. Условия щелочной обработки после ступени Пк в схеме Пк-Щ – традиционные			

В таблице 3.7 представлены результаты делигнификации и горячего облагораживания целлюлозы в процессе исследований при оптимальных условиях.

Таблица 3.7 – Характеристика образцов целлюлозы, делигнифицированных и облагороженных при оптимальных условиях обработки по схеме Пк-Щ-ГО-К

Показатели целлюлозы	Значения показателей целлюлозы			Нормы по целлюлозе для нитрования [16]	Нормы для вискозной целлюлозы ГОСТ 5982
	Небелёной	после ступеней Пк-Щ	после ступеней Пк-Щ-ГО-К		
Номер образца		9	10		
Выход целлюлозы, %:					
• от небелёной целлюлозы	–	98,5	83,5	–	–
• от древесины	–	44,0	39,3	–	–
Степень провара (жёсткость), п.ед.	40-45	10	8	–	–
Белизна, %	68,0	68,0	73,9	–	≥ 90,0
Вязкость медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа•с	72-80	45,6	50,8	30-55	24±2,5
Массовая доля в целлюлозе, %:					
- альфа-целлюлозы	80,3-85,0	84,3	94,8	≥ 92,0	≥ 92,0
- смол и жиров	1,37-1,43	1,15	0,33	≤ 0,5	≤ 0,35
- лигнина	1,42-1,50	0,30	0,28	≤ 0,4	–
Степень делигнификации, %	–	78,3	82,1	–	–

Из результатов делигнификации «мягкой» целлюлозы с низкой массовой долей лигнина (1,42-1,50 %) по схеме (Пк-Щ) следует, что процесс протекает при весьма мягких условиях – потери целлюлозы составляют всего 1,5–2,3 %, степень делигнификации ~ 78 %. Это говорит о достаточно высокой селективности принятого пероксидного способа делигнификации целлюлозы.

В процессе горячего щелочного облагораживания потери целлюлозы составили 14,5 % вследствие перехода в раствор низкомолекулярных фракций целлюлозы, гемицеллюлоз, смол и жиров, а также несколько уменьшается массовая доля лигнина в целлюлозе. Однако потери волокна свидетельствуют о довольно мягком воздействии щёлочи на целлюлозу после нетрадиционной пероксидной

делигнификации, так как обычно потери волокна выше и могут составлять 20–25 %.

Исходя из данных таблицы 3.7, по разработанной технологии из «мягкой» целлюлозы за 3 ступени обработки Пк-Щ-ГО-К (образец 10) получена древесная сульфитная растворимая целлюлоза с показателями качества, удовлетворяющими требованиям к целлюлозе для нитрования «Целлюлоза древесная ЦА марки К» [16]. Белизна целлюлозы 73,9 %, однако требования по этому показателю к целлюлозе для нитрования не предъявляются. Как было указано выше, кислотка в конце отбелки обязательна, но в число ступеней отбелки не входит.

В данном случае речь идёт об отбелке и облагораживании «мягкой» целлюлозы с массовой долей лигнина 1,42-1,50.

В итоге, отбелкой «мягкой» сульфитной древесной целлюлозы по короткой схеме Пк-Щ-ГО-К в лабораторных условиях получена целлюлоза для нитрования по ТСF-технологии (без применения хлора и хлорсодержащих реагентов).

Задача раздела работы состояла в выяснении возможности получения из «мягкой» целлюлозы двух видов растворимой целлюлозы – для нитрования и для вискозы.

Из данных таблицы 3.7. следует, что полученный по короткой схеме отбелки и облагораживания образец целлюлозы 10 (сравнение с сульфитной вискозной целлюлозой I сорта по ГОСТ 5982) удовлетворяет требованиям к вискозной целлюлозе по большинству показателей качества, кроме показателей белизны и вязкости. В работе показана возможность получения целлюлозы для вискозы из «мягкой» сульфитной целлюлозы, однако требуются дополнительные исследования по получению вискозной целлюлозы.

3.3.3 Добелка сульфитной делигнифицированной и облагороженной целлюлозы

Одним из важных направлений использования целлюлозы для ХП является производство вискозного волокна, для получения которого требуется специальная растворимая целлюлоза. Но требования к такой целлюлозе по основным показателям – вязкости и массовой доли альфа-целлюлозы – более жёсткие по сравнению с целлюлозой для нитрования. В наших исследованиях целлюлозу для нитрования получили по короткой схеме Пк-Щ-ГО-К.

На базе полученной нами схемы отбелки и облагораживания целлюлозы для нитрования далее поставили задачу исследовать возможность и целесообразность получения вискозной целлюлозы по аналогичной технологии. Однако решение задачи получения вискозной целлюлозы по TCF-технологии без применения озона и кислорода, широко используемых в настоящее время за рубежом, отбелкой с одним окислительным реагентом – пероксидом водорода – практически труднодостижимая.

Предварительный выбор схем и условий отбелки проводили с учётом рационального расхода химикатов и более экономичных условий отбелки целлюлозы. Оценивали результаты проведённых исследований по основным и труднодостижимым показателям – белизне и вязкости целлюлозы.

С этой целью делигнификацию и облагораживание целлюлозы оставили такие же, как и в схеме отбелки целлюлозы для нитрования. В короткую схему отбелки целлюлозы добавили ступень отбелки пероксидом водорода в традиционной (щелочной) среде. И первый вариант схемы отбелки получился следующий Пк-Щ-ГО-П-К.

Провели серию опытов по отбелке вискозной целлюлозы с добелкой пероксидом водорода в одну ступень при традиционных условиях (по TCF-технологии). В этой серии условия отбелки целлюлозы пероксидом водорода приняты традиционные (расход H_2O_2 был 2 % от абс. сух. целлюлозы).

При всех принятых условиях отбелка пероксидом водорода делигнифицированной и облагороженной целлюлозы по схеме Пк-Щ-ГО-П-К дала

положительные результаты. Однако не получен целевой показатель – белизна целлюлозы. Поэтому далее с сохранением ТCF-схемы пероксидную отбелку делигнифицированной и облагороженной целлюлозы провели в две ступени с целью выяснения возможности дальнейшего повышения белизны отбелкой только одним окислительным отбеливающим реагентом при сохранении всех остальных показателей целлюлозы.

Таким образом, схема получилась Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂ (см. рисунок 3.6). Условия отбелки на ступени П₂ такие же, как и на ступени П₁, но расход пероксида водорода несколько ниже (1,0 % от абс. сух. целлюлозы).

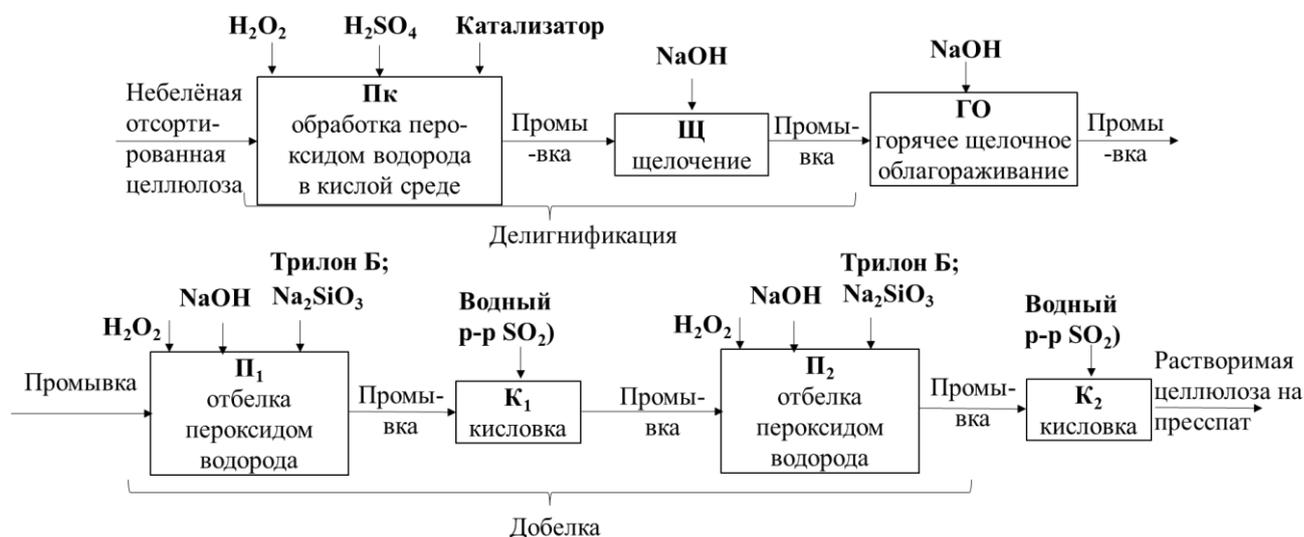


Схема отбелки и облагораживания Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂

Рисунок 3.6 – Принципиальная схема отбелки и облагораживания сульфитной еловой целлюлозы для химической переработки по ТCF-технологии

В схеме между ступенями отбелки пероксидом водорода включена промежуточная ступень кисловки (обработка кислотой) с целью реализации принципа чередования кислых и щелочных ступеней отбелки, который позволяет создать так называемый «насосный» эффект и интенсифицировать процесс отбелки.

Результаты отбелок приведены в таблице 3.8 и более наглядно на рисунке 3.7.

Таблица 3.8 – Результаты отбелок (добелок) пероксидом водорода делигнифицированной и облагороженной древесной сульфитной целлюлозы (схемы отбелок Пк-Щ-ГО —П-К и Пк-Щ-ГО —П₁-К₁-П₂-К₂)

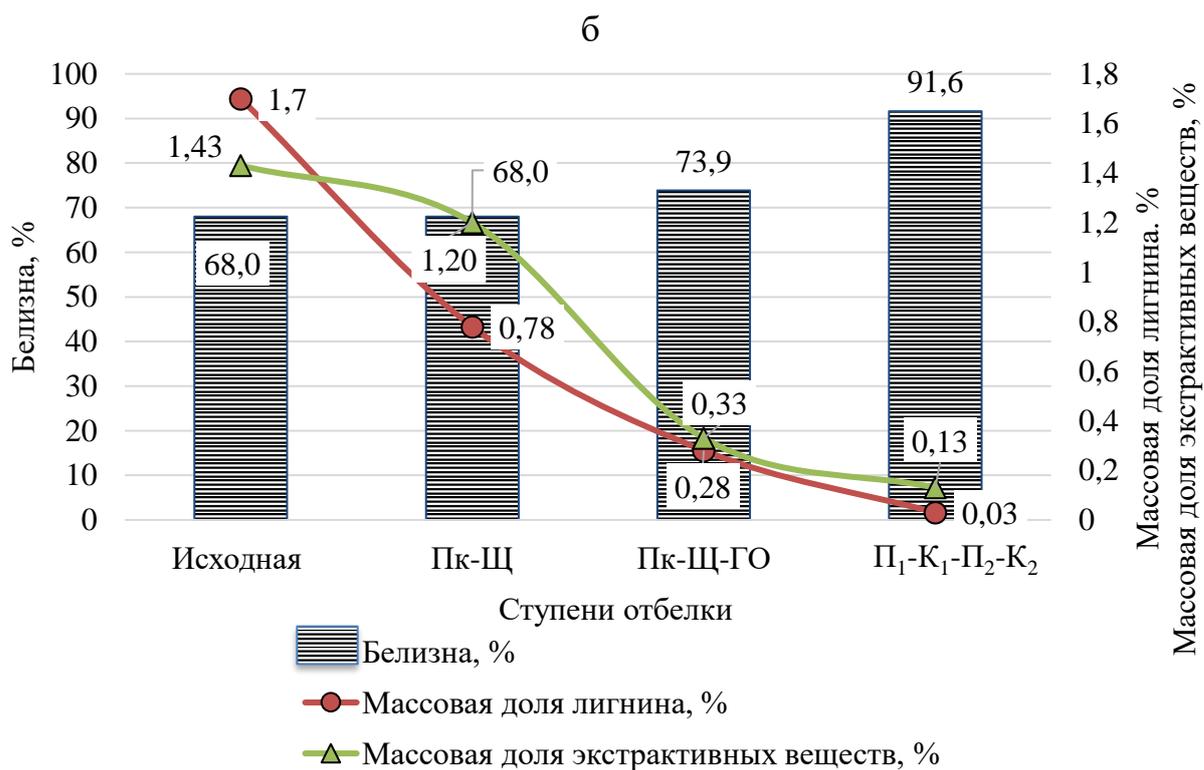
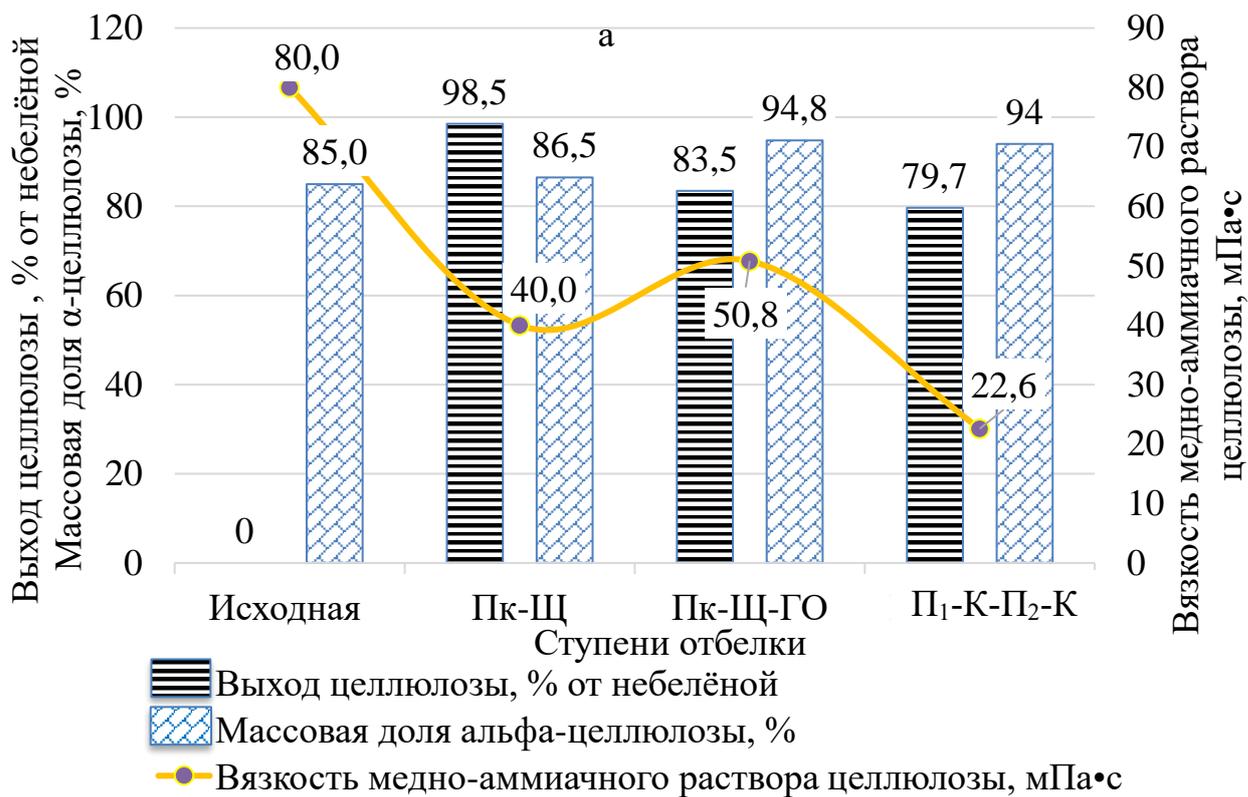
Показатели целлюлозы	После ступеней Пк-Щ-ГО (делигнификация и облагораживание) см. табл. 3.7	Схемы отбелки (добелки) целлюлозы после стадий делигнификации и облагораживания		Нормы ГОСТ 5982-84 «Целлюлоза сульфитная вискозная»	
		—П-К Схема 1	—П ₁ -К-П ₂ -К ₂ Схема 2	1 сорт	2 сорт
		Расход пероксида водорода, % от абс. сух. цел-зы			
		2,0	2,0 + 1,0		
Выход целлюлозы, % от небелёной	83,5	79,7	79,6	–	–
Белизна, %	73,9	88,8	91,6	≥ 90	≥ 90
Вязкость медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа•с	50,8	25,2	22,6	24 ± 2,5	22 ± 2,5
Массовая доля в целлюлозе, %:					
- альфа-целлюлозы	94,8	94,5	94,0	≥ 92,0	≥ 90,0
- лигнина	0,28	0,08	0,03	–	–
- смол и жиров	0,33	0,13	0,13	≤ 0,30	≤ 0,35
Примечание. Расход пероксида водорода, % от абс. сух. целлюлозы: 2,0 – на первой ступени; 1,0 – на второй ступени отбелки (схема 2)					

Отбелка (добелка) в две ступени пероксидом водорода с промежуточной кисловкой позволила достичь целевого показателя белизны для вискозной целлюлозы при сохранении всех остальных показателей качества целлюлозы.

При получении целлюлозы для вискозы лигнин должен быть удалён как можно полнее. По данным таблицы 3.8 и рисунка 3.7, удаление лигнина в процессе отбелки и облагораживания целлюлозы достаточно полное.

В результате отбелки и облагораживания целлюлозы массовая доля α-целлюлозы составила 94,0 %.

Из данных таблицы 3.8 следует, что целлюлоза, отбеленная по TCF-технологии только пероксидом водорода, соответствует по всем показателям требованиям ГОСТ 5982-84 на вискозную целлюлозу 1 сорта.



а – выход целлюлозы, массовая доля α-целлюлозы, вязкость 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы; б – белизна, массовая доля лигнина, смол и жиров

Рисунок 3.7 – Результаты отбелки по схеме Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂:

После необычной делигнификации, облагораживания и пероксидной отбелки получены высокие величины содержания альфа-целлюлозы и низкие доли смол и жиров в целлюлозе. Благоприятные условия отбелки и облагораживания позволили получить целевые показатели вязкости целлюлозы, которые регулировать обычно сложно.

Таким образом, из мягкой сульфитной древесной целлюлозы отбелкой по схеме Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂ с использованием всего одного окислительного отбеливающего реагента – пероксида водорода – по самой экологичной ТСФ-технологии получена целлюлоза, которая по показателям качества полностью отвечает требованиям ГОСТ 5982-84 для вискозной целлюлозы первого сорта.

Однако отбелку «мягкой» целлюлозы с получением вискозной целлюлозы с показателем белизны на нижнем пределе требований в производственных условиях рекомендовать не целесообразно. Причём, в этом случае общий расход пероксида водорода велик и составил 6,0 % от абсолютно сухой целлюлозы.

Итого по одной ТСФ-технологии с использованием в качестве окислительного отбеливающего реагента – пероксида водорода, из «мягкой» сульфитной целлюлозы получены наиболее востребованные продукты химической переработки целлюлозы: по короткой 3-ступенчатой ТСФ-схеме Пк-Щ-ГО-К – целлюлоза для нитрования и по полной 6-ступенчатой ТСФ-схеме Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂ – вискозная целлюлоза.

3.3.4 Отбелка и облагораживание сульфитной среднежесткой целлюлозы с получением растворимой целлюлозы

В промышленных условиях «мягкую» целлюлозу (~ 40-45 п.ед.) получать непросто. Более рациональна варка целлюлозы до степени провара 70-80 п.ед. с получением целлюлозы несколько повышенного выхода, т.е. с меньшими потерями и деструкцией углеводной части древесины. В этой серии опытов была поставлена задача получить также растворимую целлюлозу вискозную и для нитрования.

Для дальнейших исследований сварена среднежесткая целлюлоза со степенью провара 75 п.ед. (целлюлоза № 2; см. раздел 2.6). Целлюлоза получена в

лабораторных условиях из той же щепы, что и целлюлоза № 1 (40-45 п.ед.). Режим варки аналогичен режиму, по которому получали целлюлозу № 1, но с небольшими изменениями.

Как и в разделе 3.2, состав варочной кислоты и продолжительность варки приняты с целью получения целлюлозы средней степени провара с невысоким содержанием лигнина при максимально возможном сохранении углеводной части древесины.

Результаты варок представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты сульфитных варок еловой щепы и характеристика полученной целлюлозы

Результаты варок	Величины показателей
Выход целлюлозы, % от древесины:	
• общий;	49,7
• сучков и непровара;	1,5
• целлюлозы.	48,2
Отделение мелкого волокна, %	~1,0
Показатели целлюлозы:	
степень провара (жесткость), п.ед.	75
вязкость 1,0 %-го медно-аммиачного раствора, мПа•с	115
белизна, %	60,8
массовая доля в целлюлозе, %:	
• лигнина	2,3
• смол и жиров	1,55
• альфа-целлюлозы	82,4
Примечание. Целлюлоза получена смешением образцов целлюлозы нескольких варок	

Получена целлюлоза средней степени провара с невысокой массовой долей лигнина (2,3 %), как это принято при получении целлюлозы для ХП. По нашим предварительным анализам эта целлюлоза оказалась более равномерно проваренной, в связи с чем от этой целлюлозы отделили всего ~1,0 % мелкого волокна, т.е. выход небелёной целлюлозы с учётом отделения мелкого волокна составил 47,2 %, что свидетельствует о довольно мягких условиях варки и незначительной деструкции волокна.

Стадию делигнификации приняли такую же, как и при отбелке «мягкой» целлюлозы, т.е. Пк–Щ, но с повышенными расходами реагентов в соответствии с жёсткостью целлюлозы. Условия делигнификации такие же как при отбелке «мягкой» целлюлозы (таблица 3.6). Поскольку жёсткость целлюлозы несколько выше, чем в предыдущей серии опытов (таблица 3.1) в схему отбелки после Пк–Щ включили ступень отбелки диоксидом хлора. Диоксид хлора является универсальным, селективным и мягко воздействующим реагентом для делигнификации и отбелки целлюлозы [84]. С целью упрощения технологии и исключения из системы целлюлозно-бумажного предприятия цеха получения диоксида хлора (взрыво- и пожароопасного), в нашей работе вместо диоксида хлора использовали хлорит натрия, весьма удобный в использовании, легкотранспортабельный реагент, отбеливающий агент которого также диоксид хлора. Хлорит натрия обладает устойчивостью, достаточной для транспортировки в виде кристаллизованного порошка, а его растворы весьма стабильны даже на свету. Как показали наши предыдущие исследования, результаты делигнификации и отбелки хлоритом натрия и диоксидом хлора аналогичны [79]. Таким образом, схема делигнификации среднежёсткой целлюлозы имеет следующий вид Пк–Щ–Хт, где Хт – хлорит натрия.

Как говорилось ранее, при получении целлюлозы для ХП в схему отбелки включается горячее щелочное облагораживание после делигнифицирующей стадии отбелки. Таким образом, принятая на основании вышеизложенного схема отбелки и облагораживания целлюлозы для нитрования имеет вид Пк–Щ–Хт–ГО–К (ЕСФ-схема).

В схеме реализован принцип чередования кислых и щелочных ступеней, который позволяет создать так называемый «насосный эффект» и интенсифицировать процесс отбелки благодаря набуханию волокна в щелочной среде и контракции – в кислой [85].

Отбелкой по такой 4-ступенчатой схеме удалось получить целлюлозу, по показателям качества соответствующую требованиям к древесной сульфитной целлюлозе для нитрования ЦА марки К (таблица 3.10).

Стояла также задача получить вязкую целлюлозу из среднежесткой целлюлозы. Полученная по схеме Пк-Щ-Хт-ГО-К целлюлоза удовлетворяет требованиям к целлюлозе для нитрования, но для вязкой целлюлозы не подходят показатели вязкости и белизны.

При получении вязкой целлюлозы показатель вязкости является наиболее труднодостижимым и труднорегулируемым, т.к. по ГОСТ 5982-84 интервал варьирования показателя вязкости целлюлозы весьма узкий (например, для I сорта требования к вязкости $24 \pm 2,5$ мПа•с).

Традиционно при отбелке растворимой целлюлозы для регулирования показателя вязкости в схему отбелки включают гипохлорит натрия, с помощью которого легко регулируется вязкость путём изменения условий отбелки (расхода реагента, температуры и продолжительности процесса, а также рН среды). С учётом изложенного в схеме отбелки для регулирования вязкости целлюлозы использована ступень отбелки гипохлоритом натрия после горячего облагораживания, т.е. в качестве заключительной ступени отбелки. Таким образом, принятая на основании вышеизложенного окончательная схема отбелки и облагораживания вязкой целлюлозы получила вид Пк-Щ-Хт-ГО-Г-К, представленный на рисунке 3.8.



Рисунок 3.8 – Схема отбелки и облагораживания сульфитной еловой целлюлозы с получением вязкой целлюлозы

Характеристика процессов и результаты отбелки и облагораживания целлюлозы вязкой и для нитрования приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Изменение физико-химических показателей целлюлозы в процессе отбелики и облагораживания целлюлозы для нитрования по схеме Пк-Щ-Хт-ГО-К и вискозной целлюлозы по схеме Пк-Щ-Хт-ГО-Г-К

Показатели целлюлозы	Небеленая целлюлоза	Значения показателей после ступеней отбелики				Нормы к ц-зе для нитрования	Нормы ГОСТ 5982-84 (I сорт) для вискозной ц-зы
		Пк-Щ	Хт	ГО	Г-К		
Степень провара (жесткость), п. ед.	75	37	17	11	3	-	-
Вязкость 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с	115	58	38	51	22,1	30-55	24,0±2,5
Массовая доля в целлюлозе, %:							
– альфа-целлюлозы	82,4	85,8	86,1	94,7	92,7	≥92,0	≥ 92,0
– смол и жиров	1,55	1,13	1,02	0,28	0,22	≤ 0,6	≤ 0,3
– лигнина	2,3	1,1	0,5	0,2	0,1	≤ 0,4	-
Белизна, %	60,8	68,2	84,5	87,0	90,8	-	≥ 90,0

Схема отбелики целлюлозы для нитрования
 Схема отбелики вискозной целлюлозы

Примечание. Условия отбелики целлюлозы: на ступени Хт – расход NaClO_2 – 2,0 % (в ед. ClO_2); HCl – 0,6 %; температура процесса – 70 °С; продолжительность – 120 мин; на ступени Г, соответственно, расход NaClO – 2,9 % (в ед. активного хлора), NaOH – 0,5 %; t – 38 °С; τ – 160 мин

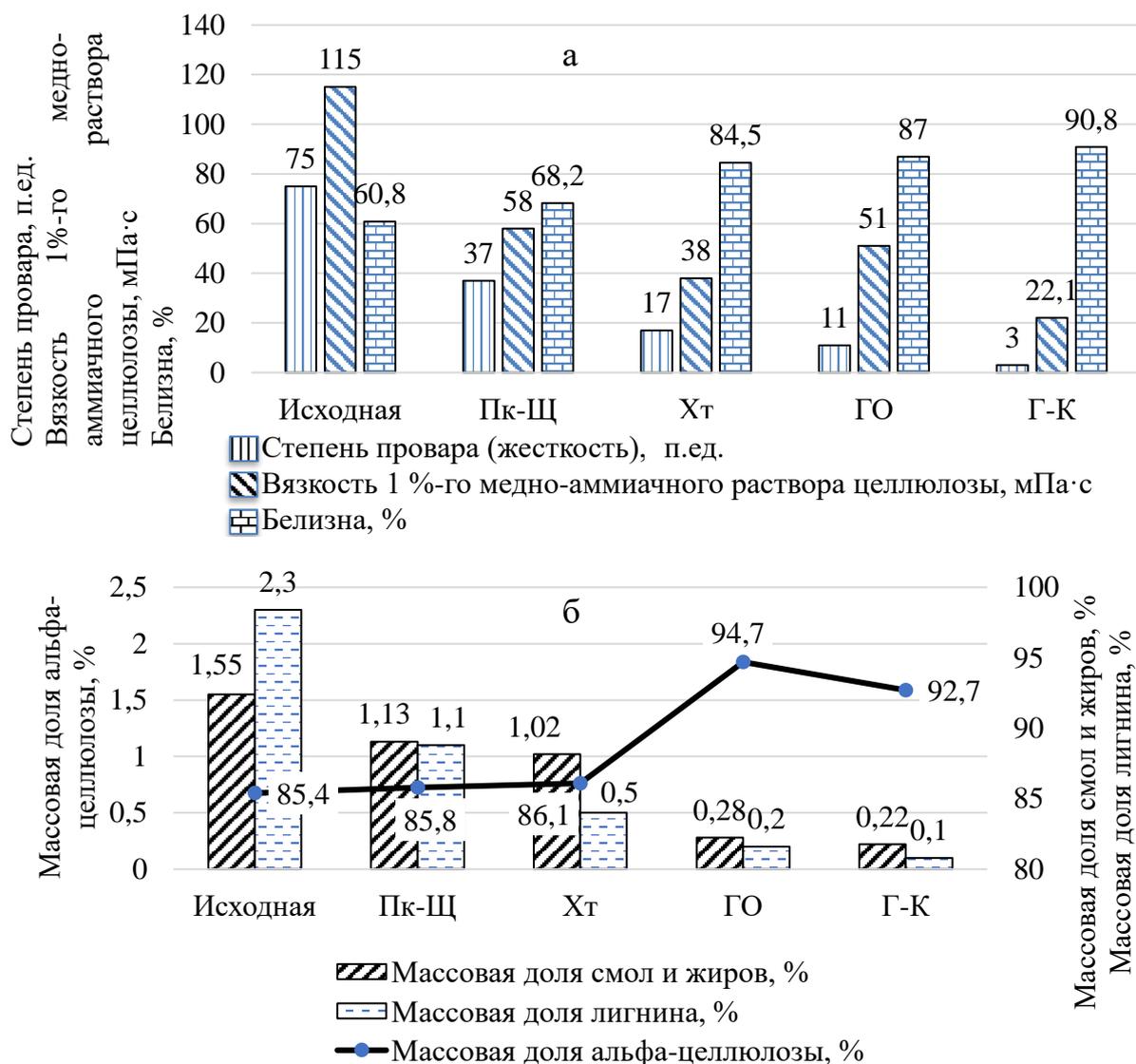
Для большей наглядности на рисунке 3.9 представлены графики.

Введение в схему отбелики хлорита натрия (NaClO_2) и гипохлорита натрия (NaClO) при принятых нами условиях позволило решить поставленную задачу – из среднежесткой целлюлозы (степень провара 75 п.ед.) получить и вискозную целлюлозу.

В результате серии отбелок получена растворимая целлюлоза для ХП с показателями качества, полностью соответствующими нормам ГОСТ 5982-84 «Целлюлоза сульфитная вискозная» для I сорта.

Таким образом, из сульфитной древесной целлюлозы средней степени провара (75 п.ед.) с применением трёх окислительных делигнифицирующих и

отбеливающих реагентов (пероксида водорода, хлорита натрия и гипохлорита натрия) отбелкой в 5 ступеней получена вискозная целлюлоза, полностью соответствующая нормам ГОСТ 5982-84 «Целлюлоза сульфитная вискозная I-го сорта» по разработанной схеме Пк-Щ-Хт-ГО-Г-К новой технологии (без элементного хлора).



а – степень провара, вязкость 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, белизна; б – массовая доля α -целлюлозы, смол и жиров, лигнина

Рисунок 3.9 – Изменение показателей качества целлюлозы в процессе отбелки и облагораживания по схеме Пк-Щ-Хт-ГО-Г-К

Выводы по разделу 3.3.

По бесхлорной технологии (без использования элементного хлора) с применением во всех схемах отбелки нетрадиционного уникального способа делигнификации целлюлозы (Пк-Щ) из небелёной сульфитной древесной целлюлозы получены наиболее востребованные виды целлюлозы для химической переработки:

а) целлюлоза для нитрования:

1) из «мягкой» целлюлозы (жесткостью 40-45 п.ед.) – по короткой трёхступенчатой TCF-схеме Пк-Щ-ГО-К;

2) из среднежесткой целлюлозы (жесткостью 75 п.ед.) – по четырёхступенчатой ECF-схеме Пк-Щ-Хт-ГО-К;

б) вискозная целлюлоза

1) из «мягкой» целлюлозы – по полной шестиступенчатой TCF-схеме Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂;

2) из среднежесткой целлюлозы – по пятиступенчатой схеме Пк-Щ-Хт-ГО-Г-К.

Полученные образцы целлюлозы по всем показателям качества соответствуют требованиям норм к целевым видам растворимой целлюлозы.

3.4 Разработка технологии получения растворимой целлюлозы из «жесткой» целлюлозы с высокой массовой долей лигнина, традиционно используемой в производстве бумаги

3.4.1 Делигнификация сульфитной целлюлозы с высокой массовой долей лигнина в технологии отбели с получением целлюлозы для химической переработки

Задача исследований – разработка технологии получения белой облагороженной древесной растворимой целлюлозы (для нитрования и вискозы) из промышленной «жесткой» сульфитной целлюлозы повышенного выхода.

«Жесткая» целлюлоза – это техническая целлюлоза с высокой массовой долей лигнина и степенью провара более 90 п.ед. Такая целлюлоза на практике используется для получения бумаги, но для получения растворимой целлюлозы в мировой практике не применяется.

К целлюлозе для ХП, как было отмечено ранее, предъявляются требования по большому набору качественных показателей специфических свойств, которые достигаются обычно на стадиях отбели и облагораживания целлюлозы [25].

В работе предусмотрено снижение нагрузки на окружающую среду путём применения ЕСФ-технологии и, соответственно, снижения расхода хлорсодержащих реагентов и других реагентов на отбелку целлюлозы.

Традиционно целлюлозу для химической переработки получают хлопковую и древесную из «мягкой» небелёной целлюлозы с невысокой массовой долей лигнина (остаточного после варки древесины) (~ 1,4÷1,7 %). Наилучшим сырьём для получения растворимой целлюлозы с высокими показателями качества является хлопок. В настоящее время хлопок – сырьё импортное, высокой стоимости, не всегда хорошего качества и труднодоступное [32].

Производство древесной целлюлозы для ХП широко развито в США, Европе и других странах, а ранее и в России. В настоящее время Россия покупает древесную целлюлозу для ХП за рубежом – результат распада СССР. Естественно,

возобновление производства растворимой целлюлозы в нашей стране, богатой постоянно возобновляемыми лесными ресурсами, более чем актуально [31].

В последние годы наблюдается тенденция к получению на целлюлозных заводах из экономических соображений весьма «жесткой» целлюлозы с высокой массовой долей лигнина, остаточного после варки древесины. Поэтому представляет интерес возможность организации производства растворимой целлюлозы из древесной целлюлозы повышенного выхода с более высокой массовой долей остаточного лигнина, которая вырабатывается в стране на всех целлюлозных заводах и предназначена для производства бумаги.

Использование такой «жесткой» целлюлозы для получения растворимой целлюлозы будет способствовать повышению выхода целлюлозы как после варки, так и после отбели и облагораживания с получением растворимой целлюлозы, соответственно, также повышенного выхода. Это позволит облегчить обеспечение производства растворимой целлюлозы сырьём – древесной целлюлозой.

При отбелике «жесткой» сульфитной целлюлозы по ECF-технологии делигнификация может быть кислородно-щелочной, а добелика – с использованием диоксида хлора. Однако КЩО, как указано ранее, имеет свои недостатки – низкая селективность процесса, проведение процесса под давлением, а также токсичные газовые выбросы [67].

Альтернативой КЩО представляется замена её пероксидом водорода в условиях, в которых он проявляет делигнифицирующие свойства – в сильнощелочной и в кислой средах. Используя вариант делигнификации в щелочной среде, можно отбелить только сульфитную целлюлозу средней жесткости.

В нашем случае предлагается нетрадиционный вариант делигнификации «жесткой» целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде. В разработанном способе кислотность среды регулируется серной кислотой, в качестве катализатора использовался молибдат натрия. Оба реагента являются катализаторами процесса.

Поэтому проявляется синергический эффект «серная кислота – молибдат натрия» [36, 79, 86].

Для делигнификации целлюлозы с высокой массовой долей лигнина в нашей технологии отбели принята пероксидно-щелочная обработка, состоящая из двух стадий: пероксидом водорода в кислой среде с обязательной последующей щелочной обработкой (Пк-Щ). Процесс экологичный и весьма селективный – деструкция целлюлозы незначительна [86].

Результаты отбели древесной целлюлозы с использованием этого метода делигнификации приведены в подразделах 3.3.1. и 3.3.4, однако в этих случаях для отбели была использована целлюлоза с невысокой массовой долей лигнина.

В новой технологии отбели и облагораживанию подвергается целлюлоза с достаточно высокой долей лигнина (~ 6 %). Поэтому в схеме отбели потребуются использование диоксида хлора (ClO_2) – уникального и самого эффективного реагента как для делигнификации, так и для отбели целлюлозы. Диоксид хлора обладает хорошей избирательной способностью и высоким окислительным потенциалом, поэтому широко используется за рубежом. Однако вследствие ряда недостатков в получении и использовании диоксида хлора в данном случае заменили его хлоритом натрия, у которого отбеливающим агентом также является ClO_2 [30, 86, 87] (см. подраздел 3.3.4.).

Исходя из вышеизложенного, в исследованиях при отбели в качестве основных делигнифицирующих и отбеливающих реагентов использованы пероксид водорода и хлорит натрия, т. е. вариант не традиционный и не используемый в настоящее время в промышленности [88].

Как указано ранее, при получении целлюлозы для ХП в схему отбели сульфитной целлюлозы после делигнифицирующих ступеней включается ступень горячего облагораживания, которая проводится обработкой щёлочью.

На данном этапе исследований в качестве сырья принята промышленная целлюлоза Соликамского ЦБК повышенного выхода с высокой массовой долей лигнина (бисульфитная целлюлоза).

Характеристика образца промышленной целлюлозы, использованной в исследованиях, приведена в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Характеристика образца исходной небелёной бисульфитной еловой целлюлозы.

Показатели целлюлозы	Значения показателей
Степень провара (жёсткость), п.ед.	130
Степень делигнификации, ед. Каппа	40,3
Массовая доля в целлюлозе:	
- лигнина, %	6,1
- смол и жиров, %	1,3
Белизна, %	60,6
Показатели механической прочности (60 °ШР; 75 г/м ²):	
• разрывная длина, м	9790
• сопротивление продавливанию, кПа;	420
• прочность на излом при многократных перегибах, ч.д.п.	810

Из таблицы 3.11 следует, что образец исходной целлюлозы отличается высокими жёсткостью и содержанием остаточного лигнина. Массовая доля экстрактивных веществ и белизна образца обычная для бисульфитной целлюлозы повышенного выхода.

Механические свойства использованного образца бисульфитной целлюлозы характеризуются высокими показателями разрывной длины и сопротивления продавливанию, однако сопротивление излому при многократных перегибах ниже требований ГОСТ 6501 (на небелёную сульфитную целлюлозу) вследствие повышенной доли лигнина.

Предварительно были проведены делигнифицирующие обработки бисульфитной целлюлозы с целью уточнения определения расхода катализаторов при отбелке «жёсткой» целлюлозы (таблица 3.12). В качестве катализатора, как и в подразделах 3.3.1 и 3.3.4, использован молибдат натрия совместно с серной кислотой. Ранее был выявлен синергический эффект такой каталитической системы при делигнификации сульфатной целлюлозы [36, 81]. Кроме того, известен стабилизирующий эффект воздействия серной кислоты на раствор

пероксида водорода, предотвращающий его разложение [36, 81] и следовательно, снижающий расход пероксида водорода на делигнификацию целлюлозы.

В таблице 3.12 приведены результаты предварительных исследований по делигнификации целлюлозы с различным расходом катализатора и серной кислоты при постоянных других условиях обработки целлюлозы – расхода H_2O_2 , температуры и продолжительности процесса, расхода NaOH на последующую после ступени Пк щелочную обработку.

Таблица 3.12 – Результаты предварительных опытов по определению ориентировочного расхода катализаторов на делигнифицирующую обработку бисульфитной целлюлозы (схема Пк-Щ)

Номер опыта	Образцы целлюлозы	Расходы реагентов (катализаторов), % от абс. сух. целлюлозы		рН среды	Результаты процесса делигнификации		
		Na_2MoO_4	H_2SO_4		Степень провара (жёсткость), п.ед.	Степень делигнификации, %	Выход целлюлозы, %
1	Исходная	–	–	–	130	–	–
2	После обработки по схеме Пк-Щ	0,5	1,0	2,3	92	39	94,7
3		0,5	1,5	1,9	91	40	94,0
4		1,0	1,0	1,0	90	41	93,2
5		1,0	1,5	2,1	88	43	92,8
6		1,5	1,0	1,6	84	46	92,1
7		1,5	1,5	1,4	84	46	92,1

Примечания. Расход H_2O_2 во всех опытах 5 % от абс. сухой целлюлозы, NaOH – 2 %; температура процесса 90 °С, продолжительность обработки 120 мин.

Из данных таблицы 3.12 следует, что при принятых условиях делигнификации бисульфитной целлюлозы процент делигнификации составляет 39-46 %. Повышение расхода обоих катализаторов (Na_2MoO_4 и H_2SO_4) способствует повышению процента делигнификации. Лучшие результаты из принятых нами условий дали расходы Na_2MoO_4 – 1,5 % и H_2SO_4 1,0-1,5 %. Однако разница в результатах обработки при разных расходах катализаторов невелика и в дальнейших исследованиях может быть принят любой вариант расхода катализаторов из использованных нами в данной серии опытов (таблица 3.12). К

тому же повышение процента делигнификации соответственно сопровождается заметным снижением выхода целлюлозы. Далее из экономических соображений расход катализаторов принят: Na_2MoO_4 – 0,5 % и H_2SO_4 – 1,0 % от абсолютно сухой целлюлозы.

Результат делигнификации целлюлозы при расходе H_2O_2 – 5 % (от абсолютно сухой целлюлозы) невысокий, что объясняется использованием для отбелки целлюлозы повышенного выхода весьма высокой жёсткости (130 п.ед.), предназначенной для производства бумаги.

Далее изучили условия каталитической пероксидной делигнификации в кислой среде (с последующей щелочной обработкой) бисульфитной целлюлозы.

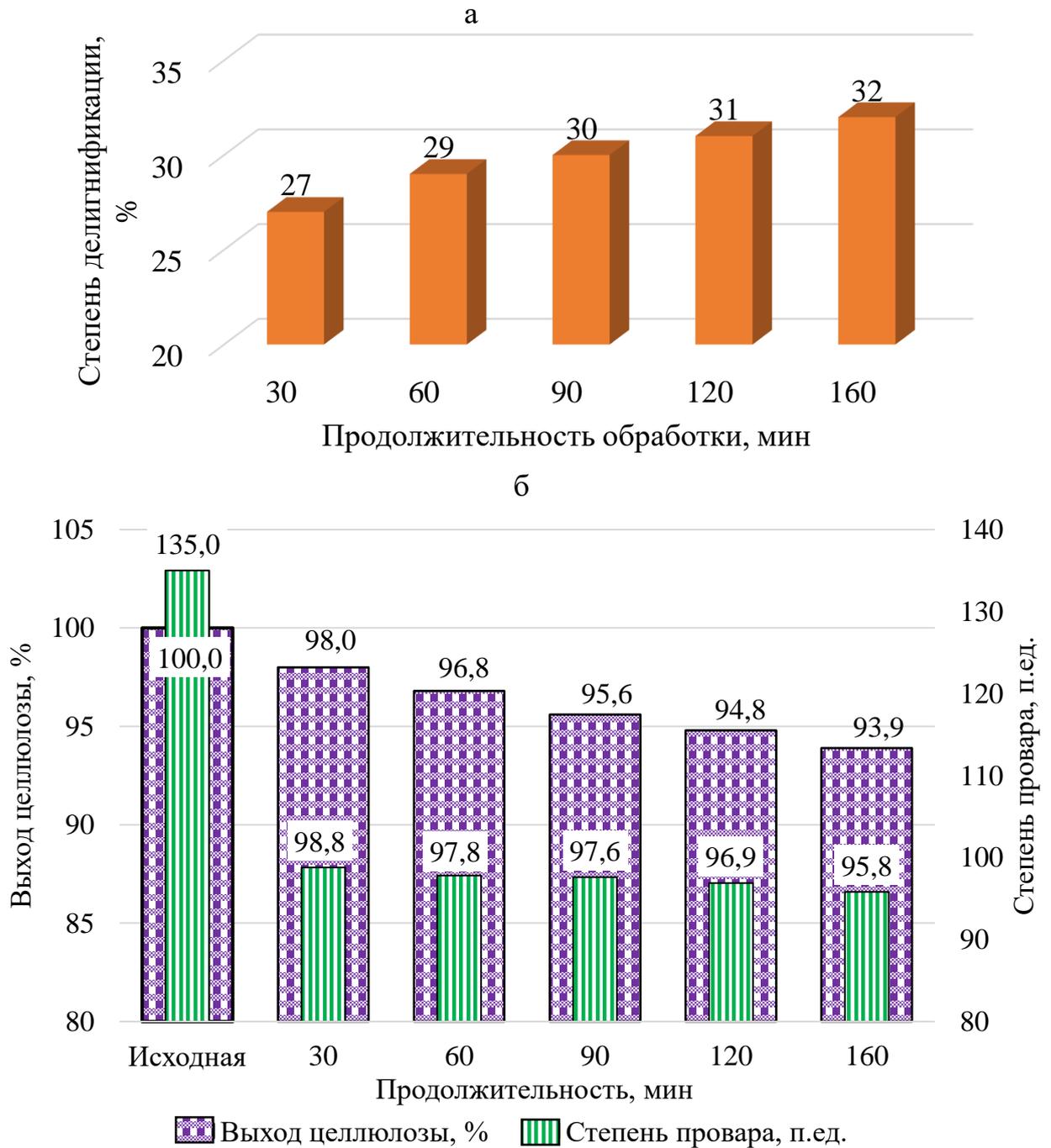
Сперва изучена динамика изменений показателей процесса и целлюлозы в процессе обработки по схеме Пк-Щ. Задача этого этапа состояла в выяснении доли вклада в процесс делигнификации на ступени Пк-Щ процессов обработки пероксидом водорода в кислой среде и последующей щелочной обработки.

В таблице 3.13 приведены результаты предварительных исследований делигнификации по схеме Пк-Щ.

Таблица 3.13 – Результаты предварительной делигнификации бисульфитной целлюлозы по схеме Пк-Щ

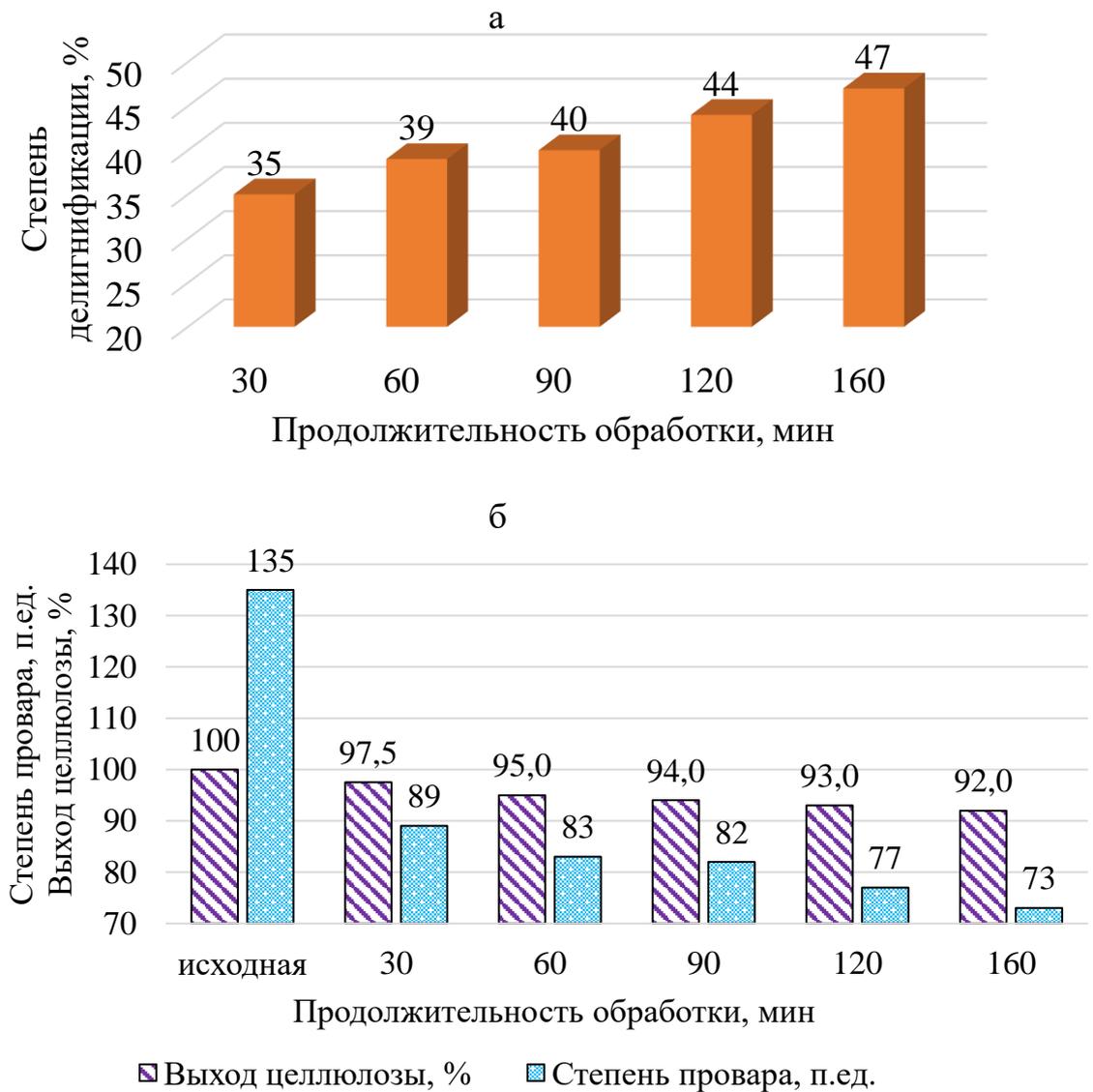
Ступени делигнификации	Продолжительность, мин	Степень делигнификации, %	Степень провара (жёсткость), п.ед.	Выход целлюлозы, %
Исходная	–	–	135,0	–
Пк	30	27	98,8	98,0
	60	29	97,8	96,8
	90	30	97,6	95,6
	120	31	96,9	94,8
	160	32	95,8	93,9
Пк-Щ	30	35	89,0	97,5
	60	39	83,0	95,0
	90	40	82,0	94,0
	120	44	77,0	93,0
	160	47	73,0	92,0
Примечание. Температура процесса: на ступени Пк – 65 °С, на ступени Щ – 60 °С				

На рисунках 3.10 и 3.11 представлена динамика изменения степени делигнификации, жёсткости и выхода целлюлозы в процессе обработки пероксидом водорода в кислой среде на ступени Пк и после щелочной обработки (Щ) бисульфитной «жёсткой» целлюлозы.



а – степень делигнификации (%); б – степень провара (п.ед.) и выход бисульфитной целлюлозы (%)

Рисунок 3.10 – Графики изменения показателей в процессе делигнификации на ступени Пк



а – степень делигнификации (%); б – степень провара (п.ед.) и выход бисульфитной целлюлозы (%)

Рисунок 3.11 – Графики изменения показателей в процессе делигнификации на ступени Пк-Щ

На ступени Пк бисульфитная «жесткая» целлюлоза делигнифицируется слабо (в нашем случае ~ 32 %), но при отбелке такой целлюлозы значительный вклад в делигнификацию вносит ступень щелочной обработки после ступени Пк, которая позволяет достичь степень делигнификации ~ 47 % (таблица 3.13). На ступени Пк продукты окисления растворяются не полностью. Около ~ 15 % окисленного на ступени Пк лигнина растворяется при последующей щелочной обработке. Вследствие этого щелочная обработка обязательна после пероксидной

делигнификации в кислой среде. При этом ступень щелочения выполняет ещё одну важную функцию – на щелочной ступени обработки происходит набухание волокон и облегчается процесс диффузии химикатов внутрь волокна т.е. повышается эффективность стадии щелочения и последующей ступени обработки.

Предварительные исследования делигнификации бисульфитной «жесткой» целлюлозы по схеме Пк-Щ показывают, что такой обработкой при принятых нами условиях можно достичь степени делигнификации около 50 %, из которых 32 % приходится на ступень Пк, а 15 % – на ступень щелочения после Пк.

3.4.2 Отбелка (добелка) делигнифицированной «жесткой» целлюлозы

Общая схема отбелки целлюлозы с применением различных реагентов на каждой ступени состоит из двух важных стадий: делигнификация – удаление лигнина, остаточного после варки древесины; отбелка (добелка) – продолжение делигнификации и отбелка целлюлозы.

Стадию делигнификации приняли такую же, как и для отбелки «мягкой» целлюлозы, т.е. Пк-Щ. В связи с повышением жесткости целлюлозы в схему отбелки включили вторую ступень пероксидной делигнификации (Пк₂), в которой обязательное после ступени Пк щелочение совместили со ступенью горячего щелочного облагораживания и получили схему Пк₁-Щ-Пк₂-ГО. Проверка этой схемы при делигнификации и облагораживании древесной целлюлозы дала положительные результаты и потому с использованием такого варианта делигнификации далее была принята попытка получить из «жесткой» целлюлозы растворимую целлюлозу по ТCF-технологии.

При исследовании отбелки «жесткой» целлюлозы для нитрования вследствие высокого содержания лигнина в небелёной целлюлозе приняли два варианта отбелки (добелки) целлюлозы:

- первый вариант – к исходной схеме добавили третью ступень пероксидной делигнификации и отбелки с последующей щелочной обработкой (Пк₃-Щ₂), т.е. получили схему Пк₁-Щ₁-Пк₂-ГО-Пк₃-Щ₂-К (схема ТCF-1);

- второй вариант – добавили к исходной схеме ступень пероксидной отбелки в традиционной (щелочной) среде (П) – схема приняла вид Пк₁–Щ–Пк₂–ГО–П–К (схема TCF-2).

В таблице 3.14 приведены условия отбелки и облагораживания для схем по TCF-технологии. Все условия приняты в соответствии с результатами предыдущих отбелок целлюлозы для ХП.

Таблица 3.14 – Общие условия отбелки целлюлозы с высокой массовой долей лигнина для схем по TCF-технологии

Реагенты, применяемые для отбелки целлюлозы	Ступени отбелки целлюлозы					
	Пк ₁	Щ	Пк ₂	ГО	П	К
	Расходы реагентов, % от абс. сух. цел-зы:					
Пероксид водорода	5,0		4,0		1,5	
Серная кислота	1,0		1,0			
Молибдат натрия	0,5		0,5			
Гидроксида натрия		2,0		13,0	1,0	
Соляная кислота						1,0
Силикат натрия					3,0	
Трилон Б					0,5	
Условия обработки целлюлозы по ступеням отбелки						
Температура, °С	75	60	70	100	60	15-20
Продолжительность, мин	130	60	120	150	120	40
Концентрация массы, %	10	10	10	10	10	5
рН отбельной ванны	3,5-4,5	~10	3,5-4,5	11-12	10,0-10,5	5,0-5,5
Примечание. Характеристика небелёной целлюлозы: степень провара – 130 п.ед.; массовая доля лигнина – 6,1 %						

В таблице 3.15 приведены результаты отбелок по предлагаемым TCF-схемам при условиях, указанных в таблице 3.15.

Условия на ступени Пк₃ приняты такие же, как на Пк₁ и Пк₂, но с меньшим расходом реагентов.

Таблица 3.15 – Схемы и результаты отбелки и облагораживания сульфитной «жесткой» целлюлозы для химической переработки (технология TCF)

Ступени отбелки	Выход целлюлозы, % от исходной	Степень делигнификации, %	Показатели целлюлозы				
			Степень провара (жесткость), п.ед.	Массовая доля в целлюлозе, %:			Динамическая вязкость, мПа·с
				лигнина	альфа-целлюлозы	смоли и жиров	
Исходная цел-за:		–	130	6,1	–	1,3	–
Схема TCF-1 Пк ₁ – Щ ₁ – Пк ₂ – ГО – Пк ₃ – Щ ₂ – К							
Пк ₁ –Щ ₁	95,0	46,7	94	3,20	–	–	–
Пк ₂ –ГО	75,1	78,3	50	1,30	92,1	0,18	38,6
Пк ₃ –Щ ₂ –К	73,3	83,3	34	1,00	91,8	0,16	23,3
Схема TCF-2 Пк ₁ – Щ – Пк ₂ – ГО – П – К							
Пк ₁ –Щ ₁	95,0	46,7	93	3,25	–	–	–
Пк ₂ –ГО	92,3	80,0	47	1,28	92,3	0,18	38,0
П–К	74,4	81,7	34	1,05	92,0	0,08	33,3
Нормы для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П				≤ 0,4	≥ 92,0	≤ 0,6	30-55
Примечание. Степень провара небелёной целлюлозы – 130 п.ед.							

Отбелкой по схеме TCF-1 не получили целлюлозу, которая по показателям качества соответствовала бы целевой целлюлозе для нитрования. По схеме TCF-2 получена целлюлоза, по всем показателям качества соответствующая целевой целлюлозе, кроме массовой доли лигнина – одного из важнейших показателей целлюлозы для ХП (исходная целлюлоза очень «жесткая» – 130 п.ед.). К тому же обе схемы отбелки TCF-1 и TCF-2 связаны с весьма высоким расходом пероксида водорода и вряд ли экономически целесообразны. Поэтому с целью повышения степени делигнификации перешли к схемам отбелки целлюлозы по ECF-технологии с включением в схему отбелки диоксида хлора.

В схеме TCF-2 дообелку пероксидом водорода заменили на отбелку диоксидом хлора и получили схему ECF-1: Пк₁–Щ–Пк₂–ГО–Д–К. Диоксид хлора – универсальный, эффективный делигнифицирующий и отбеливающий реагент, практически не разрушающий целлюлозу. Однако в виду ряда недостатков

получения и использования диоксида хлора его заменили хлоритом натрия, отбеливающим агентом которого также является диоксид хлора. И схема ЕСF-1 приняла вид: Пк₁-Щ-Пк₂-ГО-ХТ-К. Результаты отбелки по этой схеме приведены в таблице 3.17. И в этом случае не достигнута необходимая степень делигнификации. С целью усиления эффекта делигнификации целлюлозы вторую ступень пероксидной делигнификации заменили на делигнификацию и отбелку хлоритом натрия, и схема стала Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К (схема ЕСF-2), которая включала две ступени отбелки хлоритом натрия.

Условия ступеней отбелки представлены в таблице 3.16. Условия отбелки на всех ступенях обработки получены нами ранее и приняты такие же, как и для отбелки целлюлозы средней жёсткости (раздел 3.3.4) с изменениями расходов химикатов в соответствии с величиной жёсткости целлюлозы.

Таблица 3.16 – Общие условия отбелки целлюлозы с высокой массовой долей лигнина для схем по ЕСF-технологии

Реагенты, применяемые для отбелки целлюлозы	Ступени обработки						
	Пк ₁	Щ	Пк ₂	ХТ ₁	ГО	ХТ ₂	К
	Расходы реагентов % от абс. сух. цел-зы:						
Пероксид водорода	5,0		4,0				
Серная кислота	1,0		1,0				
Молибдат натрия	0,5		0,5				
Гидроксид натрия		2,0			13,0		
Хлорит натрия							
- ед. активного хлора				4,6		2,6	
- ед. ClO ₂				2,0		1,0	
Соляная кислота				0,6		0,6	1,0
Условия обработки целлюлозы по ступеням отбелки							
Температура, °С	75	60	70	70	100	70	15-20
Продолжительность, мин	130	60	120	120	150	140	40
Концентрация массы, %	10	10	10	10	10	10	5
рН отбельной ванны	3,5-4,5	~10	3,5-4,5	3,5-4,5	11-12	3,5-4,5	5,0-5,5
Примечание. Степень провара небелёной целлюлозы – 130 п.ед.; массовая доля лигнина – 6,1 %							

В таблице 3.17 приведены результаты отбелок по технологии ЕСF при условиях, приведённым в таблице 3.16. В схемах реализован способ обеспечения эффективности схемы отбелки целлюлозы путем чередования обработки целлюлозы в кислой и щелочной средах [89].

Таблица 3.17 – Схемы и результаты отбелки и облагораживания сульфитной «жесткой» целлюлозы для химической переработки (технология ECF)

Ступени отбелки	Выход цел-зы, %	Степень делигнификации, %	Степень провара (жесткость), п.ед.	Показатели целлюлозы				
				Массовая доля в целлюлозе, %:			Динамическая вязкость, мПа·с	Белизна, %
				лигнин	альфа-цел-зы	смола и жиров		
Исходная цел-за:		–	130	6,1	–	1,3	–	60,6
Схема ECF-1: Пк ₁ – Щ – Пк ₂ – ГО – ХТ – К								
Пк ₁ – Щ	94,0	46,3	93	3,20	–	–	–	–
Пк ₂ – ГО	75,0	80,0	47	1,20	92,1	0,22	38,2	–
ХТ – К	73,0	95,5	10	0,27	92,0	0,18	35,3	85
Схема ECF-2: Пк – Щ – ХТ ₁ – ГО – ХТ ₂ – К								
Пк ₁ – Щ	95,0	46,7	93	3,18	–	–	40,2	–
ХТ ₁	93,0	76,7	47	1,37	–	–	60,9	–
ГО	78,0	85,0	24	0,95	92,3	0,24	75,5	–
ХТ ₂ – К	75,0	96,7	9	0,22	92,5	0,22	50,1	90
Нормы для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П				≤ 0,40	≥ 92,0	≤ 0,6	30-55	–
Показатели качества сульфитной вискозной целлюлозы (ГОСТ 5982-84)								
Первый сорт			–	–	≥ 92,0	≤ 0,30	24,0±2,5	≥ 90,0
Второй сорт			–	–	≥ 92,0	≤ 0,35	22,0±2,5	≥ 90,0
Примечание: условия отбелки в таблице 3.16								

Для наглядности изменения в процессе отбелки целлюлозы двух показателей (степени провара и выхода целлюлозы), достаточно чётко характеризующих процесс, представлены на рисунке 3.12.

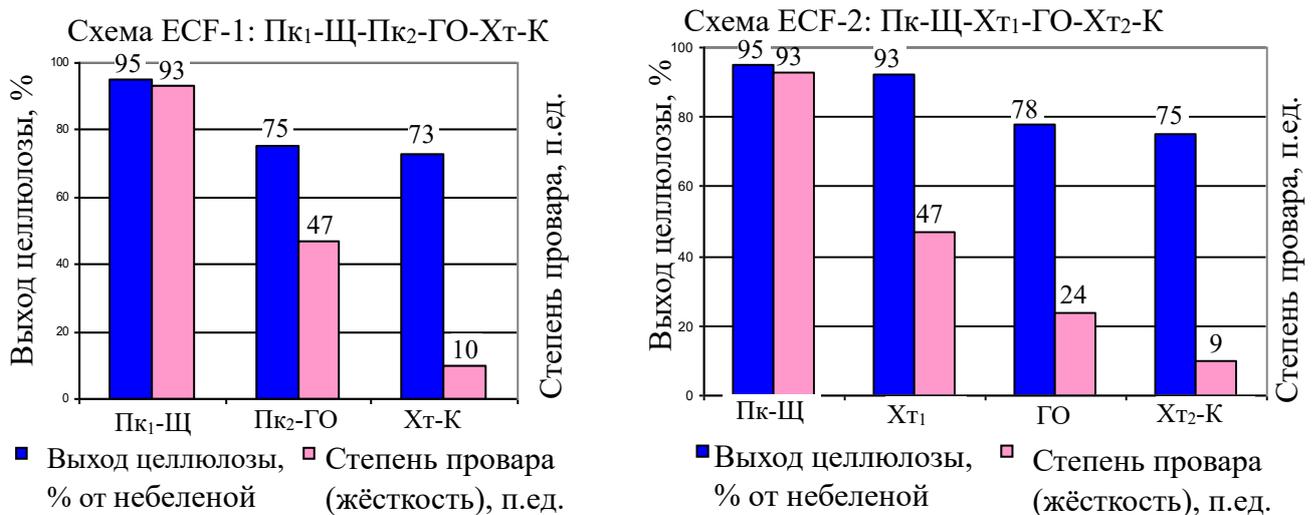


Рисунок 3.12 – Изменения показателей степени провара и выхода целлюлозы в процессе отбелки по ECF-технологии (схемы ECF-1; ECF-2)

Обе схемы по ЕСF-технологии дали положительные результаты. Отбелка облагороженной целлюлозы хлоритом натрия в одну ступень (ХТ) по схеме ЕСF-1 позволила достичь степени делигнификации 95 % и снизить массовую долю лигнина в целлюлозе до нормы на целевую целлюлозу для нитрования. Это связано с тем, что целлюлоза после ГО набухшая и созданы благоприятные условия, повышающие эффект воздействия химикатов на волокна целлюлозы. Результаты отбелки и облагораживания по показателю выхода целлюлозы (73 %) свидетельствуют о довольно мягком воздействии пероксида водорода и хлорита натрия (в сочетании с облагораживанием) на углеводную часть технической целлюлозы при использованных условиях делигнификации и отбелки – общие потери волокна составили всего 27 %, из которых ~ 6 % приходится на лигнин. Таким образом, по принятой схеме отбелки в 5 ступеней (ЕСF-1 Пк₁–Щ–Пк₂–ГО – ХТ–К) получена белёная облагороженная целлюлоза, по всем показателям качества (массовая доля альфа-целлюлозы, лигнина, смол и жиров, а также по вязкости) соответствующая целевой целлюлозе ЦА марки П. Целлюлоза получена невысокой белизны, но в нашем случае это не имело значения, так как по требованиям к характеристике целевой древесной целлюлозы для нитрования показатель белизны не нормируется. Обращает на себя внимание снижение массовой доли лигнина в целлюлозе в процессе ГО в схеме, что объясняется тем, что отбелке и облагораживанию подвергалась сульфитная целлюлоза, а также проведением процесса облагораживания после обработки целлюлозы в кислой среде.

В задачи исследования входило также выяснение возможности получения по разработанной технологии белёной облагороженной целлюлозы, по показателям качества соответствующей требованиям для вискозной целлюлозы, в которых обязательно получение целлюлозы с белизной не менее 90 % и вязкостью $24 \pm 2,5$ мПа•с.

Принятое нами ранее решение введения в схему отбелки целлюлозы по технологии ЕСF двух ступеней отбелки хлоритом натрия дало весьма положительные результаты. По результатам наших исследований по схеме ЕСF-2 (см. таблицу 3.17) получена белёная облагороженная целлюлоза, по всем

показателям качества, кроме вязкости, отвечающая нормам для вискозной целлюлозы. Поэтому в схеме ЕСФ-2 необходимы изменения, способствующие снижению вязкости целлюлозы при сохранении всех других важных показателей.

Оба образца белёной облагороженной целлюлозы, полученные по ЕСФ-схемам (1 и 2), по показателям качества соответствуют целевым нормам, то есть требованиям к марке П древесной целлюлозы ЦА. Однако в связи с тем, что использована «жёсткая» целлюлоза с высокой массовой долей лигнина, расход пероксида водорода по схеме ЕСФ-1 получился весьма высоким. Поэтому эта схема из экономических соображений не может быть рекомендована к реализации.

По схеме ЕСФ-2 расход хлорита получился выше наших ожиданий, но в собственных единицах (единицах ClO_2) – в допустимых пределах. Однако эта величина требует регулирования.

Образец целлюлозы, полученный по схеме ЕСФ-2, соответствует нормам требований к вискозной целлюлозе, однако вязкость этого образца значительно превышает требования для первого и второго сорта вискозной целлюлозы.

Исходя из всего вышесказанного, с учётом того, что схема ЕСФ-2 дала лучшие результаты, эта схема отбелики и облагораживания целлюлозы Пк-Щ-Хт₁-ГО-Хт₂-К (ЕСФ-схема) принята как базовая для оптимизации всех условий обработки целлюлозы. Принципиальная схема отбелики и облагораживания по указанному варианту отбелики представлена на рисунке 3.13.



Схема отбелики и облагораживания Пк-Щ-Хт₁-ГО-Хт₂-К

Рисунок 3.13 – Базовая схема отбелики и облагораживания «жёсткой» бисульфитной целлюлозы

3.4.3 Разработка условий обработки «жесткой» целлюлозы на отдельных ступенях отбелки

Для повышения эффективности отбелки по исследуемой нами базовой схеме (рисунок 3.13) необходима оптимизация условий отбелки «жесткой» бисульфитной целлюлозы на всех этапах процесса – делигнификации, на ступенях X_{T1} и X_{T2} . В качестве исходного сырья использована бисульфитная «жесткая» целлюлоза Соликамского ЦБК.

- Оптимизация делигнификации «жесткой» целлюлозы (схема Пк-Щ)

Проведены исследования по оптимизации расхода пероксида водорода на делигнификацию целлюлозы и условий проведения процесса – температуры и продолжительности обработки (полная схема отбелки Пк-Щ- X_{T1} -ГО- X_{T2} -К).

Был поставлен эксперимент для трёх переменных факторов в соответствии с планом Бокса, который считается экономичным с точки зрения количества экспериментальных точек и при этом даёт достаточно достоверные результаты [74].

Переменные факторы и уровни их варьирования представлены в таблице 3.18. Оптимизировали только условия ступени Пк; переменные факторы приведены в таблицах 3.18 и 3.19 только для ступени Пк, т.к. последующая щелочная обработка во всех точках эксперимента проведена при одинаковых условиях.

Таблица 3.18 – Переменные факторы и уровни их варьирования для эксперимента по ступени Пк

Характеристики плана	Переменные факторы		
	Расход H_2O_2 , % от абс. сухой целлюлозы χ_1	Температура процесса, °С χ_2	Продолжительность обработки, мин χ_3
Основной уровень	4	78	140
Шаг варьирования	2	18	40
Верхний уровень	6	96	180
Нижний уровень	2	60	100

Для анализа полученных результатов, а также для расчёта оптимальных режимов обработки целлюлозы использовался программный пакет статистического анализа Statgraphics Plus Version 5.0 [74].

В ходе эксперимента изучалось влияние на результаты пероксидно-щелочной делигнификации следующих факторов: расхода H_2O_2 (χ_1), температуры процесса (χ_2) и продолжительности обработки (χ_3) целлюлозы на ступени Пк. В качестве выходных параметров были определены степень провара (y_1) и выход целлюлозы (y_2). Эти показатели достаточно полно характеризуют процесс делигнификации.

В таблице 3.19 представлены план эксперимента и результаты его реализации.

Таблица 3.19 – План эксперимента по ступени обработки целлюлозы Пк (схема Пк-Щ) и результаты его реализации

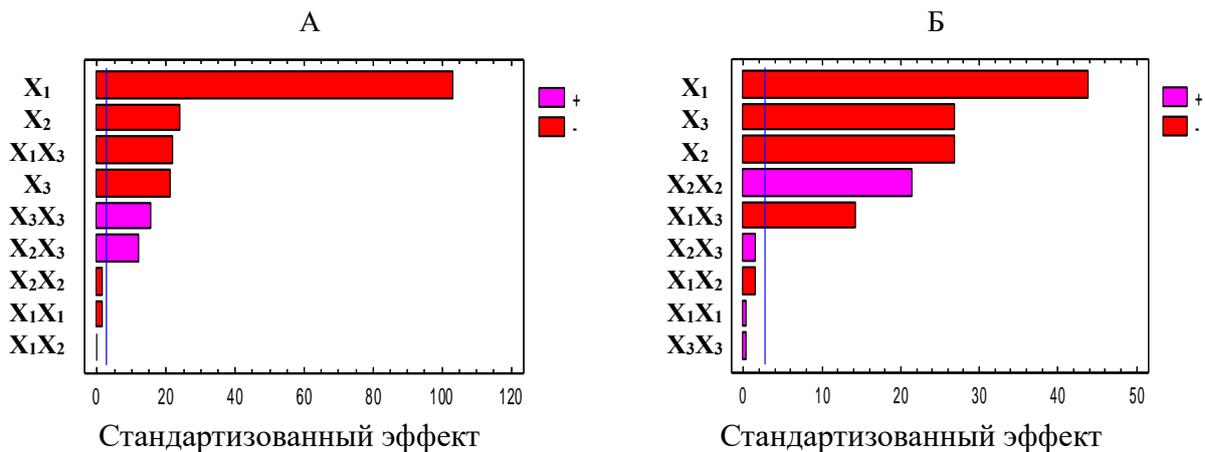
Точки эксперимента	Переменные факторы						Выходные параметры	
	Кодированные значения			Натуральные значения			Степень провара (жѐсткость) целлюлозы, п.ед. y_1	Выход целлюлозы, % y_2
	x_1	x_2	x_3	χ_1	χ_2	χ_3		
1	1	1	1	6	96	180	91,0	94,7
2	-1	1	1	2	96	180	109,0	95,6
3	1	-1	1	6	60	180	92,3	95,1
4	-1	-1	1	2	60	180	110,0	95,9
5	1	1	-1	6	96	100	95,0	95,3
6	-1	1	-1	2	96	100	106,0	95,7
7	1	-1	-1	6	60	100	101,0	96,7
8	-1	-1	-1	2	60	100	112,0	96,1
9	1	0	0	6	78	140	93,0	94,9
10	-1	0	0	2	78	140	108,0	95,5
11	0	1	0	4	96	140	99,0	95,3
12	0	-1	0	4	60	140	102,0	95,7
13	0	0	1	4	78	180	101,0	95,0
14	0	0	-1	4	78	100	104,0	95,4

Приведѐнные значения выходных параметров соответствуют показателям целлюлозы после обработки по схеме Пк-Щ, так как щелочная обработка после

кислой пероксидной ступени – неотъемлемая часть ступени делигнификации, предназначенная для растворения продуктов окисления лигнина пероксидом водорода в кислой среде. Щелочная обработка проводилась при традиционных условиях. Приведённые в таблице выходные параметры представляют собой среднюю величину из результатов двух параллельных обработок целлюлозы по схеме Пк-Щ.

Программная обработка полученных данных позволила рассчитать коэффициенты уравнений регрессии по выходным параметрам – степени провара и выходу целлюлозы, делигнифицированной по схеме Пк-Щ. Произведена оценка значимости основных эффектов и парных эффектов взаимодействий, отражающих характер влияния факторов на ход процесса.

Наиболее наглядно значимость эффектов отражается на картах Парето, представленных на рисунке 3.14.



А – степень провара; Б – выход целлюлозы

Рисунок 3.14 – Стандартизованные карты Парето для показателей

Длина горизонтальных полос равна частному от деления величины эффектов на их стандартные ошибки. Вертикальная линия соответствует границе статистической значимости эффектов при уровне значимости 5 %. Все эффекты, пересекающие границу статистической значимости, принимаются как значимые. В соответствии с этим из числа значимых исключены следующие факторы:

- для показателя «степень провара»: x_1^2 , x_2^2 , x_1x_2 .
- для показателя «выход»: x_1^2 , x_3^2 , x_1x_2 , x_2x_3 .

Ниже представлен окончательный вид уравнений регрессии, описывающих ход процесса пероксидно-щелочной делигнификации по отношению к каждому из выходных параметров:

- Степень провара:

$$y_1 = 100,5 - 7,3 \cdot x_1 - 1,7 \cdot x_2 - 1,5 \cdot x_3 - 1,75 \cdot x_1 x_3 + 1,25 \cdot x_2 x_3 + 1,6 \cdot x_3^2$$

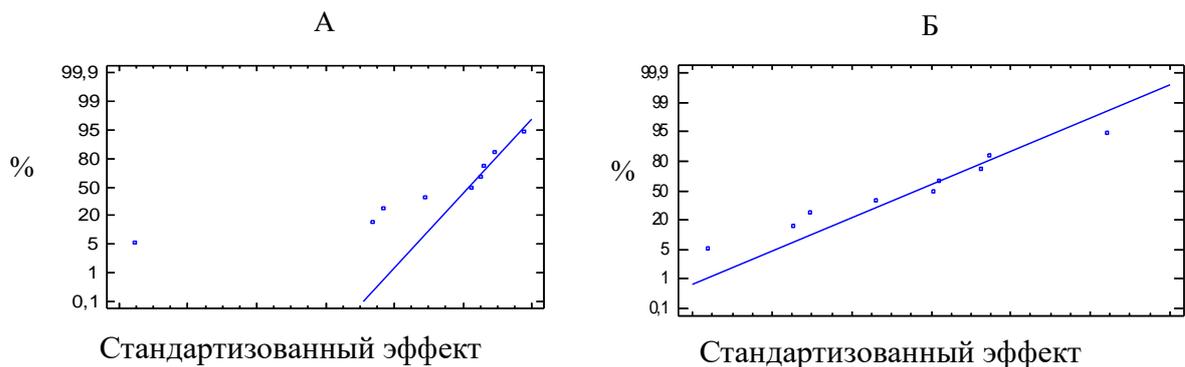
- Выход целлюлозы:

$$y_2 = 95,2 - 0,31 \cdot x_1 - 0,19 \cdot x_2 - 0,19 \cdot x_3 - 0,1125 \cdot x_1 x_3 + 0,31 \cdot x_2^2$$

Здесь и далее в уравнениях регрессии используются кодированные значения переменных. Рассчитаны также соответствующие коэффициенты детерминации (R^2). Величина их соответственно: $R_1^2 = 99,89 \%$, $R_2^2 = 96,68 \%$.

Коэффициент детерминации – это доля дисперсии отклонений зависимой переменной от её среднего значения, объясняемая рассматриваемой моделью связи. Его интерпретируют как универсальную меру связи для числовых данных. Чем ближе значение коэффициента детерминации к единице, тем лучше модель описывает эмпирические наблюдения. Таким образом, близость рассчитанных коэффициентов детерминации к 100 % говорит о хороших прогностических свойствах полученных моделей процесса.

На рисунке 3.15 представлены графики диагностики отклонений ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения.



А – степень провара; Б – выход целлюлозы

Рисунок 3.15 – Графики диагностики отклонений ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения

На основе полученных данных математических моделей был произведён компьютерный расчёт оптимального режима проведения ступени Пк.

Условия оптимизации (в пределах варьирования переменных факторов):

- степень провара – не более 92 п.ед.;
- выход целлюлозы – не менее 95 %.

Показатель белизны целлюлозы не вошёл в эксперимент, поскольку на стадии делигнификации её величина для хвойной целлюлозы невысокая, и включать её в условия оптимизации, на наш взгляд, нецелесообразно.

В таблице 3.20 показаны результаты расчета оптимального режима ступени Пк, а также расчётные и экспериментальные результаты делигнификации по оптимальному режиму.

Таблица 3.20 – Оптимальные условия делигнификации целлюлозы на ступени Пк, расчётные и экспериментальные результаты обработки по оптимальному режиму (схема Пк-Щ)

Факторы процесса отбелки	Значения факторов	
	расчётные	экспериментальные
Расход H_2O_2 , % от абсолютно сухой целлюлозы	4,5	4,5
Температура процесса, °С	70	70
Продолжительность обработки, мин	120	120
Выходные параметры	Величины выходных параметров	
	расчётные	экспериментальные
Выход целлюлозы, %	95,0	95,2
Степень провара (жѐсткость), п.ед.	92	92,5

Из таблицы видно, что результаты делигнификации по оптимальному режиму соответствуют расчётным, что говорит о соответствии построенных моделей реальному процессу. Довольно высоким получился расход пероксида водорода на ступени Пк.

- Оптимизация условий обработки «жёсткой» целлюлозы на ступени X_{T1}
(схема Пк-Щ- X_{T1})

Далее оптимизировали условия отбели бисульфитной «жёсткой» целлюлозы на ступени X_{T1} (схема отбели Пк-Щ- X_{T1} -ГО- X_{T2} -К). Использована целлюлоза после отбели по схеме Пк-Щ по оптимальному режиму с жёсткостью 92,5 п.ед.

В ходе эксперимента изучалось влияние на результаты отбели целлюлозы следующих факторов: расхода NaClO_2 (ед. акт. хлора) (χ_1), температуры процесса (χ_2), и продолжительности обработки (χ_3).

Переменные факторы и уровни их варьирования по ступени X_{T1} представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Переменные факторы и уровни их варьирования для эксперимента по ступени X_{T1}

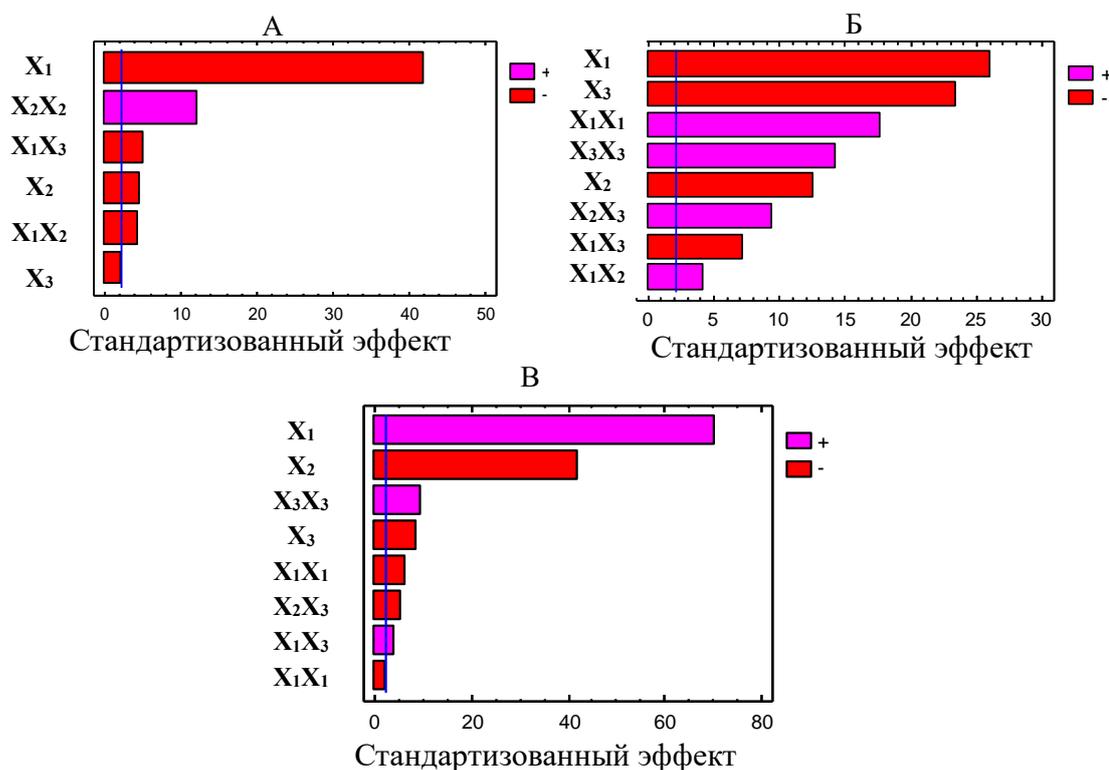
Характеристики плана	Переменные факторы		
	Расход NaClO_2 , % (ед. акт. хлора) от абс. сух. цел- зы χ_1	Температура процесса, °С χ_2	Продолжительность обработки, мин χ_3
Основной уровень	3,5	75	180
Шаг варьирования	1,5	15	60
Верхний уровень	5,0	90	240
Нижний уровень	2,0	60	120

План эксперимента и результаты его реализации представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – План эксперимента по ступени обработки X_{T1} и результаты его реализации

Точки эксперимента	Кодированные значения			Натуральные значения			Выходные параметры	
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	Степень провара (жёсткость) целлюлозы, п.ед. y_1	Выход целлюлозы, % y_2
1	1	1	1	5,0	90	240	42,5	91,0
2	-1	1	1	2,0	90	240	67,8	93,0
3	1	-1	1	5,0	60	240	48,5	91,1
4	-1	-1	1	2,0	60	240	68,7	93,1
5	1	1	-1	5,0	90	120	46,9	92,5
6	-1	1	-1	2,0	90	120	70,5	93,0
7	1	-1	-1	5,0	60	120	50,4	93,3
8	-1	-1	-1	2,0	60	120	68,8	94,9
9	1	0	0	5,0	75	180	47,8	91,1
10	-1	0	0	2,0	75	180	65,6	92,7
11	0	1	0	3,5	90	180	49,9	90,5
12	0	-1	0	3,5	60	180	54,1	91,3
13	0	0	1	3,5	75	240	51,0	91,0
14	0	0	-1	3,5	75	120	53,1	92,4

Карты Парето для всех выходных параметров данного эксперимента приведены на рисунке 3.16.



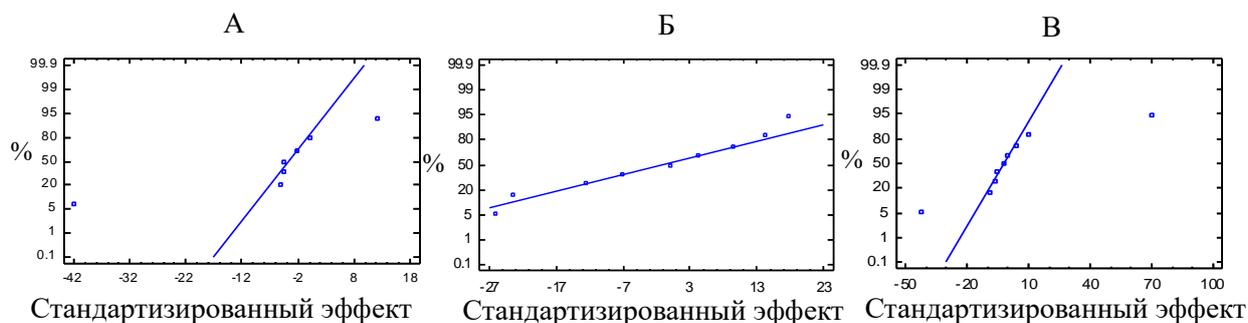
А – степень провара; Б – выход целлюлозы; В – белизна целлюлозы

Рисунок 3.16 – Стандартизованные карты Парето для показателей

На основе карт Парето из числа значимых исключены следующие эффекты:

- для показателя «степень провара»: x_1x_3 , x_2^2 , x_2x_3 , x_3^2 ;
- для показателя «выход»: x_2^2 ;
- для показателя «белизна»: x_1x_3 .

На рисунке 3.17 представлены графики диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения. На каждом графике ось ординат градуирована таким образом, чтобы интегральная функция нормального распределения выглядела как прямая линия. То обстоятельство, что точки на графике находятся вблизи этой прямой, указывает на близость их распределения к нормальному.



А – степень провара; Б – выход целлюлозы; Б – белизна целлюлозы

Рисунок 3.17 – Графики диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения для показателей:

Уравнения регрессии, отражающие влияние переменных факторов на результат отбелки целлюлозы по схеме Пк-Щ-ХТ₁, и соответствующие коэффициенты детерминации:

- степень провара

$$y_1 = 52,025 - 10,53 \cdot x_1 - 1,29 \cdot x_2 - 1,12 \cdot x_3 + 5,725 \cdot x_1^2 - 1,2875 \cdot x_1 x_2 - 0,06375 \cdot x_2 \cdot x_3$$

Скорректированный коэффициент детерминации $R^2_{adj} = 98,07 \%$.

- выход целлюлозы

$$y_2 = 90,8885 - 0,77 \cdot x_1 - 0,37 \cdot x_2 - 0,69 \cdot x_3 + 1,02308 \cdot x_1^2 + 0,1375 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,2375 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,3125 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,823077 \cdot x_3^2$$

Скорректированный коэффициент $R^2_{adj} = 98,9 \%$.

- белизна

$$y_3 = 67,75 + 3,58 \cdot x_1 - 2,15 \cdot x_2 - 0,45 \cdot x_3 - 0,65 \cdot x_1^2 - 0,125 \cdot x_1 x_2 + 0,4 \cdot x_2^2 - 0,325 \cdot x_2 x_3 + 1 \cdot x_3^2$$

Скорректированный коэффициент детерминации $R^2_{adj} = 99,6 \%$.

Близость его к 100 % говорит о хороших прогностических свойствах полученной модели процесса.

На основе полученных данных был произведён компьютерный расчёт оптимального режима обработки бисульфитной целлюлозы хлоритом натрия.

Условия оптимизации:

- целевое значение для белизны – не менее 72,0 %;
- выход \rightarrow max;
- целевое значение для степени провара – не более 50 п.ед.

В таблице 3.23 представлены оптимальные условия делигнификации и отбелки целлюлозы на ступени X_{T1} , а также расчётные и экспериментальные результаты обработки по оптимальному режиму. Согласно полной схеме отбелки и облагораживания целлюлозы ступень X_{T1} предназначена для продолжения делигнификации и отбелки целлюлозы (как указано на рисунке 3.13).

Таблица 3.23 – Оптимальные условия отбелки целлюлозы на ступени X_{T1} , расчётные и экспериментальные результаты отбелки по оптимальному режиму (схема Пк-Щ- X_{T1})

Факторы процесса отбелки	Значения факторов	
	расчётные	экспериментальные
Расход NaClO_2 , % от абсолютно сухой целлюлозы (в ед. акт. хлора/ в ед. ClO_2)	4,26/1,62	4,26/1,62
Температура процесса, °С	66,53	70
Продолжительность обработки, мин	121,1	120
Выходные параметры	Величины выходных параметров	
	расчётные	экспериментальные
Белизна, %	72,00	73,10
Выход белёной целлюлозы, % от небелёной	92,69	92,80
Степень провара (жёсткость), п.ед.	50,00	48,80

Исходя из данных таблицы 3.23 следует, что построенные математические модели адекватны реальному процессу. Имеющиеся отклонения экспериментальных величин выходных параметров от расчётных незначительны и находятся в допустимых пределах ошибки опыта.

- Горячее щелочное облагораживание «жесткой» целлюлозы
(схема Пк-Щ-ХТ₁-ГО)

Горячее щелочное облагораживание (ГО) традиционно проводится при высокой температуре (от 90 до 130 °С), высоком расходе щёлочи (15-17 %) и невысокой концентрации щёлочи (0,5-1,0 %). Основные факторы, влияющие на результаты процесса – расход щёлочи, температура и продолжительность обработки. Обычно ступень ГО включается в схему отбелки целлюлозы после делигнифицирующих ступеней. Полная схема отбелки Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К.

Предварительно провели исследования по облагораживанию делигнифицированной целлюлозы при различных температурах и расходах щёлочи. По их результатам определились с условиями ступени ГО по указанным факторам: расход щёлочи (NaOH) принят 13 % от абс. сух. целлюлозы, т.е. ниже расхода щёлочи при традиционных условиях и температура процесса 100 °С (т.е. проводится при атмосферном давлении). В наших исследованиях условия ГО приняты более мягкие вследствие нетрадиционного способа делигнификации, более эффективного, чем традиционный. Остальные условия облагораживания – концентрация массы 10 %, продолжительность процесса 150 мин – приняты традиционные. Обращает на себя внимание, что потери по предлагаемому варианту ниже, чем при традиционных условиях облагораживания.

Облагороженная целлюлоза в нашей полной схеме отбелки подвергается отбелке (добелке) хлоритом натрия. После ступени горячего щелочного облагораживания отбелку целлюлозы даже диоксидом хлора приходится проводить в очень мягких условиях, т.к. после обработки горячей щёлочью углеводная часть целлюлозы может легко подвергаться деструкции даже в этих условиях. Поэтому необходима оптимизация условий отбелки облагороженной целлюлозы.

- Оптимизация условий обработки «жесткой» целлюлозы на ступени ХТ₂

Полная схема отбелки и облагораживания в нашем случае Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К. Кисловка (К) – заключительная стадия отбелки, но в число ступеней отбелки не входит.

Для оптимизации условий X_{T_2} также принят план Бокса для трёх переменных факторов. Для оптимизации условий X_{T_2} использована бисульфитная целлюлоза с жёсткостью 24 п.ед. после проведения предыдущих ступеней отбелки Пк-Щ- X_{T_1} -ГО по оптимальным режимам.

В ходе эксперимента изучалось влияние на результаты отбелки целлюлозы следующих факторов: расхода NaClO_2 (ед. акт. хлора) (χ_1), температуры процесса (χ_2), и продолжительности обработки (χ_3).

Переменные факторы и уровни их варьирования по ступени X_{T_2} представлены в таблице 3.24.

Таблица 3.24 – Переменные факторы и уровни их варьирования для эксперимента по ступени X_{T_2}

Характеристики плана	Переменные факторы		
	Расход NaClO_2 , % (в ед. акт. хлора) от абс. сух. цел-зы χ_1	Температура процесса, °С χ_2	Продолжительность обработки, мин χ_3
Основной уровень	4	80	140
Шаг варьирования	2	20	40
Верхний уровень	6	100	180
Нижний уровень	2	60	100

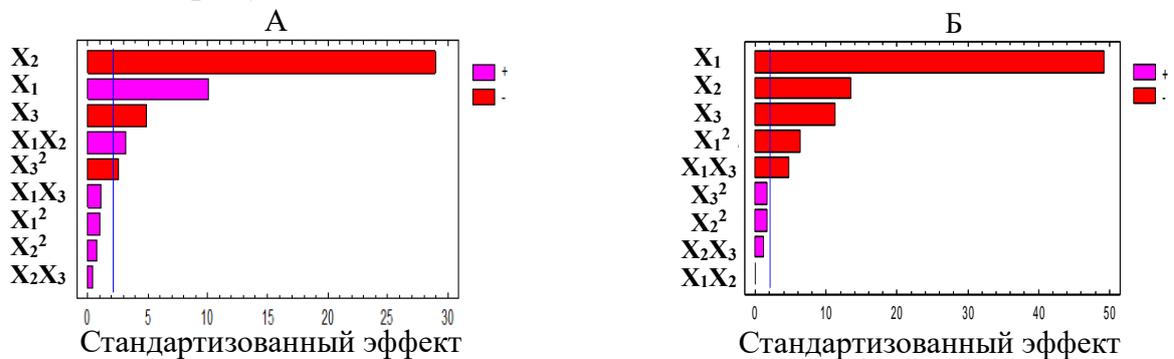
В качестве выходных параметров приняты выход (%) и вязкость (1%-го медно-аммиачного раствора целлюлозы) – показатели, достаточно полно характеризующие процесс отбелки.

В таблице 3.25 представлены план эксперимента и результаты его реализации.

Таблица 3.25 – План эксперимента для условий ступени отбелки X_{T2} и результаты его реализации

Точки эксперимента	Переменные факторы						Выходные параметры	
	Кодированные значения			Натуральные значения			Вязкость цел-зы, мПа•с y_1	Выход цел-зы, % y_2
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3		
1	1	1	1	6	100	180	30,4	74,3
2	-1	1	1	2	100	180	16,1	76,4
3	1	-1	1	6	60	180	57,6	74,8
4	-1	-1	1	2	60	180	46,9	76,7
5	1	1	-1	6	100	100	36,6	75,0
6	-1	1	-1	2	100	100	20,8	76,5
7	1	-1	-1	6	60	100	60,7	75,4
8	1	-1	-1	2	60	100	56,7	77,1
9	1	0	0	6	80	140	47,5	74,7
10	-1	0	0	2	80	140	37,9	76,6
11	0	1	0	4	100	140	22,9	75,6
12	0	-1	0	4	60	140	61,9	76,3
13	0	0	1	4	80	180	37,5	75,8
14	0	0	-1	4	80	100	40,1	76,1

Карты Парето для всех выходных параметров данного эксперимента приведены на рисунке 3.18.



А – вязкость; Б – выход целлюлозы

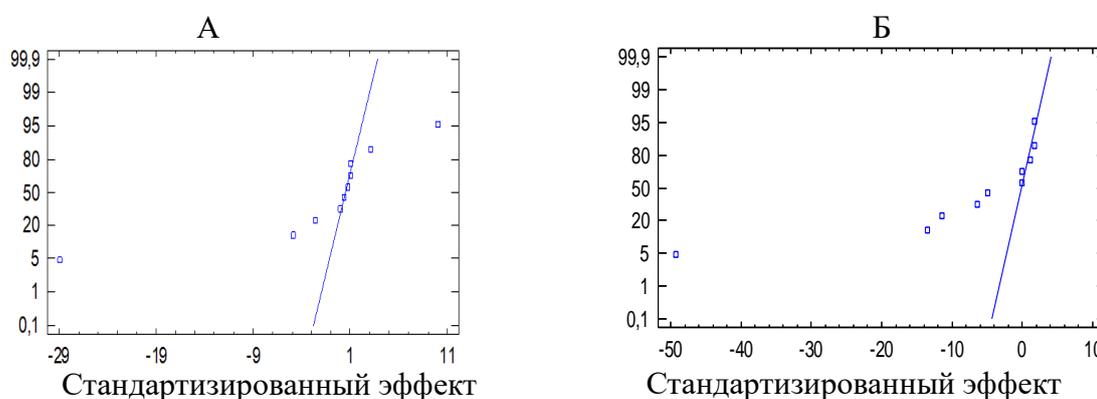
Рисунок 3.18 – Стандартизованные карты Парето (ступень X_{T2} , бисульфитная жёсткая целлюлоза) для показателей

Программная обработка полученных данных позволила рассчитать коэффициенты уравнений регрессии по выходным параметрам – вязкости и выходу целлюлозы, отбеленной по схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К. Произведена оценка значимости основных эффектов и парных эффектов взаимодействий, отражающих характер влияния факторов на ход процесса.

На основе карт Парето из числа значимых исключены следующие эффекты:

- для показателя «вязкость»: x_1x_3 , x_1^2 , x_2x_3 , x_2^2 ;
- для показателя «выход целлюлозы»: x_1x_2 , x_2x_3 , x_2^2 , x_3^2 .

На рисунке 3.19 представлены графики диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения.



А – вязкость 1%-го медно-аммиачного раствора целлюлозы;

Б – выход целлюлозы

Рисунок 3.19 – Графики диагностики отклонений ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения

Ниже представлен окончательный вид уравнений регрессии, описывающих ход процесса отбеливания ХТ₂ по отношению к каждому из выходных параметров:

- вязкость целлюлозы:

$$y_1 = 41,5875 + 5,44 \cdot x_1 - 15,7 \cdot x_2 - 2,64 \cdot x_3 + 1,925 \cdot x_1x_2 - 2,7875 \cdot x_3^2$$

- выход целлюлозы:

$$y_2 = 75,8875 - 0,91 \cdot x_1 - 0,25 \cdot x_2 - 0,21 \cdot x_3 - 0,1 \cdot x_1x_3 - 0,2375 \cdot x_1^2$$

Здесь и далее в уравнениях регрессии используются кодированные значения переменных. Рассчитаны также соответствующие коэффициенты детерминации (R^2). Величина их соответственно: $R_1^2 = 98,30 \%$, $R_2^2 = 99,40 \%$.

На основе полученных данных математических моделей был произведён компьютерный расчет оптимального режима проведения ступени X_{T_2} .

Условия оптимизации (в пределах варьирования переменных факторов):

- вязкость ≥ 40 мПа•с (30 ÷ 55 мПа•с – целлюлоза для нитрования [16]);
- выход целлюлозы \rightarrow max.

В таблице 3.26 приведены оптимальные условия отбелки целлюлозы на ступени X_{T_2} , а также расчетные и экспериментальные результаты делигнификации по оптимальному режиму.

Таблица 3.26 – Оптимальные условия отбелки целлюлозы на ступени X_{T_2} , расчетные и экспериментальные результаты отбелки по оптимальному режиму (схема Пк-Щ- X_{T_1} -ГО- X_{T_2} -К)

Факторы процесса отбелки	Значения факторов	
	расчётные	экспериментальные
Расход NaClO_2 , % от абсолютно сухого волокна (в ед. акт. хлора/ в ед. ClO_2)	2,0/0,8	2,1/0,8
Температура процесса, °С	72,6	70
Продолжительность обработки, мин	142,2	140
Выходные параметры	Величины выходных параметров	
	расчётные	экспериментальные
Вязкость 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа•с	40,0	50,0
Выход белёной целлюлозы, % от небелёной	76,6	75,0

Результаты отбелки целлюлозы по оптимальному режиму соответствуют расчётным, что говорит об адекватности построенных моделей реальному процессу. Имеющиеся отклонения экспериментальных величин выходных параметров от расчётных незначительны и находятся в допустимых пределах ошибки опыта.

По завершении оптимизации условий ступеней отбелки бисульфитной целлюлозы по схеме Пк-Щ- X_{T_1} -ГО- X_{T_2} -К проведена отбелка её при оптимальных

условиях, полученных в ходе исследования, с отбором образцов после каждой ступени отбелки. Выполнены анализы, которые позволили проследить характер изменений, происходящих с целлюлозой в процессе отбелки и облагораживания.

В таблице 3.27 представлены полученные в исследовании оптимальные условия отбелки и облагораживания целлюлозы.

Таблица 3.27 – Оптимальные условия обработки бисульфитной целлюлозы на отдельных ступенях отбелки по схеме Пк-Щ-Х_{T1}-ГО-Х_{T2}-К

Реагенты, применяемые для отбелки целлюлозы	Ступени отбелки					
	Пк (опт.)-Щ		Х _{T1} (опт.)	ГО	Х _{T2} (опт.)	К
	Пк	Щ				
	Расходы реагентов, % от абс. сух. цел-зы					
Пероксид водорода	4,5					
Серная кислота	1,0					
Молибдат натрия	0,5					
Гидроксид натрия		2,0		13,0		
Хлорит натрия						
- ед. активного хлора			4,3		2,1	
- ед. ClO ₂			1,6		0,8	
Соляная кислота			0,6		0,6	1,0
Условия обработки целлюлозы по ступеням отбелки						
Температура, °С	70	60	70	100	70	15-20
Продолжительность, мин	120	60	120	150	140	40
Концентрация массы, %	10	10	10	10	10	5
рН отбельной ванны	3,5-4,5	~10	3,5-4,5	11-12	3,5-4,5	5,0-5,5

В таблице 3.28 изменения основных характеристик целлюлозы в процессе отбелки.

Таблица 3.28 – Изменение основных показателей качества бисульфитной «жесткой» целлюлозы в процессе отбелки по схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К при оптимальных условиях

Показатели процессов и качества целлюлозы	Величины показателей целлюлозы					Нормы по целлюлозе ЦА марки П [16]
	Исходной	после отбелки по схемам				
		Пк-Щ	Пк-Щ-ХТ ₁	Пк-Щ-ХТ ₁ -ГО	Пк-Щ-ХТ ₁ -ГО-ХТ ₂ -К	
Выход беленой целлюлозы, % от небеленой	-	95,2	92,8	77,8	74,8	-
Степень делигнификации, %	-	46,7	76,7	85,0	96,7	-
Показатели целлюлозы						
Степень провара (жесткость), п.ед.	130	92,5	50	20	8	-
Число Каппа	33,6	16,4	5,4	4,3	2,2	-
Массовая доля в целлюлозе, %						
• лигнина	6,1	3,2	1,4	0,9	0,2	≤ 0,4
• смол и жиров	1,3	0,61	-	0,23	0,22	≤ 0,5
• α-целлюлозы	-	-	-	92,1	92,6	≥ 92,0
Вязкость 1%-ого медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа•с	-	40,2	60,9	75,5	50,1	30-55
Белизна, %	60,6	60,3	83,0	-	90,1	-

Для большей наглядности результаты представлены в виде графиков (рисунки 3.20 и 3.21)

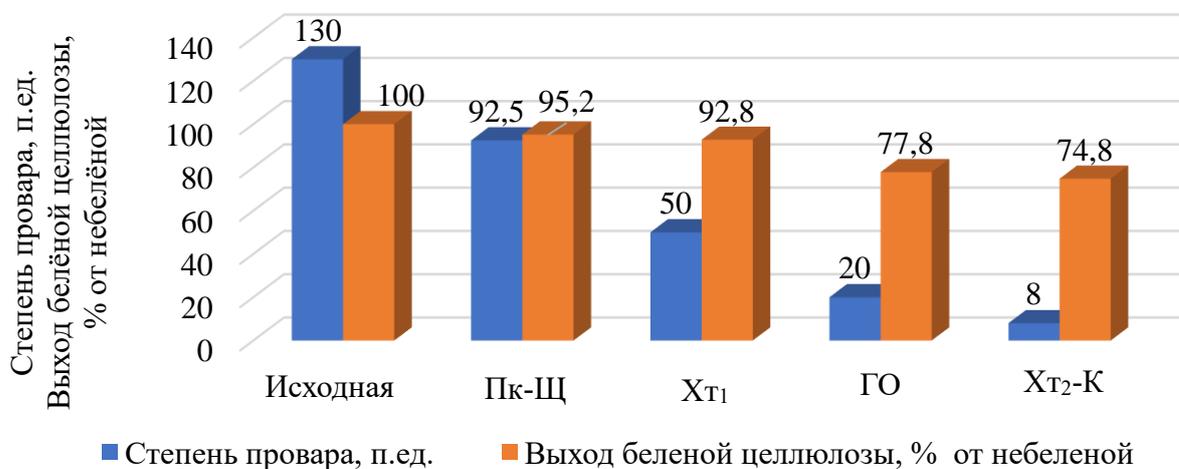


Рисунок 3.20 – Изменение показателей целлюлозы при отбелке по оптимальному режиму (схема отбелки: Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К)

На рисунке 3.21 показано распределение количества удаляемого лигнина из целлюлозы по ступеням отбелки.

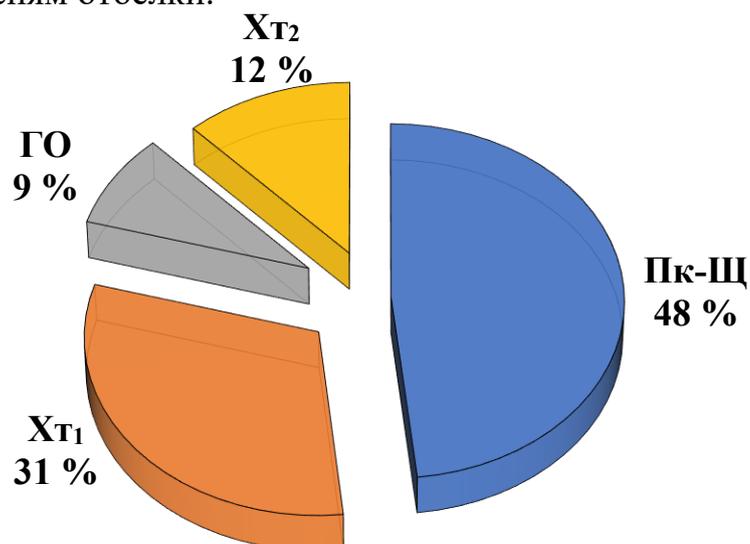


Рисунок 3.21 – Распределение удаляемого в процессе отбелки лигнина по ступеням обработки

Из данных таблицы 3.28 и рисунков 3.20, 3.21 следует, что ступени делигнификации и горячее щелочное облагораживание (Пк-Щ-ХТ₁-ГО...) обеспечили степень делигнификации 85,0 %. Отбелка облагороженной целлюлозы хлоритом натрия (ступень ХТ₂) позволила снизить массовую долю лигнина в целлюлозе до нормы на целевую целлюлозу для нитрования (0,2 %). Это связано с тем, что целлюлоза после ГО набухшая и созданы благоприятные условия, повышающие эффект воздействия химикатов на волокна целлюлозы.

Результаты отбелки и облагораживания по показателю выхода целлюлозы свидетельствуют о довольно мягком воздействии на углеводную часть технической целлюлозы отбеливающих реагентов – пероксида водорода и хлорита натрия, щёлочи при использованных условиях делигнификации, отбелки и облагораживания. Общие потери волокна составили всего 25 %, из которых 6 % приходится на лигнин.

Показатель вязкость полученной целлюлозы соответствует требованиям норм по целлюлозе для нитрования.

Целлюлоза получена высокой белизны, но в нашем случае это не имело значения, так как по требованиям к характеристике целевой древесной целлюлозы показатель белизны не нормируется.

По всем остальным показателям (массовая доля α -целлюлозы, смол и жиров) полученная целлюлоза соответствует требованиям к целлюлозе для нитрования.

Таким образом, отбелкой по ЕСF-технологии по разработанной нами схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К «жёсткой» бисульфитной целлюлозы повышенного выхода с высокой массовой долей лигнина получена белёная и облагороженная целлюлоза, по всем показателям качества удовлетворяющая требованиям к древесной сульфитной целлюлозе для нитрования (ЦА марки П); такая целлюлоза традиционно в производстве растворимой целлюлозы не используется.

Изучили изменения структуры волокон, физико-химических свойств целлюлозы в процессе отбелки и облагораживания по предлагаемой нами технологии при оптимальных режимах.

В таблице 3.29 приведены изменения геометрических показателей волокон бисульфитной целлюлозы, полученных на анализаторе качества волокна Fiber Quality Analyzer – FQA 360.

Таблица 3.29 – Изменения геометрических параметров волокон бисульфитной хвойной целлюлозы по ступеням отбелки

Показатели целлюлозы	Величины показателей волокон целлюлозы				
	исход- ной	после отбелки по схемам			
		Пк-Щ	Пк-Щ- -ХТ ₁	Пк-Щ- -ХТ ₁ -ГО	Пк-Щ-ХТ ₁ - -ГО-ХТ ₂ -К
Длина средневзвешенная, мм	2,021	1,671	1,622	1,488	1,758
Ширина средневзвешенная, мкм	31,2	34,9	28,9	31,8	30,0
Доля мелочи, %	2,4	4,8	3,9	4,9	3,5

Для большей наглядности результаты анализа представлены на рисунке 3.22.

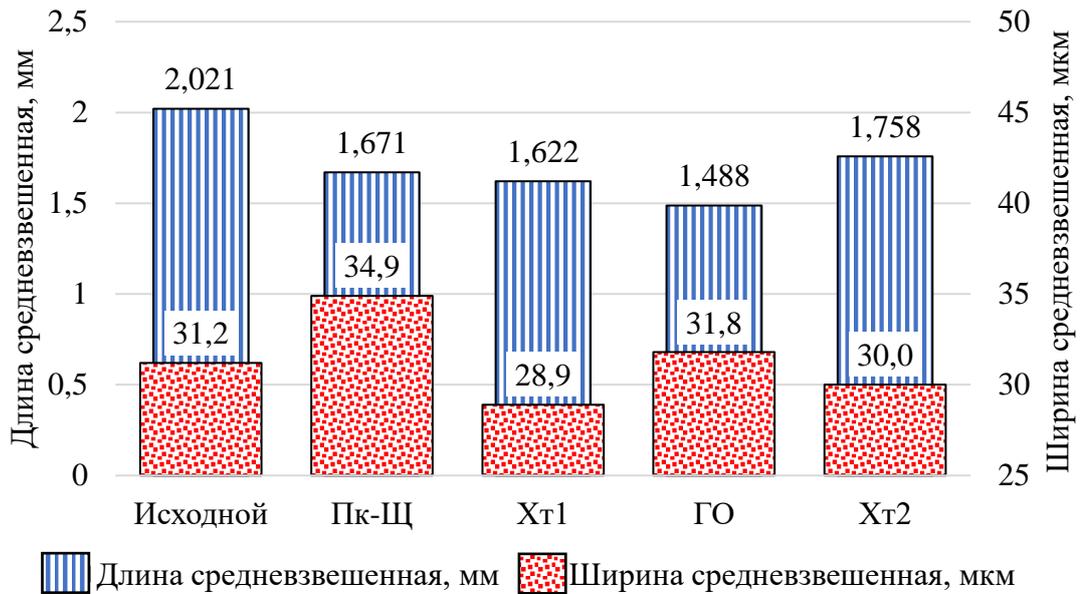


Рисунок 3.22 – Изменение геометрических показателей волокон в процессе отбеливания целлюлозы по схеме Пк-Щ-Хт₁-ГО-Хт₂-К

Из таблицы 3.29 и рисунка 3.22 следует, что на кислых ступенях отбеливания (Пк, Хт₁, Хт₂) происходит контракция волокон и их длина повышается в кислой среде, а на щелочных ступенях (Щ и ГО) волокна набухают и их длина, естественно, сокращается. Соответственно ширина волокон в кислой среде заметно меньше, чем в щелочной.

Из изложенного следует, что при многоступенчатой отбеливании целлюлозы чередование кислых и щелочных ступеней вызывает проявление «насосного эффекта» в процессе отбеливания и облагораживания целлюлозы, что способствует улучшению эффекта отбеливания.

Визуально оценить явления контракции и набухания волокон целлюлозы в зависимости от pH среды можно на микрофотографиях волокон, представленных на рисунке 3.23.

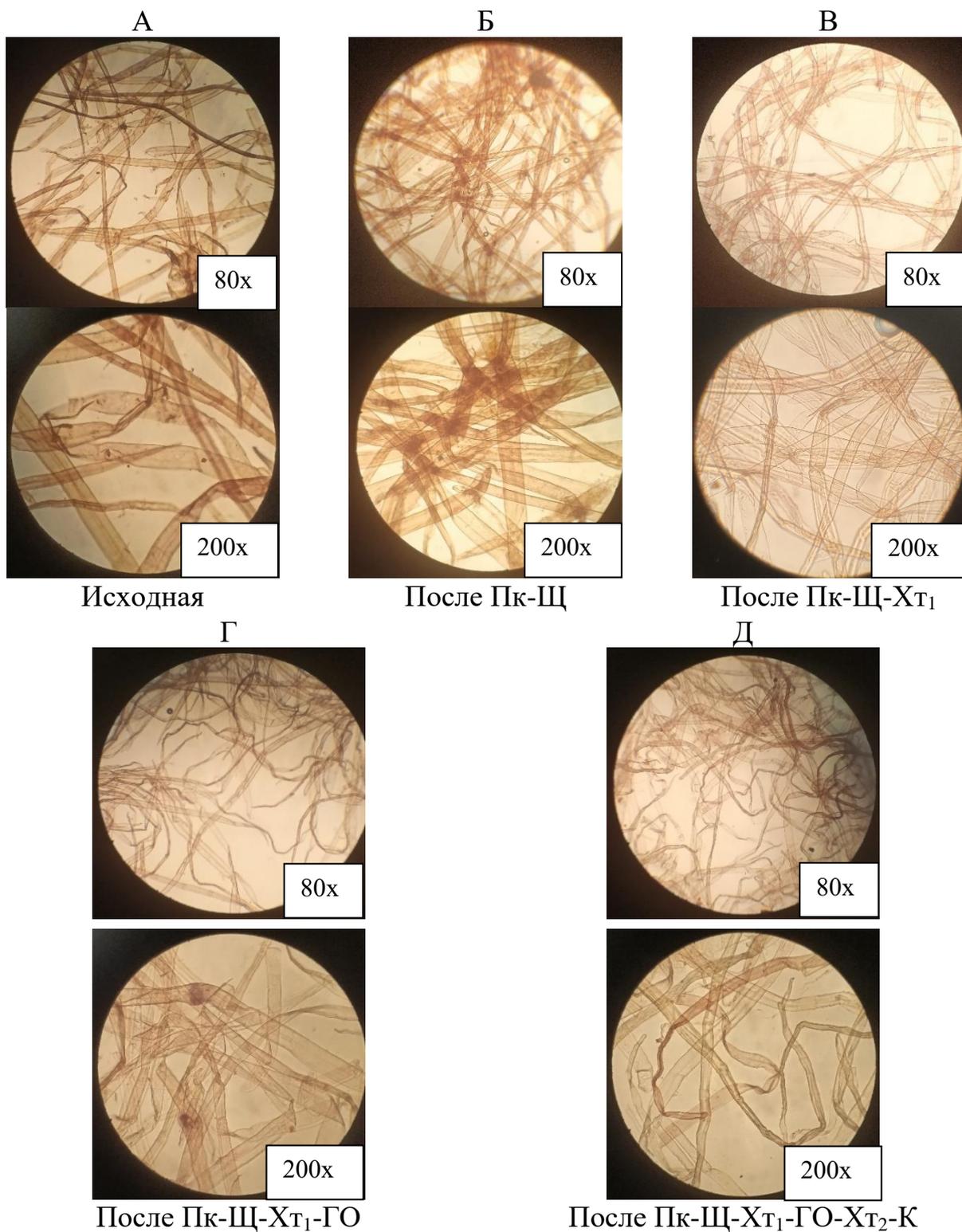


Рисунок 3.23 – Микрофотографии волокон бисульфитной «жѐсткой» целлюлозы после ступеней обработки

На рисунке 3.24 показан характер изменения фракционного состава целлюлозы по длине волокон в процессе отбели.

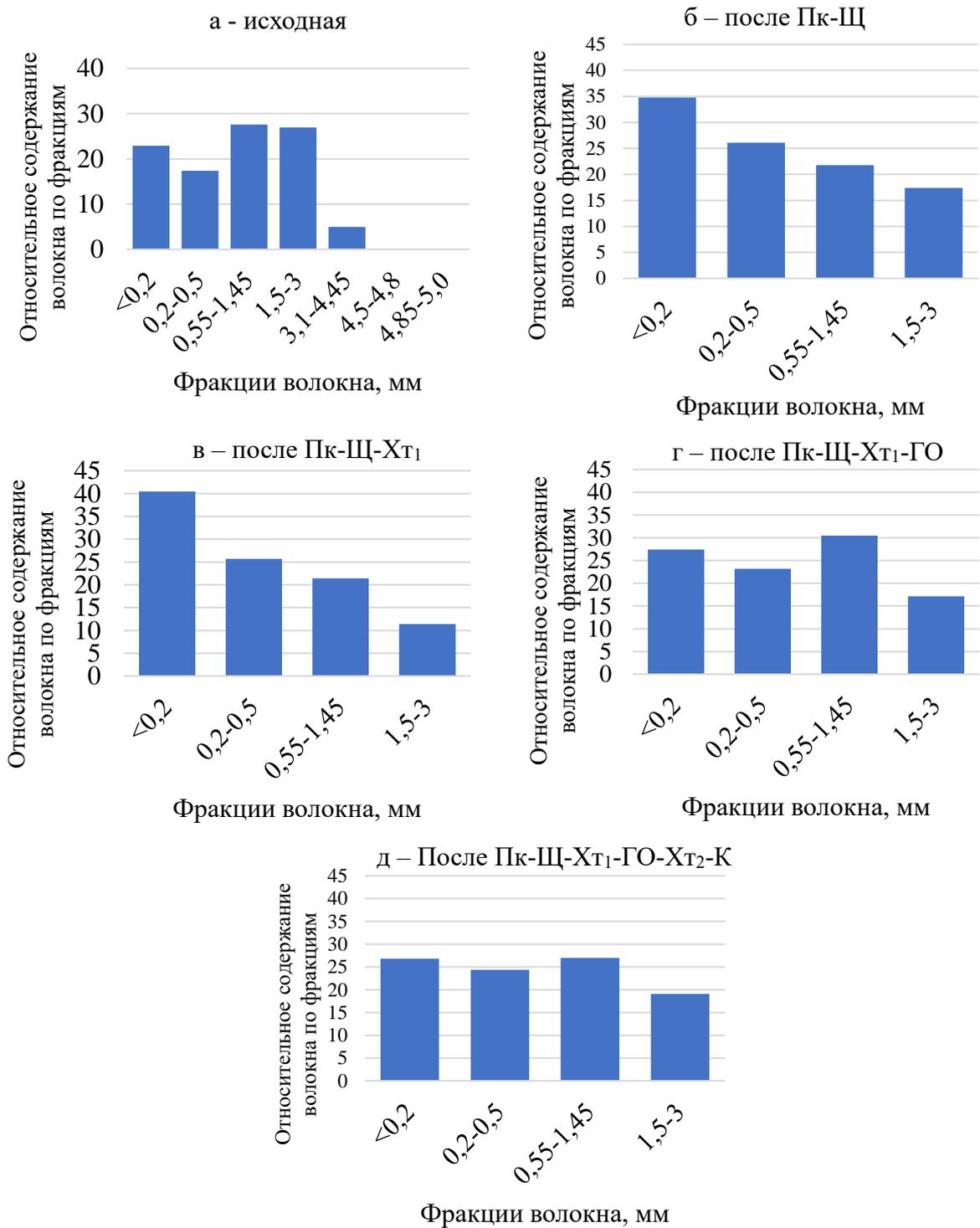
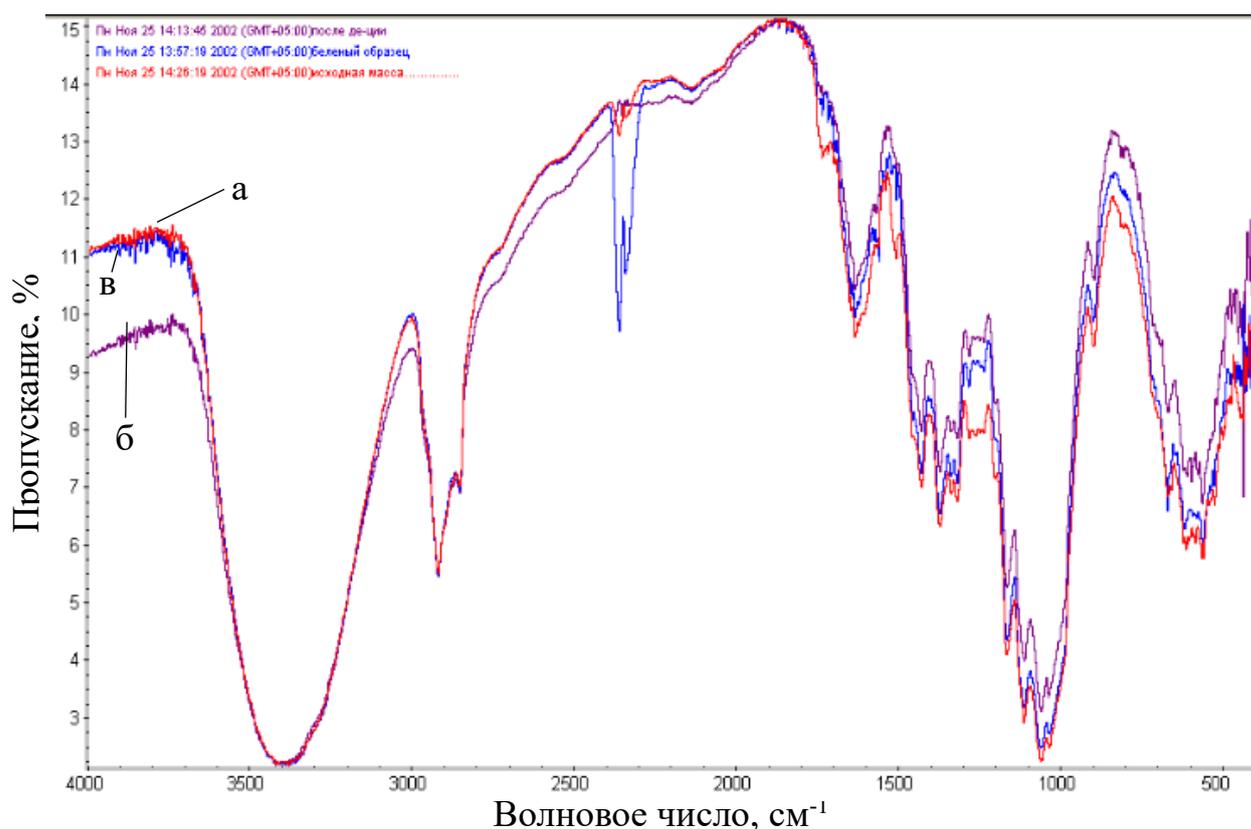


Рисунок 3.24 – Графики распределения целлюлозного волокна по длине

Фракционный состав в процессе отбелки и облагораживания изменяется незначительно. По рисунку 3.24 видно, что некоторые изменения происходят на стадии делигнификации, а после горячего облагораживания, где очень мелкие фрагменты волокон растворяются, а остальные волокна набухают, волокна по размерам стали более однородными.

Всё вышеизложенное свидетельствует о мягком воздействии делигницирующих и отбеливающих реагентов на целлюлозу. Данные выводы подтверждаются ИК-спектрами образцов целлюлозы. Рисунок 3.25 получен наложением трёх спектров, полученных в ходе процесса отбелики и облагораживания целлюлозы: небелёной, после делигнификации Пк-Щ и белёной и облагороженной целлюлозы. Изменения спектров целлюлозы в основном не связаны с окислительной деструкцией целлюлозы.



а – небелёной; б – после Пк-Щ; в – белёной

Рисунок 3.25 – ИК-спектры бисульфитной целлюлозы

Как видно по рисунку 3.25, никаких сильных изменений в структуре целлюлозы в процессе отбелики и облагораживания не произошло.

3.4.4 Изменение схемы отбелки «жесткой» целлюлозы для получения вискозной целлюлозы

Задача подраздела 3.4. состоит в разработке схем отбелки и облагораживания «жесткой» древесной бисульфитной целлюлозы с получением растворимой целлюлозы – для нитрования и для получения вискозы. Первая часть задачи – получение растворимой целлюлозы для нитрования – выполнена. По ЕСF-технологии по разработанной нами схеме Пк-Щ-Х_{T1}-ГО-Х_{T2}-К из «жесткой» бисульфитной целлюлозы повышенного выхода получена целлюлоза хорошего качества для нитрования.

В пункте 3.4.2 приведены результаты получения целлюлозы для химической переработки (для нитрования) – таблица 3.17 (схема ЕСF-2). Из приведённых результатов следует, что у полученной целлюлозы почти все показатели качества, кроме вязкости, соответствуют требованиям к показателям качества вискозной целлюлозы. Вязкость целлюлозы получилась выше требований к нормам для вискозной целлюлозы. Однако получение вискозной целлюлозы с низкой величиной вязкости является труднодостижимой задачей. Традиционно для регулирования вязкости целлюлозы при отбелке используют гипохлорит натрия.

Поскольку к вискозной целлюлозе предъявляются особые требования по показателям вязкости (низкие величины при очень небольшом интервале варьирования и одновременно при высокой массовой доли α -целлюлозы), нами также использован гипохлорит натрия (Г), позволяющий регулировать вязкость путём изменения условий гипохлоритной отбелки (расхода реагента, рН среды в отбельной ванне, температуры и продолжительности процесса) [90].

К схеме отбелки и облагораживания «жесткой» целлюлозы для нитрования Пк-Щ-Х_{T1}-ГО-Х_{T2}-К (п. 3.4.2 таблица 3.17 схема ЕСF-2) после ступени Х_{T2} добавили отбелку гипохлоритом натрия вследствие того, что по схеме ЕСF-2 вискозная целлюлоза получилась с показателем вязкости превышающим норму на этот показатель по ГОСТ 5982 (п. 3.4.2 таблица 3.17). Исходя из этого, схема отбелки и облагораживания получила вид Пк-Щ-Х_T-ГО-Х_{T2}-Г-К.

Отбелка гипохлоритом натрия проведена в традиционных условиях. Уточнения условий отбелки «жесткой» целлюлозы с целью регулирования её вязкости проведено в предыдущих исследованиях.

В таблице 3.30 представлены расходы химикатов и условия отбелки и облагораживания «жесткой» сульфитной целлюлозы при отбелке по полной схеме.

Таблица 3.30 – Условия отбелки и облагораживания целлюлозы по полной схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-Г-К

Реагенты, применяемые для отбелки целлюлозы	Ступени обработки						
	Пк	Щ	ХТ ₁	ГО	ХТ ₂	Г	К
	Расходы реагентов, % от абс. сух. цел-зы						
Пероксид водорода	4,5						
Серная кислота	1,0						
Молибдат натрия	0,5						
Гидроксид натрия		2,0		13,0			
Хлорит натрия							
- ед. активного хлора			4,3		2,1	1,5	
- ед. ClO ₂			1,6		0,8		
Соляная кислота			0,6		0,6		1,0
Условия обработки целлюлозы по ступеням отбелки							
Температура, °С	70	60	70	100	70	40	15-20
Продолжительность, мин	120	60	120	150	140	180	40
Концентрация массы, %	10	10	10	10	10	10	5
рН отбельной ванны	3,5-4,5	~10	3,5-4,5	11-12	3,5-4,5	8,0-9,0	5,0-5,5

Результаты отбелки и облагораживания по полной схеме представлены в таблице 3.31.

Таблица 3.31 – Результаты отбелок небелёной бисульфитной целлюлозы с получением вискозной целлюлозы по полной схеме: Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-Г-К

Показатели целлюлозы	Значение показателей			Нормы для сульфитной вискозной целлюлозы (ГОСТ 5982-84)	
	Исходная цел-за	После Пк-Щ	Пк-Щ-ХТ ₁ -ГО-ХТ ₂ -Г-К	I сорт	II сорт
Степень провара (жёсткость), п.ед.	130	93	3	–	–
Массовая доля в целлюлозе, %:					
- лигнина	6,1	3,2	0,16	–	–
- α-целлюлозы	–	–	92,2	≥ 92,0	≥ 90,0
- смол и жиров	1,3	–	0,04	≤ 0,30	≤ 0,35
Динамическая вязкость, мПа·с	–	40,2	25,1	24 ± 2,5	22 ± 2,5
Белизна, %	60,6	–	91,2	≥ 90	≥ 90
Примечание. Условия отбелки на ступени Г: температура 35 °С, продолжительность 120 мин, концентрация массы 10 %, pH 8-9					

В результате исследования получена растворимая целлюлоза для ХП с показателями качества, полностью соответствующими нормам ГОСТ 5982-84 «Целлюлоза сульфитная вискозная» I сорта.

Таким образом, небольшие изменения в схеме отбелки позволили получить целлюлозу с показателями качества, соответствующими нормам ГОСТ 5982-84 на древесную вискозную целлюлозу I сорта.

Выводы по разделу 3.4.

Впервые исследована возможность и целесообразность получения растворимой целлюлозы для химической переработки из бисульфитной древесной «жесткой» целлюлозы повышенного выхода, традиционно используемой в производстве бумаги. Задача работы включала получение из такого сырья вискозной целлюлозы и целлюлозы для нитрования. В результате исследований целлюлозу для нитрования получили по пятиступенчатой ЕСF-схеме Пк-Щ-Х_{T1}-ГО-Х_{T2}-К, вискозную целлюлозу – по шестиступенчатой схеме Пк-Щ-Х_{T1}-ГО-Х_{T2}-Г-К. В разработанных схемах условия обработки целлюлозы на всех ступенях отбелики и облагораживания «жесткой» целлюлозы оптимизированы с применением компьютерных технологий совместно с надёжным математическим аппаратом.

Полученные образцы целлюлозы по всем показателям качества соответствуют требованиям норм к целевым видам растворимой целлюлозы. По показателям качества белёная и облагороженная древесная растворимая целлюлоза не уступает хлопковой растворимой целлюлозе, т.е. в случае реализации разработанных технологий будет обеспечено двойное импортозамещение производства целлюлозы для химической переработки по сырью и конечному продукту (растворимая целлюлоза в настоящее время в стране – импортная).

3.5 Получение древесной сульфитной целлюлозы для нитрования с использованием отечественных реагентов

Современные тенденции развития отбелки целлюлозы работают в направлении уменьшения нагрузки на окружающую среду и соответственно удаления из технологии отбелки хлора и хлорсодержащих реагентов.

Как было указано в предыдущем разделе (подраздел 3.4), отбелка без элементного хлора называется ЕСФ-технология, а вообще без хлорсодержащих реагентов – ТСФ-технология. Отбелка по этим технологиям снижает образование хлорорганических соединений (ЕСФ-технология) или исключает образование таких соединений (ТСФ-технология). Однако при отбелке по преобладающим ранее технологиям отбелка целлюлозы не всегда связана с образованием хлорорганических соединений и загрязнениями ими сточных вод и воздушной среды. Например, при делигнификации целлюлозы хлором или хлорсодержащими реагентами с дозированным расходом хлора, а именно с расходом меньше естественной поглотительной способности (ЕПС) целлюлозы к хлору, в процессе отбелки целлюлозы токсичных хлорорганических соединений не образуется, т.е. можно проводить делигнификацию целлюлозы с удалением около половины (~ 50 %) лигнина, имеющегося в небелёной целлюлозе, без образования токсичных хлорорганических продуктов. Появляются они в процессе обработки целлюлозы в случае превышения ЕПС целлюлозы к хлору [91].

Как известно, альтернативой хлорно-щелочной делигнификации является кислородно-щелочная отбелка (КЩО), при которой хлорорганических соединений не образуется, но из-за низкой селективности процесса имеет место существенная окислительная деструкция углеводной части целлюлозы. Поэтому делигнификация целлюлозы КЩО проводится обычно только на ~ 50 % [91].

Таким образом, если делигнифицировать целлюлозу хлором на ~50 %, как это принято при делигнификации КЩО, токсичных продуктов не образуется.

Однако, важным для практики представляется возможность отбелки еловой «жесткой» целлюлозы по традиционной технологии с хлорно-щелочной делигнификацией.

Преимущества традиционного способа по сравнению с современными эффективными, но очень дорогостоящими технологиями – её экономичность, использование только отечественных химикатов (хлор, щёлочь и гипохлорит натрия), независимость от импорта химикатов. Поэтому получение целлюлозы для нитрования по такой технологии представляет практический интерес.

Способ с использованием хлора и хлорсодержащих реагентов при контроле их расходов для отбеливания целлюлозы (с использованием АСУТП), не превышающих ЕПС целлюлозы к хлору, не будет связан с сильным загрязнением сточных вод хлорорганикой, и очистка этих сточных вод будет также экономна.

Исходя из вышеизложенного задача раздела состояла в разработке схемы отбеливания и облагораживания древесной (еловой) целлюлозы с использованием всего трех химических реагентов – хлора, гидроксида натрия и гипохлорита натрия – с получением целлюлозы для нитрования, т.е. по традиционной технологии, не связанной с импортом реагентов.

Для исследований использовали небелёную хвойную сульфитную целлюлозу Туринского ЦБЗ (таблица 3.32).

Таблица 3.32 – Характеристика небелёной сульфитной целлюлозы (из еловой древесины)

Показатели	Значение показателей
Степень провара (жесткость), п.ед.	~ 95
Массовая доля в целлюлозе, %:	
- альфа-целлюлозы	82,30
- лигнина	3,40
- смол и жиров	1,15
- золы	0,55

Из данных таблицы 3.32 следует, что целлюлоза предприятия значительно более высокой жесткости (массовая доля лигнина 3,4 %), чем традиционно применяемая для получения растворимой целлюлозы (традиционно получают целлюлозу для химической переработки из «мягкой» сульфитной небелёной целлюлозы жесткостью ~ 40-60 п.ед., с массовой долей лигнина 1,2-1,4 %).

В исследованиях для проведения делигнификации и отбели cellulозы использованы только – хлор, гипохлорит натрия и щёлочь NaOH (возможности предприятия, предоставившего cellulозу для исследований).

Исходя из этих условий и используя результаты более ранних исследований первоначально была принята следующая схема отбели и облагораживания cellulозы с хлором и хлорсодержащими реагентами:

X – Щ – Г – ГО – К (базовая схема),

где X-Щ – хлорно-щелочная делигнификация (X – хлорирование, Щ – щелочение);

Г – отбелка гипохлоритом натрия;

ГО – горячее щелочное облагораживание – обязательная ступень при получении растворимой cellulозы;

К – кислотка в конце схемы – обязательная обработка при завершении отбели как в кислой, так и в щелочной среде (не является ступенью отбели);

(–) – промывка cellulозы между ступенями отбели и облагораживания.

В нашей схеме получилось три ступени обработки в щелочной среде подряд X-Щ-Г-ГО-К. В таких случаях желательно включить в схему отбели cellulозы ступень К* (кисловки) с целью повышения эффекта отбели за счет использования возникающего в этом случае «насосного эффекта»: в щелочной среде волокна набухают и насыщаются реагентами среды; на следующей ступени обработки в кислой среде происходит контракция волокон (их сжатие) и из волокон вытесняются продукты реакций и остаточные химикаты (процесс, аналогичный отжиму). Затем на следующей ступени в щелочной среде волокна вновь набухают и облегчается процесс впитывания щелочного раствора волокном, т.е. возникает так называемый «насосный эффект», что и приводит к повышению эффекта отбели. Исходя из этого, между ступенями Щ и Г включили обработку в кислой среде, после чего базовая схема приняла вид X-Щ-К*-Г-ГО-К, где К* – кислотка для повышения эффективности отбели (ступень отбели) [91].

Отличительная особенность предлагаемой технологической схемы – очень короткая четырёхступенчатая отбелка при получении cellulозы для химической переработки (обычно 6-8 ступеней обработки).

В настоящее время в европейской практике для делигнификации в экологических технологиях используются кислород, озон, диоксид хлора. Эти схемы отличаются сложным аппаратурным оформлением.

На кафедре ТЦБП разработана схема экологичной отбелки с применением для делигнификации целлюлозы пероксида водорода в кислой среде – экологичного способа, весьма эффективного, избирательного и оказывающего положительное влияние на дальнейшие ступени отбелки целлюлозы.

К целлюлозе для химической переработки предъявляются весьма высокие требования по всем показателям качества, особенно к показателям «массовой доли альфа-целлюлозы» и величины вязкости целлюлозы.

В таблице 3.33 приведены условия отбелки и облагораживания целлюлозы по базовой схеме, принятые по результатам предыдущих исследований.

Таблица 3.33 – Условия отбелки целлюлозы по схеме Х-Щ-К-Г-ГО-К

Степень отбелки	Используемый реагент	Условия отбелки:				
		расход реагента, % от массы абс. сух. цел-зы	температура процесса, °С	продолжительность обработки, мин	концентрация массы, %	рН
Хлорирование (Х)	Хлорная вода	4,5-5,0	10-20	60	3,5	1,8-1,9
Щелочение (Щ)	Гидроксид натрия	2,0	50	60	8,0	10-11
Кислотная обработка (К*)	Соляная кислота	1,0-1,5	10-20	40	5,0	4-5
Горячее щелочное облагораживание (ГО)	Гидроксид натрия	15,0	100-120	150	10,0	~12
Гипохлоритная отбелка (Г)	Гипохлорит натрия	1,0-2,5	35-37	180	8,0	8-9
	Гидроксид натрия	0,05-0,15				
Кисловка (К)	Соляная кислота	1,0-1,5	10-20	40	5,0	4-5

Для наглядности на рисунке 3.26 приведена принципиальная схема отбели и облагораживания целлюлозы.

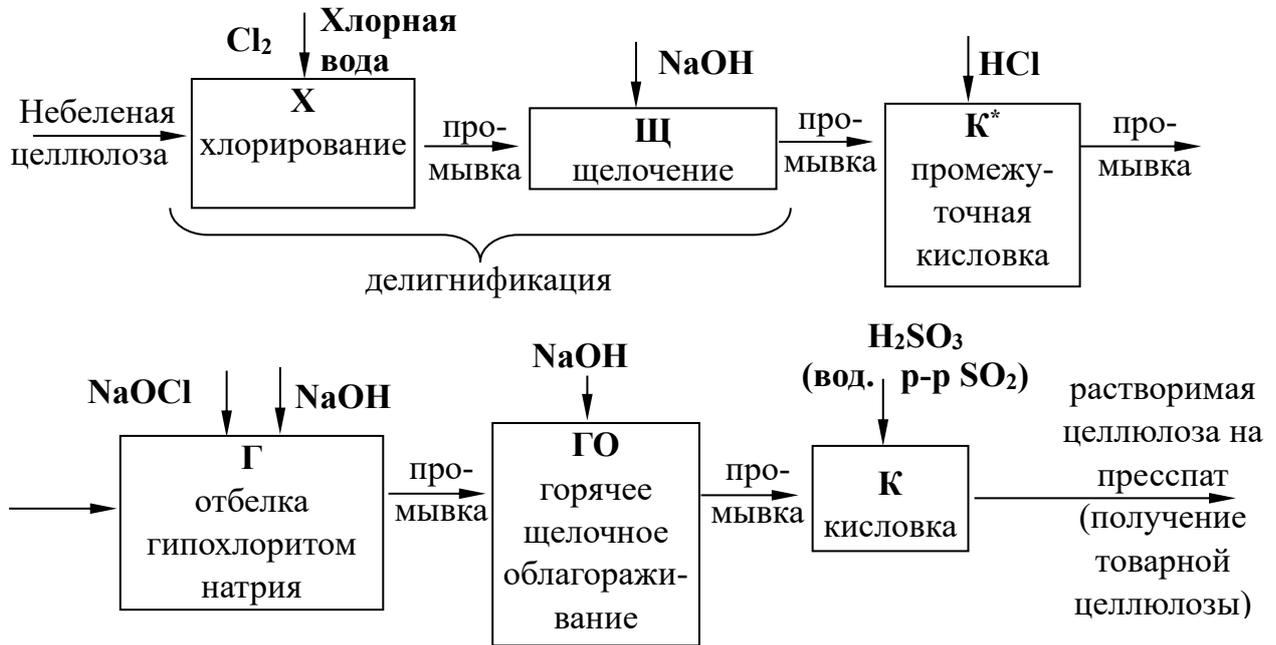


Рисунок 3.26 – Принципиальная схема получения целлюлозы для химической переработки – X-Щ-K*-Г-ГО-K

Предварительные исследования включали серию отбелок целлюлозы при различных условиях обработки на разных ступенях отбели. Условия отбели приняты по результатам предыдущих исследований. Эти отбели направлены на получение целлюлозы для ХП (для нитрования).

Результаты этой серии отбелок с определением изменений основных показателей целлюлозы по ступеням отбели приведены в таблице 3.34 и на рисунках 3.27 и 3.28.

Таблица 3.34 – Изменение показателей качества целлюлозы в процессе отбелки по схеме Х-Щ-К-Г-ГО-К при условиях, приведённых в таблице 3.33

Показатели целлюлозы	Исходная небеленая целлюлоза	Схема отбелки целлюлозы			Нормы показателей целлюлозы для нитрования [16]
		Х-Щ-К	Х-Щ-К-Г	Х-Щ-К-Г-ГО-К	
Номер образца	–	1	2	3	
Выход белой целлюлозы, % от небелёной	–	91,8	88,1	76,9	–
Потери волокна по ступеням отбелки, %	–	8,2 (на ступенях Х-Щ-К)	3,7 (на ступени Г)	11,2 (на ступени ГО)	–
Массовая доля в целлюлозе, %:					
- альфа-целлюлозы	82,3	–	–	89,4	$\geq 92,0$
- лигнина	3,4	–	–	0,18	$\leq 0,4$
- смол и жиров	1,15	–	–	0,63	$\leq 0,6$
- золы	0,55	–	–	0,11	$\leq 0,3$
Вязкость 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа•с	–	107,4	42,1	46,8	30-55
Примечание:					
1. Расход активного хлора на ступени Х – 5 % от массы абс. сух. целлюлозы					
2. Расход активного хлора на ступени Г – 1,5 % от массы абс. сух. целлюлозы					
3. Температура на ступени ГО – 100 °С					

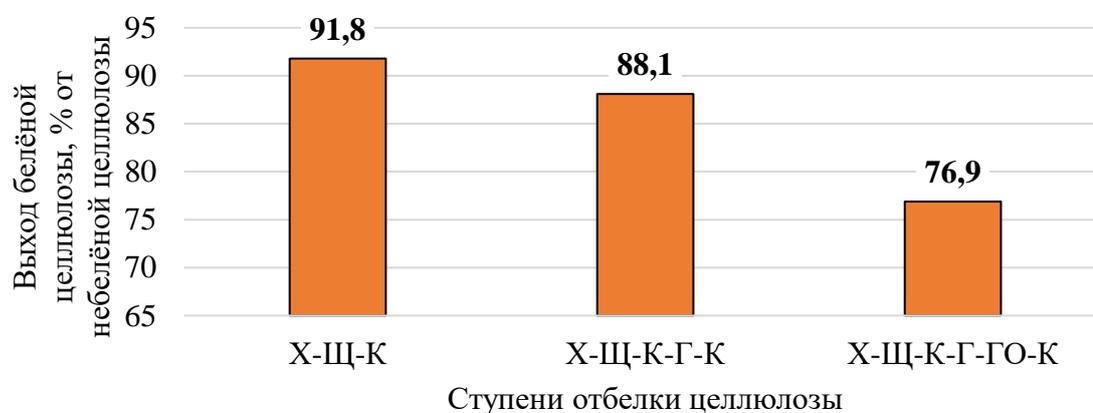


Рисунок 3.27 – Изменение выхода белой целлюлозы по схеме – Х-Щ-К-Г-ГО-К

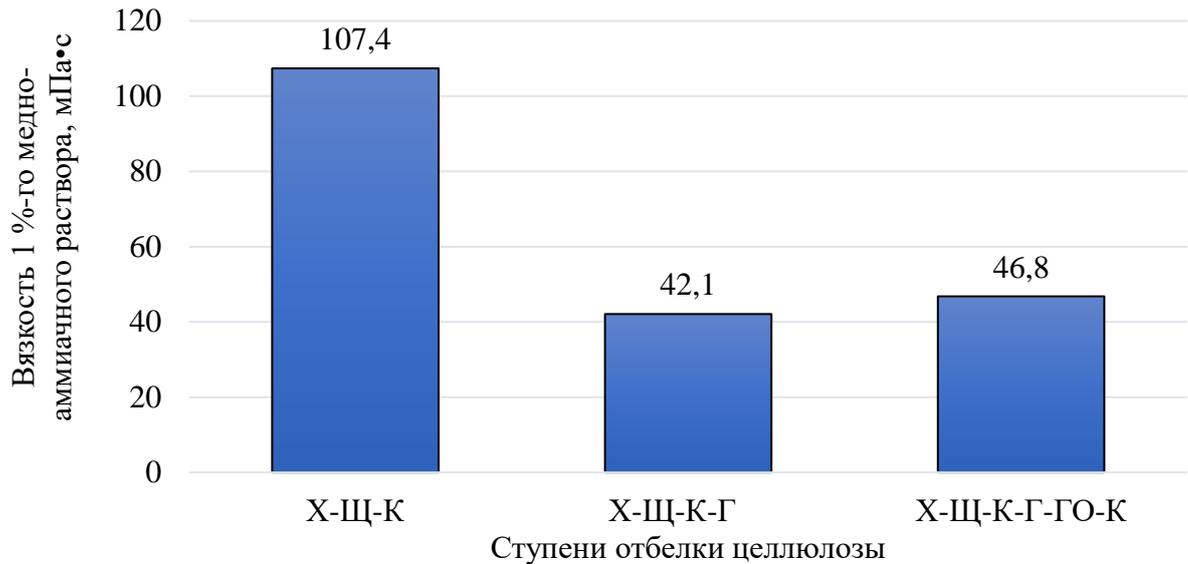


Рисунок 3.28 – Изменение вязкости 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы по схеме – X-Щ-К-Г-ГО-К

Как следует из приведённых данных, наибольшие потери волокна и, следовательно, снижение выхода целлюлозы происходят на ступени горячего щелочного облагораживания (высокие расход щёлочи, температура и продолжительность обработки), однако величина α -целлюлозы в целлюлозе не соответствует нормам для целевой целлюлозы.

По всем остальным показателям качества белёная целлюлоза соответствует требованиям норм к целлюлозе для нитрования.

Поскольку к целлюлозе для ХП предъявляются очень высокие требования по содержанию α -целлюлозы, обычно в производственных условиях перед отбелкой и облагораживанием целлюлозы для химической переработки из исходной небелёной целлюлозы обязательно удаляют мелкое волокно (в производственных условиях обычно 8-10 %). Отделение мелкого волокна, естественно, повышает массовую долю в целлюлозе альфа-целлюлозы, существенно снижает содержание в целлюлозе экстрактивных веществ (смола и жиров), т.к. основное количество экстрактивных веществ целлюлозы содержится в мелких волокнах [91].

В наших исследованиях при проведении отбелки и облагораживания целлюлозы для ХП проведено отделение мелкого волокна в количестве от 2,9 до

6,3 % от небелёной целлюлозы. Характеристика целлюлозы после отделения мелкого волокна приведена в таблице 3.35 и на рисунке 3.29.

Таблица 3.35 – Влияние отделения мелкого волокна на характеристику небелёной целлюлозы

Показатели целлюлозы	Исходная небелёная целлюлоза	Номер образца небелёной целлюлозы после отделения мелкого волокна			
		ОВ-1	ОВ-2	ОВ-3	ОВ-4
Отделено мелкого волокна, % от небелёной целлюлозы	-	2,9	4,0	4,3	6,3
Степень провара (жѣсткость), п.ед.	95	90	85	85	80
Массовая доля в целлюлозе, %:					
- альфа-целлюлозы	82,3	86,2	86,0	86,0	85,9
- смол и жиров	1,15	0,85	0,63	0,65	0,63

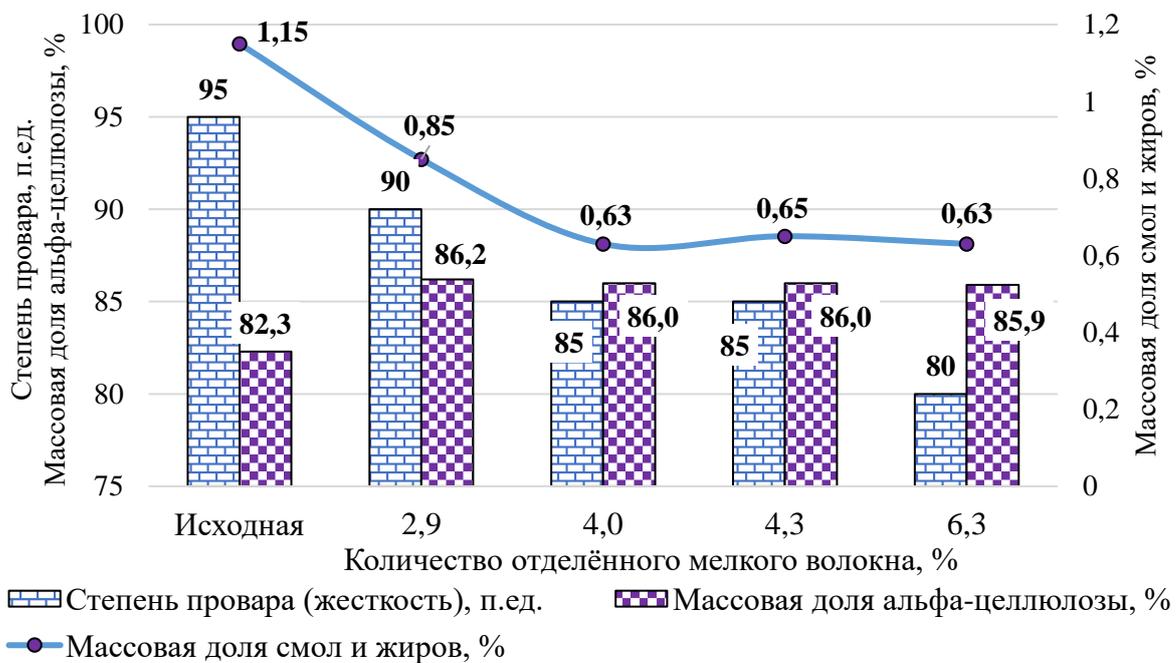


Рисунок 3.29 – Изменение показателей небелёной целлюлозы в зависимости от количества отделённого мелкого волокна

Отделение небольшого количества мелкого волокна в нашем случае привело к некоторому снижению степени провара, т.к. в процессе отделения мелкого волокна в результате сортирования при низкой концентрации массы осуществляется дополнительная промывка целлюлозы, при которой происходит существенное снижение содержания смол и жиров и небольшое снижение массовой доли лигнина в целлюлозе; тщательная промывка целлюлозы способствует также деструкции ряда компонентов технической целлюлозы, способных поглощать перманганат калия, что приводит к снижению жёсткости целлюлозы.

Отделение мелкого волокна, естественно, приводит к некоторому повышению содержания в целлюлозе α -целлюлозы, а главное – существенно повышает эффективность горячего облагораживания по повышению массовой доли α -целлюлозы.

Первые опыты по отбелке целлюлозы после отделения мелкого волокна проведены при тех же условиях, что и отбелка небелёной целлюлозы с мелким волокном. Эти опыты дали неудовлетворительные результаты (в работе не приведены).

Изменение состава целлюлозы в результате отделения мелкого волокна привело к необходимости некоторой коррекции условий обработки целлюлозы на различных ступенях отбелки, особенно на ступени облагораживания целлюлозы.

С целью увеличения массовой доли α -целлюлозы температуру облагораживания повысили и приняли 110 и 120 °С. Результаты этих отбелок целлюлозы приведены в таблице 3.36.

Сравнительные отбелки проведены для целлюлозы без отделения мелкого волокна (образцы 4 и 5) и после отделения мелкого волокна (образцы 6 и 7). Для большей наглядности результаты представлены в виде графиков на рисунках 3.30 и 3.31.

Таблица 3.36 – Влияние температуры ступени горячего щелочного облагораживания на выход и основные показатели целлюлозы, отбеленной по схеме X-Щ-К-Г-ГО-К

Показатели целлюлозы	Исходная небелёная целлюлоза				Нормы показателей целлюлозы для нитрования [16]
	<u>без отделения</u> мелкого волокна		<u>с отделением</u> мелкого волокна (6,3%)		
	Температура на ступени горячего облагораживания, °С				
	110	120	110	120	
Номер образца	4	5	6	7	
Выход белёной целлюлозы %:					
- от исходной небелёной	75,0	74,1	71,0	70,1	
- от целлюлозы после отделения мелкого волокна	-	-	75,3	74,9	
Массовая доля α-целлюлозы, %	90,5	91,5	92,8	91,2	Не менее 92,0
Вязкость 1%-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с	77,7	78,1	66,0	43,4	30-55
Примечание. Расход активного хлора на ступени X – 4,5 % от массы абс. сух. целлюлозы					

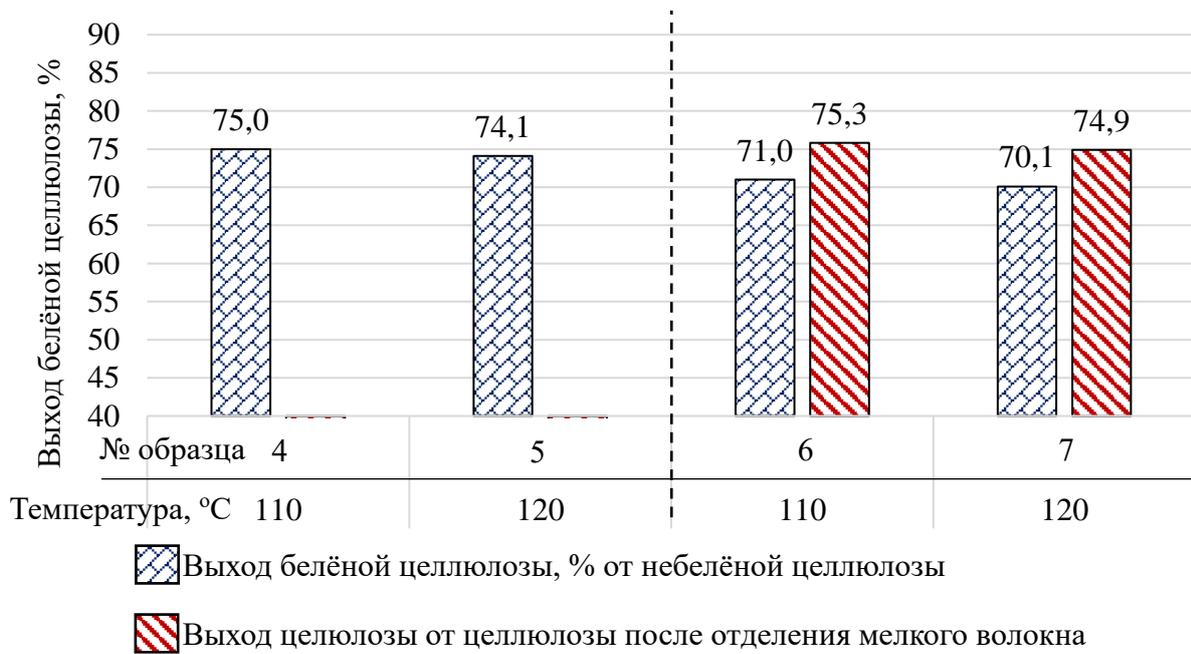


Рисунок 3.30 – Изменение выхода целлюлозы в зависимости от температуры горячего щелочного облагораживания: образцы 4 и 5 без отделения мелкого волокна; образцы 6 и 7 с отделением мелкого волокна (6,3 %; таблица 3.36)

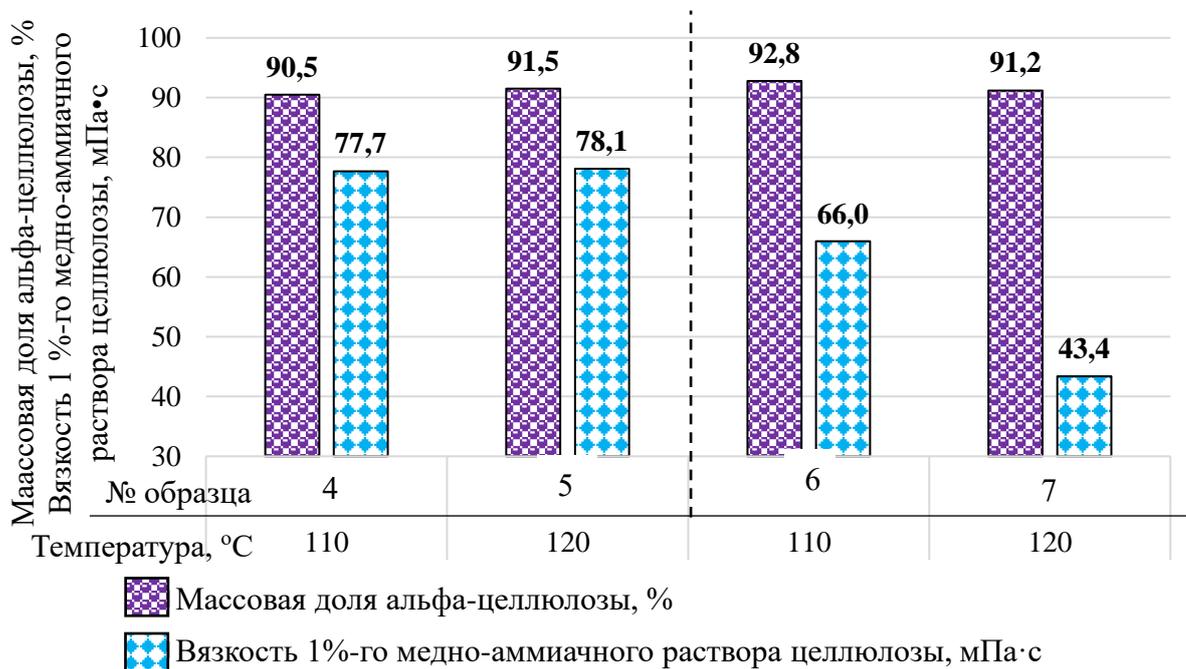


Рисунок 3.31 – Изменение показателей целлюлозы в зависимости от температуры горячего щелочного облагораживания: образцы 4 и 5 без отделения мелкого волокна; образцы 6 и 7 с отделением мелкого волокна (6,3 %; таблица 3.36)

Отбелка целлюлозы без отделения мелкого волокна при 110 и 120 °С дала неудовлетворительные результаты по показателям качества целлюлозы (образцы 4 и 5).

Из данных таблицы 3.36 следует, что отделение мелкого волокна в первую очередь снижает выход белёной целлюлозы от исходной.

Отделение мелкого волокна позволило улучшить показатели белёной целлюлозы. При температуре облагораживания 110 °С:

- массовая доля α -целлюлозы получилась на уровне требуемых норм к целлюлозе для нитрования;

- показатель вязкости белёной целлюлозы превышает норму к целлюлозе для нитрования; возможно, это связано с отделением большого количества мелкого волокна (6,3 %).

При температуре облагораживания 120 °С:

- массовая доля α -целлюлозы получилась ниже уровня требуемых норм к целлюлозе для нитрования, вероятно, вследствие предварительной окислительной деструкции целлюлозы на ступени гипохлоритной отбелки (горячее облагораживание проведено после ступени отбелки гипохлоритом по схеме Х-Щ-К-Г-ГО-К);

- показатель вязкости белёной целлюлозы соответствует требуемым нормам по целлюлозе для нитрования.

Таким образом, задача этой серии отбелок по повышению массовой доли α -целлюлозы выполнена при отделении мелкого волокна и температуре облагораживания 110 °С.

Лучшие результаты получены у образца № 6, поэтому в дальнейших исследованиях использовали температуру облагораживания 110 °С.

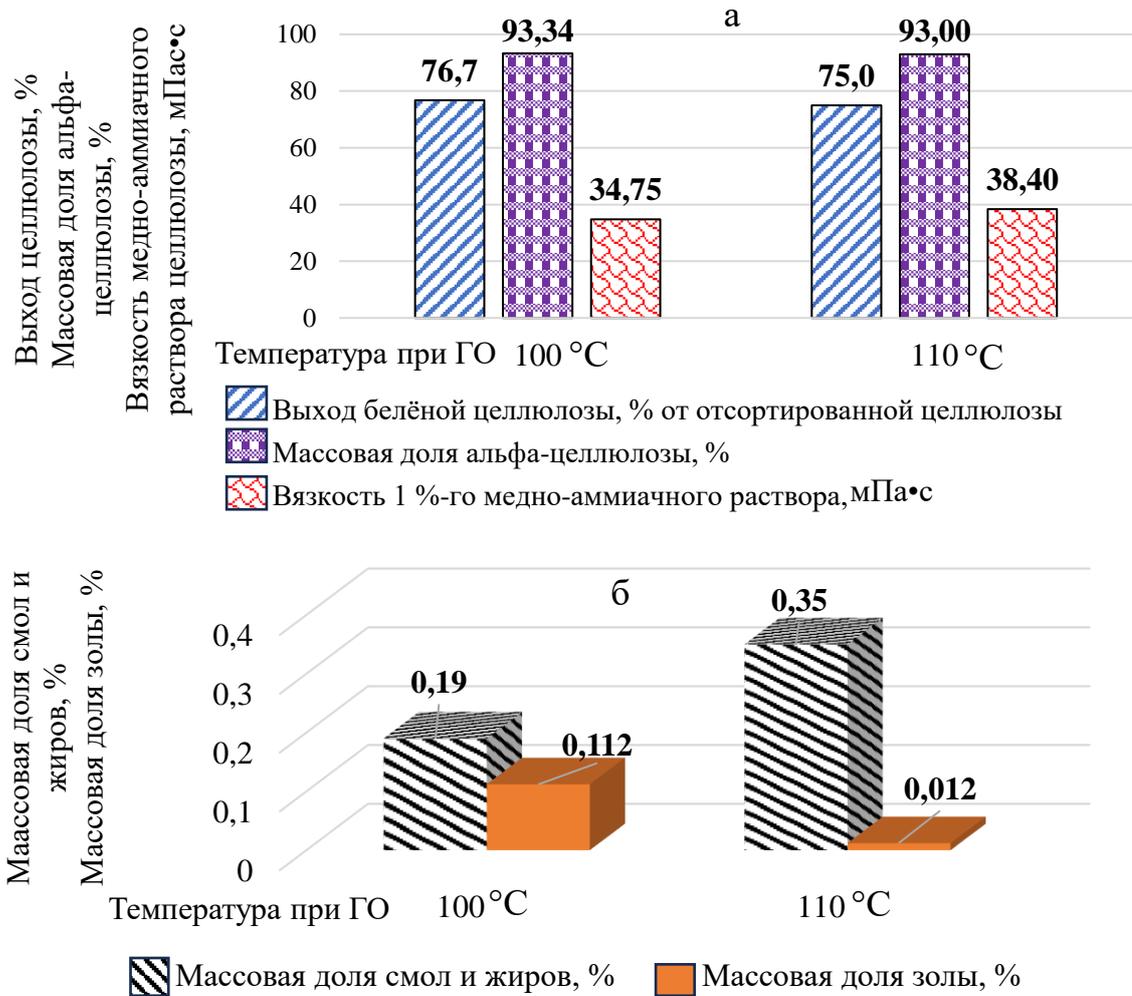
Задача следующего этапа исследований – понизить вязкость целлюлозы до требуемой нормы к целлюлозе для нитрования при сохранении выхода и массовой доли α -целлюлозы. Для снижения вязкости целлюлозы степень отбелки гипохлоритом натрия поставили после ступени горячего щелочного облагораживания, и схема получила вид Х-Щ-К-ГО-Г-К.

В таблице 3.37 приведены результаты отбелок целлюлозы при изменённых условиях по схеме Х-Щ-К-ГО-Г-К.

Таблица 3.37 – Изменения показателей целлюлозы в процессе отбелки по схеме Х-Щ-К-ГО-Г-К (после отделения мелкого волокна от небелёной целлюлозы – 4,3 %)

Показатели целлюлозы	Схема отбелки целлюлозы				Нормы показателей целлюлозы для нитрования [16]
	Х-Щ-К	Х-Щ-К-ГО	Х-Щ-К-ГО-Г-К		
Номер образца	8	9	10	11	
Температура на ГО, °С	–	110	110	100	
Выход белёной целлюлозы, %: - от небелёной исходной	91,4	74,8	71,7	73,4	–
- от отсортированной целлюлозы с отделением мелкого волокна	95,5	78,2	75,0	76,7	–
Массовая доля в целлюлозе, %:					
- альфа целлюлозы	86,0	93,7	93,00	93,34	$\geq 92,0$
- лигнина	0,50	0,25	0,16	0,30	$\leq 0,4$
- смол и жиров	–	–	0,35	0,19	$\leq 0,6$
- золы	–	–	0,01	0,11	$\leq 0,3$
Вязкость 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа•с	–	157,6	38,40	34,75	30-55
Примечание.					
1. Расход активного хлора на ступени Х – 4,5 % от массы абс. сух. целлюлозы.					
2. Расход активного хлора на ступени Г – 1,5 % от массы абс. сух. целлюлозы.					

Более наглядно представлено на рисунке 3.32.



а – выход целлюлозы, массовая доля α -целлюлозы, вязкость 1%-го медно-аммиачного раствора целлюлозы; б – массовая доля золы, смол и жиров

Рисунок 3.32 – Результаты отбелок целлюлозы в зависимости от температуры на ступени ГО по схеме X-Щ-К-ГО-Г-К

Из данных таблицы 3.37 следует, что проведение отбелки гипохлоритом натрия после ГО привело к снижению вязкости целлюлозы и способствовало получению целлюлозы требуемой вязкости при соответствии всех остальных показателей качества нормам требований по целлюлозе для нитрования.

Анализ показателя «Выход целлюлозы» показывает, что наибольшие потери волокна имеют место, естественно, на ступени горячего облагораживания, где из целлюлозы удаляются главным образом гемицеллюлозы, низкомолекулярные фракции целлюлозы, экстрактивные вещества и, частично, лигнин. Потери на ступенях делигнификации (X-Щ-К) и отбелки значительно ниже. Общий выход

белёной целлюлозы (после отбелки и облагораживания с отделением 4,3 % мелкого волокна от небелёной целлюлозы) ~71,7 %.

Отделение мелкого волокна при неизменных других условиях позволило улучшить все показатели качества белёной целлюлозы – массовая доля альфа-целлюлозы (~ 93 %), вязкость целлюлозы, при сохранении всех остальных показателей неизменными, и все остальные показатели также соответствуют требованиям норм по целлюлозе для нитрования.

Однако считаем, что выход белёной целлюлозы образца 10 несколько заниженный, поэтому решили провести процесс отбелки с облагораживанием при несколько пониженной температуре 100 °С. Результаты этой отбелки также приведены в таблице 3.37. Исходя из данных таблицы 3.37 и рисунка 3.32 следует, что и с облагораживанием при 100 °С при всех прочих прежних условиях можно получить хорошие результаты. Оба образца целлюлозы получены с высокими показателями массовой доли альфа-целлюлозы (93,0-93,3 %), с соответствующим нормам показателем вязкости, а все остальные показатели качества в этом случае соответствуют требованиям норм. Выход белёной целлюлозы составляет 73,4 %, что заметно выше, чем в случае облагораживания при 110 °С (на 1,7 %).

Следовательно, по разработанной схеме Х-Щ-К-ГО-Г-К и при предлагаемых условиях отбелки и облагораживания (при температурах 100 и 110 °С) из древесной сульфитной целлюлозы можно получить целлюлозу для нитрования после отделения мелкого волокна в количестве 3-4 %.

Выводы по разделу 3.5.

Таким образом, из еловой сульфитной целлюлозы довольно высокой жёсткости (с массовой долей лигнина 3,5 %) по разработанной схеме Х-Щ-К-ГО-Г-К и полученным в результате исследований условиям обработки на всех ступенях отбелки и облагораживания с использованием всего трёх отечественных реагентов (хлора, гидроксида натрия и гипохлорита натрия) получили древесную целлюлозу для нитрования по всем показателям качества соответствующую нормам для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П.

3.6 Характеристика сточных вод отбели и облагораживания по разработанным схемам сульфитной целлюлозы для химической переработки

Цель раздела – экологическая оценка разработанных схем отбели и облагораживания древесной целлюлозы для химической переработки (ХП).
Образцы исходной небелёной целлюлозы:

- промышленная «жёсткая» бисульфитная целлюлоза с высокой массовой долей лигнина, применяемая обычно для получения бумаги;
- «мягкая» сульфитная целлюлоза с невысокой долей лигнина (полученная в лабораторных условиях), используемая традиционно при получении целлюлозы для ХП.

Исследования проведены с целью получения белёной и облагороженной целлюлозы вискозной и для нитрования.

В технологии получения белёной целлюлозы стадии отбели и облагораживания обычно являются самыми загрязняющими окружающую среду этапами производства, на которых образуются токсичные хлорорганические соединения.

Непрерывный рост требований к качеству белёной целлюлозы со стороны потребителей и планомерное ужесточение законодательства в области охраны окружающей среды вызывают необходимость постоянного совершенствования существующей технологии отбели целлюлозы.

Применение наилучших доступных технологий является наиболее эффективным решением для обеспечения общего высокого уровня охраны окружающей среды, сбережения материальных и энергетических ресурсов [92].

Нормирование сброса хлорорганических соединений направлено на снижение выделения их в окружающую среду за счёт технологических процессов, позволяющих минимизировать или предотвратить образование и попадание токсичных устойчивых соединений в готовую продукцию и окружающую среду [64, 93].

Нормирование по качеству и количеству загрязняющих веществ в сточных водах проводится по нескольким показателям, основными из которых являются

БПК (биохимическое потребление кислорода), ХПК (химическое потребление кислорода) и АОХ (адсорбируемые органические галогены), характеризующие токсичность сточных вод. Эти показатели наиболее полно отражают влияние загрязняющих веществ на водоём [25, 27].

В главных мировых регионах-производителях целлюлозы наблюдается интенсивный переход на отбелку целлюлозы по ECF (Elemental Chlorine Free) и TCF (Total Chlorine Free) технологиям. Обе технологии направлены на охрану окружающей среды, эффективны и позволяют получать высококачественную белёную целлюлозу.

Отбелка по ECF-технологии приводит к существенному снижению в сточных водах отбелки целлюлозы величины АОХ, а отбелка по TCF-технологии исключает образование АОХ [78].

Наиболее удачной и экономически целесообразной сегодня считается ECF-технология [77].

Традиционно белёную облагороженную целлюлозу для химической переработки получают из «мягкой» небеленой сульфитной целлюлозы с низкой массовой долей лигнина.

В настоящее время из экономических соображений на целлюлозно-бумажных предприятиях России в основном вырабатывают бисульфитную «жёсткую» целлюлозу с высокой долей лигнина. Ранее в работе [94] авторами показана возможность получения целлюлозы для ХП из «жёсткой» бисульфитной целлюлозы повышенного выхода отбелкой и облагораживанием по новой технологии (без использования элементного хлора).

В разработанных нами технологиях ECF- и TCF-отбелки и облагораживания целлюлозы для делигнифицирующей ступени используется весьма экологичный реагент – пероксид водорода в кислой среде (ступень Пк) для отбелки и бисульфитной, и сульфитной целлюлозы. Из положительных моментов данного способа делигнификации целлюлозы можно выделить его относительно невысокую стоимость, возможность снижения показателя АОХ в сточных водах,

более низкую, по сравнению с традиционной пероксидной обработкой в щелочной среде, коррозионную активность отбеливающего раствора [79, 83].

Как известно, пероксид водорода является эффективным делигнифицирующим и обесцвечивающим реагентом. При оптимальном подборе технологических параметров на различных ступенях обработки можно получить хорошо делигнифицированную, прочную целлюлозу с высокой и стабильной белизной. Применение пероксида водорода позволяет качественно изменить состав сточных вод и значительно сократить общий сброс загрязнений после отбеливания [83].

Для ступеней отбеливания (добелки) бисульфитной «жесткой» целлюлозы (ЕСF-технология) нами принят хлорит натрия, отбеливающим агентом которого является диоксид хлора (ClO_2). В мировой практике ClO_2 широко применяется в отбеливании целлюлозы, особенно сульфатной. Диоксид хлора – хлорсодержащий реагент, но образующиеся при отбеливании диоксидом хлора хлорорганические соединения хорошо удаляются при биологической очистке сточных вод, так как легко разлагаются активным илом очистных сооружений [19].

Однако вследствие высокой взрывоопасности ClO_2 и невозможности его транспортировки производство диоксида хлора сосредоточено на месте потребления, т.е. в данном случае на целлюлозно-бумажных предприятиях. С целью устранения такого недостатка в предлагаемых нами технологиях диоксид хлора заменён на хлорит натрия (ступень ХТ), который по окислительному потенциалу и избирательности близок к диоксиду хлора, к тому же транспортабелен, а его растворы стабильны даже на свету [35].

Из преимуществ отбеливания хлоритом натрия отмечают отсутствие влияния на результат качества используемой воды (жесткости и присутствия ионов металлов), возможность достижения высокой степени белизны целлюлозы, незначительную деградацию углеводной части, низкий уровень АОХ и ХПК промывных вод [12, 95].

В результате исследований для отбеливания «жесткой» целлюлозы в качестве базовой разработана схема Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К и получены различные схемы отбеливания и облагораживания целлюлозы, несколько отличающиеся от базовой.

При отбелке «жесткой» бисульфитной целлюлозы ЕСF-схема Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К рекомендована в качестве оптимальной при получении целлюлозы для нитрования (см. подраздел 3.4.3, стр. 123); для получения вискозной целлюлозы – схема Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-Г-К (см. раздел 3.4.4).

Для отбелки сульфитной «мягкой» целлюлозы как на стадии делигнификации, так и на стадии отбелки нами использован один окислительный отбеливающий реагент – Н₂О₂ (ступени Пк и П).

В результатах исследований по получению растворимой целлюлозы из «мягкой» сульфитной небелёной целлюлозы с невысокой долей лигнина (около 1,5 %) разработаны ТСF-схема отбелки целлюлозы для нитрования – Пк-Щ-ГО-К (см. подраздел 3.3.2) и для вискозной целлюлозы – ТСF-схема Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂ (см. подраздел 3.3.3).

Все схемы отбелки, как принято традиционно, заканчиваются кисловкой – обязательная обработка (не является ступенью отбелки).

Задача рассматриваемого этапа исследований – сравнительная оценка экологичности процессов отбелки и облагораживания древесной сульфитной «мягкой» и бисульфитной «жесткой» целлюлозы для ХП по новым оригинальным ЕСF- и ТСF-технологиям.

В качестве исходного сырья для отбелки и облагораживания использована производственная бисульфитная «жесткая» целлюлоза (Соликамского ЦБК) с высокой массовой долей лигнина (6,1 %, подраздел 3.4) и сульфитная «мягкая» целлюлоза, полученная варками промышленной щепы в лабораторных автоклавах с варочной кислотой лабораторного приготовления (подраздел. 3.2).

Характеристики использованных для исследований образцов целлюлозы приведены в таблице 3.38.

Таблица 3.38 – Характеристика образцов исходных небелёных бисульфитной и сульфитной целлюлоз

Показатели целлюлоз	Вид целлюлозы	
	бисульфитная (Соликамского ЦБК)	сульфитная (лабораторных варок)
Степень провара (жѐсткость), п.ед.	130	45
Число Каппа	40,3	9,8
Массовая доля в целлюлозе, %:		
- лигнина;	6,1	1,5
- смол и жиров	1,3	1,4
Белизна, %	60,6	61,8
Вязкость 1%-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с	Не определяется (целлюлоза «жѐсткая»)	75,0

Из данных таблицы 3.38 следует, что бисульфитная целлюлоза «жѐсткая» (степень провара – 130 п.ед.) с высокой массовой долей лигнина (6,1 %), а «мягкая» целлюлоза получена со степенью провара 45 п.ед. с низкой массовой долей лигнина (1,5 %).

Во всех схемах делигнификация принята экологически безопасная – пероксидом водорода в кислой среде с обязательной последующей щелочной обработкой (Пк–Щ). На ступени Пк используется, кроме H_2O_2 , катализатор молибдат натрия (Na_2MoO_4) и серная кислота (H_2SO_4) для создания кислой среды. В этом случае одновременно проявляется эффект синергизма в каталитической системе «молибдат натрия – серная кислота». При этом серная кислота промотирует активность пероксокомплексов, одновременно стабилизируя пероксидный раствор [36, 81, 96].

На ступенях обработки хлоритом натрия (X_{T1} и X_{T2}) используется ещё HCl , так как отбеливающий агент ClO_2 выделяется из хлорита в кислой среде.

Получение сульфитной целлюлозы для химической переработки обязательно включает горячее щелочное облагораживание (ГО), на котором расход $NaOH$ принят (по результатам предыдущих исследований) 13 % от абсолютно сухой

целлюлозы при облагораживании бисульфитной целлюлозы и 12 % – для сульфитной целлюлозы.

Для облегчения и правильной оценки характеристики промывных вод, образующихся при отбелке и облагораживании, в таблице 3.39 приведены изменения показателей целлюлоз в процессе отбелки.

Отбелка бисульфитной «жесткой» целлюлозы с высокой массовой долей лигнина с целью получения целлюлозы для нитрования проведена по ЕСF-схеме Пк–Щ–ХТ₁–ГО–ХТ₂–К. В результате отбелки получена целлюлоза, соответствующая нормам древесной целлюлозе для нитрования (табл. 3.39).

Таблица 3.39 – Изменение показателей качества «жесткой» бисульфитной целлюлозы в процессе отбелки по разработанной схеме (подраздел 3.4.3 таблица 3.28)

Ступени отбелки	Выход целлюлозы, %	Степень делигнификации, %	Показатели целлюлозы					
			Степень провара, п.ед.	Массовая доля в целлюлозе, %:			Динамическая вязкость, мПа·с	Белизна, %
				лигнина, %	α-целлюлозы	смола и жиров		
Схема отбелки «жесткой» целлюлозы Пк – Щ – ХТ ₁ – ГО – ХТ ₂ – К								
Исходная цел-за	–	–	130,0	6,10	–	1,3	–	60,6
Пк – Щ	95,2	46,7	92,5	3,20	–	0,61	40,2	60,3
ХТ ₁	92,8	76,7	50,0	1,40	–	–	60,9	83,0
ГО	77,8	85,0	20,0	0,90	92,1	0,23	75,5	–
ХТ ₂ – К	74,8	96,7	8,0	0,20	92,6	0,22	50,1	90,1
Нормы по древесной сульфитной целлюлозе для нитрования [16]				≤ 0,4	≥ 92,0	≤ 0,60	30-55	–

В задачи нашей работы входила экологическая оценка отбелки и облагораживания древесной целлюлозы для нитрования.

Качественные характеристики сточных вод, сбрасываемых на внеплощадочные очистные сооружения или в природные водоемы, являются одним из основных аспектов, позволяющих обосновать необходимость внедрения

в производство ECF и TCF технологий отбелки. Согласно нормативам ЕС, уровень загрязнённости биологически очищенных сточных вод при производстве белой целлюлозы не должен превышать следующих величин, килограмм на тонну воздушно-сухой целлюлозы [97]:

- БПК₅ 0,3–1,5;
- ХПК 10–23;
- АOX ≤ 0,25, где АOX – адсорбируемые органические галогены, характеризуют образующееся при отбелке количество хлорорганических соединений.

В таблице 3.40 приведены основные характеристики промывных вод, образующихся при отбелке «жесткой» бисульфитной хвойной целлюлозы.

Таблица 3.40 – Значения показателей промывных вод по ступеням отбелки бисульфитной «жесткой» целлюлозы по ECF-схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К

Показатели воды	Значение показателей промывных вод по ступеням отбелки					Суммарные показатели сточных вод	
	Пк	Щ	ХТ ₁	ГО	ХТ ₂ -К	до биологической очистки	после биологической очистки (расчётные)
ХПК, мгО ₂ /л	36,0	16,0	24,0	56,0	16,0	92,0*	41,4*
БПК ₅ , мгО ₂ /л	2,73	8,78	1,08	8,29	3,36	24,24	0,24
pH	6,7	8,0	5,3	10,2	6,18
Показатели на 1 т воздушно-сухой целлюлозы							
ХПК, кг/т	17,69	7,94	12,27	27,12	7,14	45,04*	20,27*
БПК ₅ , кг/т	1,34	4,35	0,55	4,02	1,50	11,76	0,12
АОХ	0,78					0,78	0,24
Примечания. Показатели со знаком * рассчитаны без учета промывных вод ступени ГО, так как эти воды не сбрасываются в сток, а используются для получения варочной кислоты (в них много щелочи)							

Показатель АОХ рассчитан по эмпирической формуле Гермгарда [27]:

$$\text{АОХ} = (0,07 \dots 0,1) \left[X + \frac{\Gamma}{2} + \frac{D}{5} \right],$$

где X – расход элементного хлора, кг/т целлюлозы (в ед. активного хлора);

Γ – расход гипохлорита натрия, кг/т (в ед. активного хлора);

D – расход диоксида хлора, кг/т (в ед. активного хлора).

В нашем случае для отбелки целлюлозы из хлорсодержащих реагентов использован только хлорит натрия, который в кислой среде гидролизуеться с образованием ClO_2 . Расход ClO_2 (в ед. активного хлора) составил: на ступени X_{T1} – 4,3 %, на X_{T2} – 2,0 % от абсолютно сухой целлюлозы (см. таблицу 3.27). На 1 т воздушно-сухой целлюлозы величина АОХ составит

$$\frac{880 * 6,3}{100} = 55,44 \text{ кг/т целлюлозы (в ед. активного хлора).}$$

$$\text{АОХ} = 0,07 * \left[0 + \frac{0}{2} + \frac{55,44}{5} \right] = 0,78 \text{ кг/т целлюлозы.}$$

Наиболее загрязнённые промывные воды с высокими значениями ХПК получены со ступени ГО, что связано с содержанием в этой воде большого количества остаточной активной щёлочи и растворенной органики.

Отработанный щёлок от горячего облагораживания после промывки облагороженной целлюлозы имеет концентрацию общей щёлочи 8–12 %, 15–20 % которой составляет свободную щёлочь; остальная щёлочь связана с кислыми продуктами деградации полисахаридов.

На сульфитцеллюлозных заводах, использующих для варки целлюлозы натриевое основание, примерно 50 % свежей щёлочи на приготовление варочной кислоты можно заменить щёлочью из отработанного щёлока после горячего облагораживания. Для удаления из этого щёлока летучих кислот его предварительно следует продувать паром [35].

Из ступеней делигнификации и отбелки более высокие показатели ХПК – у промывных вод со ступеней Пк и X_{T1} , что также связано с удалением остаточного лигнина (после варки) на этих ступенях и, соответственно, со снижением выхода целлюлозы, т.е. переходом в промывные воды углеводной части.

В нашем случае для исследований использована целлюлоза высокого выхода с высокой долей лигнина (6,1 %). В процессе отбели и облагораживания в промывные воды переходит 5,9 % лигнина, 19 % углеводных компонентов, смол и жиров (таблица 3.39).

После биологической очистки в сточных водах остается в основном лигнин; все остальные органические соединения окисляются, минерализуются и переходят в раствор (в стоки). Лигнин практически не поддается биологическому окислению.

Учитывая, что биологическая очистка сточных вод позволяет снизить показатели ХПК и АОХ на 55 и 70 % соответственно [98, 99], а БПК₅ (по данным ООО «ЦБК Кама») – на 99 %, биологически очищенные сточные воды после отбели целлюлозы по разработанной схеме будут характеризоваться значениями качественных показателей на хорошем уровне (таблица 3.40), т.е. показателей, характеризующих качество сточных вод после биологической очистки. Р+басчёт осуществлялся по формуле

$$C = A \cdot B / 100 \%,$$

где С – величина показателей промывных вод после биологической очистки, кг/ т целлюлозы;

А – величина показателей промывных вод до биологической очистки, кг/т целлюлозы (определены в лабораторных условиях);

В – величина показателей, оставшихся в промывных водах, % (расчётное с учётом данных литературы [98, 99] и предприятия ООО «ЦБК Кама»).

Расчёты по остаточным загрязнениям после биологической очистки приведены ниже:

$$\text{БПК}_5 = 11,76 \text{ кг/т} * 1 \% / 100 \% = 0,12, \text{ кг/т};$$

$$\text{ХПК} = 45,04 \text{ кг/т} * 45 \% / 100 \% = 20,27, \text{ кг/т};$$

$$\text{АОХ} = 0,78 \text{ кг/т} * 30 \% / 100 \% = 0,24, \text{ кг/т}.$$

Для большинства стран, имеющих развитую целлюлозно-бумажную промышленность, уровень сброса АОХ ограничен 0,25 кг/т [27].

Таким образом, показатели качества сточных вод отбелки «жесткой» целлюлозы с высокой долей лигнина при отбелке по ECF-технологии после биологической очистки соответствуют нормативам ЕС.

При использовании для отбелки целлюлозы диоксида хлора образующиеся хлорорганические соединения являются нестойкими и на 90 % усваиваются активным илом на станциях биологической очистки сточных вод [95].

Образец небелёной сульфитной «мягкой» целлюлозы получен (в лабораторных условиях) низкой жесткости (45 п.ед.) с невысокой массовой долей лигнина. Поэтому отбелка принята по ещё более экологически безопасной TCF-технологии с использованием только одного окислительного отбеливающего реагента – H_2O_2 .

В таблице 3.41 представлены изменения показателей качества «мягкой» целлюлозы в процессе отбелки по разработанным схемам

Таблица 3.41 – Изменение показателей качества «мягкой» сульфитной целлюлозы в процессе отбелки по разработанным схемам

Ступени отбелки	Выход целлюлозы, %	Степень делигнификации, %	Показатели целлюлозы					
			Степень провара, п.ед.	Массовая доля в целлюлозе, %:			Динамическая вязкость, мПа·с	Белизна, %
				лигнина, %	α-целлюлозы	смолов и жиров		
Схемы отбелки «мягкой» целлюлозы: 1 – короткая схема Пк–Щ–ГО–К								
Исходная цел-за	–	–	45,0	1,40	80,3	1,32	75,0	61,8
Пк–Щ	97,8	65,3	10,0	0,30	84,3	1,15	45,6	–
Пк–Щ–ГО	83,5	80,0	8,0	0,28	94,8	0,33	50,8	73,9
Нормы по древесной сульфитной целлюлозе для нитрования [16]				≤ 0,4	≥ 92,0	≤ 0,60	30-55	–
2 – полная схема Пк–Щ–ГО–П ₁ –К ₁ –П ₂ –К ₂								
Пк–Щ–ГО–* П ₁ –К ₁ –П ₂ –К ₂	79,6	96,4	2,0	0,03	94,0	0,13	22,6	91,6
Нормы для вязкой сульфитной целлюлозы ГОСТ 5982				–	≥ 92,0	≤ 0,30	24 ± 2,5	≥ 90,0
Примечание. *Пк–Щ–ГО – делигнификация и облагораживание целлюлозы; П ₁ –К ₁ –П ₂ –К ₂ – отбелка (добелка) целлюлозы								

Из «мягкой» сульфитной целлюлозы с низкой массовой долей лигнина уже после ступени ГО (т.е. по короткой ТCF-схеме Пк–Щ–ГО–К) получается белёная облагороженная целлюлоза с показателями качества, соответствующими свойствам целлюлозы для нитрования (таблица 3.41), а при отбелке по полной ТCF-схеме Пк–Щ–ГО–П₁–К₁–П₂–К₂ получена целлюлоза, соответствующая требованиям норм ГОСТ 5982 на вискозную сульфитную целлюлозу (таблица 3.41).

Характеристики промывных вод от отбелки сульфитной «мягкой» целлюлозы (таблицы 3.42 и 3.43) показывают, что промывные воды от всех ступеней отбелки (кроме ступени ГО) имеют близкие показатели. Такая равномерность качества промывных вод по ступеням отбелки целлюлозы объясняется тем, что на всех ступенях отбелки используется H₂O₂ (сильный окислитель).

Таблица 3.42 – Значения показателей промывных вод по ступеням отбелки древесной сульфитной «мягкой» целлюлозы по ТCF-схеме Пк–Щ–ГО–К – для нитрования

Показатели целлюлозы	Значения показателей промывных вод по ступеням			Суммарные показатели сточных вод	
	Пк	Щ	ГО-К	до биологической очистки	после биологической очистки (расчётные)
ХПК, мгО ₂ /л	32,0	32,0	63,64	64,00*	28,80*
БПК ₅ , мгО ₂ /л	1,38	5,95	5,77	13,10	0,13
рН	6,84	7,99	9,28	–	–
Показатели на 1 т воздушно-сухой целлюлозы					
ХПК, кг/т	11,88	13,01	27,07	24,89*	11,20*
БПК ₅ , кг/т	0,48	2,42	2,46	5,36	0,05
АОХ	0			0	0
Примечание. Показатели со знаком * рассчитаны без учета промывных вод ступени ГО, так как эти воды не сбрасываются в сток, а используются для получения варочной кислоты (в них много щёлочи).					

Таблица 3.43 – Значения показателей промывных вод по ступеням отбелки древесной сульфитной «мягкой» целлюлозы по TCF-схеме Пк–Щ–ГО–П₁–К₁–П₂–К₂ – для вязкой целлюлозы

Показатели целлюлозы	Значения показателей промывных вод по ступеням					Суммарные показатели сточных вод	
	Пк	Щ	ГО	П ₁ -К ₁	П ₂ -К ₂	до биологической очистки	после биологической очистки (расчётные)
ХПК, мгО ₂ /л	32,0	32,0	63,64	32,0	24,0	120,00*	54,00*
БПК ₅ , мгО ₂ /л	1,38	5,95	5,77	0,28	8,31	21,69	0,22
pH	6,84	7,99	9,28	8,47	8,77	–	–
Показатели на 1 т воздушно-сухой целлюлозы							
ХПК, кг/т	11,88	13,01	27,07	14,04	8,71	47,64*	21,44*
БПК ₅ , кг/т	0,48	2,42	2,46	0,12	3,02	8,50	0,09
АОХ	0					0	0
Примечание. Показатели со знаком * рассчитаны без учета промывных вод ступени ГО, так как эти воды не сбрасываются в сток, а используются для получения варочной кислоты (в них много щёлочи).							

Итоговые характеристики сточных вод от всех ступеней отбелки (т.е. общего потока стоков) после биологической очистки соответствуют по основным показателям (ХПК и БПК₅) нормативам ЕС, при этом показатель АОХ равен 0, т.к. в схеме отбелки не используются хлор и хлорсодержащие реагенты

Отличительная особенность сточных вод от отбелки по схеме TCF – отсутствие АОХ.

В наших исследованиях отбелки бисульфитной и сульфитной целлюлоз проведены с целью получения растворимой целлюлозы для ХП, также очень важным является характеристика промывных и сточных вод.

Экологическая характеристика сточных вод отбелки и облагораживания и бисульфитной, и сульфитной целлюлозы после биологической очистки по основным показателям (ХПК, БПК₅ и АОХ) соответствуют нормативам ЕС.

Важное преимущество рассматриваемых ЕСF- и TCF-схем отбелки бисульфитной и сульфитной целлюлоз – пероксид водорода, активированный молибдатом, сравнительно недорогой и селективный метод делигнификации, который может быть внедрён на существующих отбельных установках без значительных капитальных затрат [83].

Экологическая оценка разработанных ЕСF и ТСF технологий отбели и облагораживания древесной бисульфитной и сульфитной целлюлоз показывает значительное снижение загрязнений сточных вод и атмосферного воздуха по сравнению традиционной технологией отбели наряду с полученной белёной и облагороженной древесной целлюлозой для ХП с показателями качества, соответствующими нормам для целевых видов целлюлозы; при этом сточные воды от отбели по предлагаемым схемам после биологической очистки по основным показателям (ХПК, БПК₅ и АОХ) соответствуют нормативам ЕС.

3.7 Техничко-экономическая оценка отбели сульфитной целлюлозы по предлагаемой технологии

Ориентировочный экономический расчёт (см. приложение 1) показал, что отбелку «жёсткой» сульфитной еловой целлюлозы с получением растворимой целлюлозы для нитрования по разработанной схеме Пк-Щ-Х_{T1}-ГО-Х_{T2}-К можно считать экономически целесообразной. Материальные затраты, в том числе на отбеливающие реагенты для отбели целлюлозы, в зависимости от вида отбеливаемой сульфитной целлюлозы, сопоставимы с затратами на химикаты при отбелке сульфитной целлюлозы на предприятиях по действующим схемам. С учётом значительно высокой цены исходного сырья (хлопка) по сравнению с ценой предлагаемого в работе возобновляемого отечественного сырья (древесины), экономическая эффективность перехода на получение древесной растворимой целлюлозы не вызывает сомнений.

Предлагаемая схема может быть внедрена на любом действующем целлюлозно-бумажном предприятии без значительных капиталовложений, т.к. для отбели целлюлозы по схеме Пк-Щ-Х_{T1}-ГО-Х_{T2}-К не требуется конструктивно сложного оборудования, как при КЩО, и нет необходимости в строительстве специального взрывоопасного цеха для производства диоксида хлора (в нашей схеме диоксид хлора заменён на хлорит натрия), широко используемого в мировой практике для отбели целлюлозы, что даёт конкурентное преимущество и при проектировании новых отбельных цехов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Исследована технология отбелки и облагораживания древесной целлюлозы различной степени провара и получены наиболее востребованные виды целлюлозы для химической переработки – вискозная и для нитрования – по технологии, разработанной на кафедре ранее при отбелке целлюлозы для производства бумаги – схема Пк-Щ-Х_{T1}-Щ-Х_{T2}-К.

2. По этой бесхлорной технологии (без использования элементного хлора) использован во всех схемах отбелки нетрадиционный уникальный способ делигнификации (Пк-Щ).

3. Целлюлоза для нитрования получена:

– из «мягкой» целлюлозы (глубокой степени провара жёсткостью 40-45 п.ед.) – по ТCF-схеме Пк-Щ-ГО-К;

– из среднежёсткой целлюлозы (жёсткостью 75 п.ед.) – по ECF-схеме Пк-Щ-Х_T-ГО-К.

4. Вискозная целлюлоза получена:

– из «мягкой» целлюлозы – по ТCF-схеме Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂;

– из среднежёсткой целлюлозы – по схеме Пк-Щ-Х_T-ГО-Г-К.

5. Впервые исследована возможность и целесообразность получения растворимой целлюлозы для химической переработки из бисульфитной древесной «жёсткой» целлюлозы повышенного выхода (жёсткостью 130 п.ед.), традиционно используемой в производстве бумаги. В результате исследований целлюлозу для нитрования получили по ECF-схеме Пк-Щ-Х_{T1}-ГО-Х_{T2}-К, вискозную целлюлозу – по схеме Пк-Щ-Х_{T1}-ГО-Х_{T2}-Г-К. В разработанных схемах условия обработки целлюлозы на всех ступенях отбелки и облагораживания «жёсткой» целлюлозы оптимизированы с применением компьютерных технологий совместно с надёжным математическим аппаратом.

6. Выявлены основные закономерности процессов делигнификации и отбелки «жёсткой» целлюлозы по разработанной технологии; установлена динамика изменений физико-химических свойств, структурных и морфологических свойств волокон целлюлозы в процессе отбелки и облагораживания и влияние этих

характеристик на качественные показатели получаемой белёной и облагороженной целлюлозы для химической переработки, в частности для нитрования.

7. Впервые исследована возможность и целесообразность отбелки и облагораживания древесной еловой «жёсткой» (~ 95 п.ед.) сульфитной целлюлозы с применением элементного хлора. С использованием только трёх отечественных реагентов – элементного хлора, гидроксида натрия и гипохлорита натрия; разработана схема Х-Щ-К-ГО-Г-К с получением древесной целлюлозы для нитрования. В настоящее время целлюлоза для нитрования по этой технологии получается в промышленных масштабах в ограниченных количествах.

8. Все полученные образцы белёной и облагороженной целлюлозы вискозной и для нитрования по всем показателям качества соответствуют требованиям норм к целевым видам растворимой целлюлозы. По показателям качества белёная и облагороженная древесная растворимая целлюлоза не уступает хлопковой растворимой целлюлозе.

9. Исследованы характеристики промывных и сточных вод, получающихся при отбелке по разработанным и использованным схемам отбелки и облагораживании целлюлозы по бесхлорным ECF- и TCF-технологиям. Результаты исследований показали, что сточные воды от отбелки хвойной еловой целлюлозы по предлагаемым схемам после биологической очистки по основным показателям (ХПК, БПК₅ и АОХ) соответствуют нормативам Евросоюза.

10. В работе при получении целлюлозы для химической переработки предусмотрена замена широкоиспользуемого в мировой практики сырья – хлопка отечественным возобновляемым сырьём – древесиной. При этом цена хлопкового сырья более чем в 2 раза превышает цену предлагаемого древесного сырья. С учётом этого, а также выполненных ориентировочных расчётов по материальным затратам на химикаты для отбелки и облагораживания сульфитной целлюлозы, экономическая эффективность перехода на получение древесной растворимой целлюлозы по разработанной технологии не вызывает сомнений.

11. Все разработанные схемы отбелки и облагораживания «мягкой» и «жёсткой» сульфитной древесной целлюлозы – оригинальные, основанные на

разработанной нами ранее технологии отбеливания целлюлозы для производства бумаги. Получен патент на изобретение по результатам исследований (в соавторстве).

12. Реализация предлагаемой технологии на действующем сульфитцеллюлозном заводе не требует больших капитальных затрат и обеспечит двойное импортозамещение в производстве целлюлозы для химической переработки:

– по сырью – замена импортного хлопка на возобновляемое отечественное сырьё – древесину;

– по готовой продукции – целлюлоза для химической переработки в России в настоящее время – импортная.

13. Для АО «Гознак» была разработана технология получения сульфитной вискозной целлюлозы из полубелёной древесной «жесткой» целлюлозы. Оценка работы предприятием: «Результаты, полученные по итогам выполнения работы, успешно прошли экспертную верификацию и нашли безусловное практическое применение в рамках перспективной деятельности АО «Гознак».

14. На АО «Туринский ЦБЗ» проведена опытная выработка белёной и облагороженной древесной сульфитной целлюлозы для нитрования, которая по качественным показателям соответствует сульфитной целлюлозе ЦА марки П (для нитрования).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ECF – elemental chlorine free (отбелка без применения элементного хлора);

FQA – Fiber Quality Analyzer (анализатор качества волокна);

TSCF – total chlorine free (отбелка без хлора и хлорсодержащих реагентов);

\mathcal{X} – независимая переменная в планах Бокса экспериментов.

Абс. сух. – абсолютно сухой;

АОХ – адсорбируемые органические соединения хлора;

АСУТП – автоматизированная система управления технологическим процессом;

БПК – биохимическое потребление кислорода;

Г – отбелка гипохлоритом натрия;

ГО – горячее щелочное облагораживание;

Д – отбелка диоксидом хлора;

Ед. акт. хлора – единицы активного хлора;

Ед. ClO_2 – единицы диоксида хлора

ЕПС – естественная поглотительная способность;

ИК-спектр – инфракрасный спектр;

К – кислотка (обработка кислотой);

КЩО – кислородно-щелочная отбелка;

O_3 – обработка озоном;

ООО – общество с ограниченной ответственностью;

П – отбелка пероксидом водорода в щелочной среде;

П. ед. – перманганатные единицы (единицы измерения жёсткости целлюлозы);

Пд – пероксидная делигнификация в щелочной среде;

Пк – пероксидная делигнификация в кислой среде;

ПНИПУ – пермский национальный исследовательский политехнический университет;

РФ – российская федерация;

СП – степень полимеризации;

ТЦБП – технология целлюлозно-бумажного производства;

Х – хлорирование (обработка элементарным хлором);

ХП – химическая переработка;

ХПК – химическое потребление кислорода;

Хт – отбелка хлоритом натрия;

ЦБЗ – целлюлозно-бумажный завод;

ЦБК – целлюлозно-бумажный комбинат;

ЦБП – целлюлозно-бумажное производство;

Щ – щелочная обработка (щелочение);

ЩО – окислительное щелочение в присутствии кислорода;

ЩП – окислительное щелочение в присутствии пероксида водорода;

ЭВ – экстрактивные вещества;

ЮАР – южная африканская республика.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 620 с.
2. Возрождение производства вискозной целлюлозы в России – важнейшая народнохозяйственная задача / М. Г. Мутовина, Т. А. Бондарева, Б. А. Фадеев [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2013. – № 8. – С. 48-54.
3. Получение Na-бисульфитной растворимой целлюлозы (DWP) из хвойных пород древесины / Ю. В. Севастьянова, М. А. Молодцова, К. А. Иванов, К. О. Татарский // Новейшие достижения в области инновационного развития целлюлозно-бумажной промышленности: технология, оборудование, химия : материалы научно-технической конференции, 4-6 апреля, Минск / Белорусский государственный технологический университет. – Минск: БГТУ, 2017. – С. 69-72.
4. Enhancing Kraft Based Dissolving Pulp Production by Integrating Green Liquor Neutralization / R. Bi, Vinay K., R. Chandra [и др.]. - DOI 10.1016/j.carpta.2021.100034 // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications: электронный журнал. – URL: <https://www.sciencedirect.com/journal/carbohydrate-polymer-technologies-and-applications> (дата обращения: 01.05.2023).
5. Dissolving Pulp Market and Technologies: Chinese Prospective - A Mini-Review / Y. Liu, L. Shi, D. Cheng, Z. He // BioResources: электронный журнал. – URL: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/> (дата обращения: 03.06.2023).
6. Деструкция хлопковой целлюлозы в процессе гипохлоритной отбелки / Н. Н. Волкова, В. А. Куничан, А. И. Легаев, Д. В. Чащилов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 1. – С. 150-153. – ISSN 2079-5920
7. Федоскин, И. А, Современные технологии отбелки сульфатной целлюлозы из древесины лиственных пород / И. А, Федоскин, Е. Д. Софронова, В. А. Липин // Материалы II международной научно-технической конференции

- молодых учёных и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (Санкт-Петербург, 23 ноября 2020 года). – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. – Т. I. – С. 111-113.
8. Корчагина, А. А. Альтернативное сырьё для нитроцеллюлозы / А. А. Корчагина // Ползуновский вестник. – 2016. – Т. 1, № 4. – С. 157-160.
 9. Липин, В. А. Альтернативное сырьё для получения нитроцеллюлозы / В. А. Липин, И. И. Петрова, Е. Д. Софронова // Химические волокна. – 2020. – № 3. – С. 68-71.
 10. Исследование морфологии волокна целлюлозы как возобновляемого источника растительного сырья / А. А. Саешин, Е. Л. Матухин, З. Т. Валишина, А. В. Косточко // Журнал экологии и промышленной безопасности. – 2016. – № 1. – С. 60-62.
 11. Лиственная целлюлоза для нитроцеллюлозных покрытий / И. И. Петрова, В. А. Липин, Е. Д. Софронова, М. П. Стукалова // Инновационные материалы и технологии в дизайне V Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых, 21, 22 марта 2019 г. тезисы докладов. – Санкт-Петербург: СПбГИКиТ, 2019. – С. 105-107.
 12. Новожилов, Е. В. Биотехнологии в производстве целлюлозы для химической переработки (обзор) / Е. В. Новожилов, Д. Н. Пошина // Химия растительного сырья. – 2011. – № 3. – С. 15-32.
 13. Мазур, Н. А. Оценка качества целлюлозы и ее способности к химической переработке в вискозном производстве / Н. А. Мазур, Н. Л. Зубахина // Хвойные бореальные зоны. – 2006. – Т. 23, № 3. – С. 159-161.
 14. Sorghum Straw: Pulping and Bleaching Process Optimization and Synthesis of Cellulose Acetate / J. A. Andrade Alves, M. D. Lisboa dos Santos, C. C. Morais [и др.]. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.014 // International Journal of Biological Macromolecules: электронный журнал. – URL: <https://www.sciencedirect.com/journal/international-journal-of-biological-macromolecules> (дата обращения: 01.05.2023).

15. Орлова, А. В. Отбелка целлюлозы для химической переработки по технологии ECF Light / А. В. Орлова, Е. Д. Софронова, В. А. Липин // Сборник материалов XXIII Международного Биос-форума и Молодежной Биосолимпиады. Книга 2. – Санкт-Петербург: Любавич, 2019. – С. 118-122.
16. Е. Ф. Жегров, Ю. М. Милёхин, Е. В. Берковская. Химия и технология баллистических порохов, твёрдых ракетных и специальных топлив. Т. 2. Технология: Монография – М.: РИЦ МГУП им И. Федорова, 2011. – 551 с.
17. Ровкина, Н. М. Полимеры на основе целлюлозы и её производных: учебное пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков – Томск: ТПУ, 2006 – 128 с.
18. Лукашев, В. К. Технология производства высокомолекулярных соединений. Раздел «Производство нитратов целлюлозы». Конспект лекций / В. К. Лукашев – Сумы: СумГУ, 2010 – 196 с.
19. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. III. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды в ЦБП. Ч. 3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. - СПб: Политехника, 2012. - 294 с.
20. Хакимова, Ф. Х. Получение модифицированной порошковой целлюлозы: учебное пособие / Ф. Х. Хакимова, О. А. Носкова. — Пермь: ПНИПУ, 2021. — 70 с
21. ГОСТ 5982-84. Целлюлоза сульфитная вискозная. Технические условия: дата введения 1986-01.01. – Москва: Изд-во стандартов, 1984. – 6 с.
22. Обзор рынка вискозной целлюлозы в СНГ / [Электронный ресурс] // Маркетинг. Сервис: [сайт]. — URL: https://www.marketing-services.ru/imgs/goods/1019/rynok_viskoz_celljul.pdf (дата обращения: 31.09.2023).
23. Пестова, Н. Ф. Технология переработки целлюлозы, бумаги и картона. [Электронный ресурс]: учебное пособие: самоств. учеб. электрон. изд. / Н. Ф. Пестова, В. А. Дёмин. Сыкт. лесн. ин-т. – Сыктывкар: СЛИ, 2013. – Режим доступа: <http://lib.sfi.komi.com>.

24. Орлова, А. В. Физико-химические принципы отбеливания целлюлозы для химической переработки / А. В. Орлова, В. А. Липин, Е. Д. Софронова // Сборник тезисов VII Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международным участием) «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина. – СПб : СПбГТИ (ТУ), 2018. – С. 43-44.
25. Ф. Х. Хакимова. Отбеливание целлюлозы: учеб. пособие / Ф. Х. Хакимова, Т. Н. Ковтун. – Пермь: Изд-во Перм. Гос. техн. ун-та, 2010. – 182 с.
26. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. I. Сырьё и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. – СПб.; Политехника, 2003. – 633 с.
27. Промывка и отбеливание целлюлозы: учебное пособие / Л. А. Миловидова, Г. В. Комарова, Т. А. Королева [и др.]; Сев. (Арктич.) федер. ун-т. – Архангельск: ИПЦ САФУ, 2013. – 212 с.
28. Высококачественная целлюлоза из волокна пеньки и управление процессом ее получения / З. Т. Валишина, А. Е. Голубев, Н. Г. Ибрагимов, А. В. Косточко // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 24. – С. 77-81.
29. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3 т. Т. 1. Ч. 1. / ВНИИБ. – Санкт-Петербург: СПб ЛТА, 2002. – 424 с.
30. Р. З. Пен. Технология целлюлозы. В 2-х томах. Т. II. Сульфитные способы получения, очистка, отбеливание, сушка целлюлозы: учебное пособие для студентов специальности 260300 всех форм обучения. / 3-е изд., переработанное / Р. З. Пен. – Красноярск: СибГТУ, 2006. – 350 с.
31. Получение природного полимерного материала для использования в энергонасыщенных композициях / Ф. Х. Хакимова, О. А. Носкова, С.А. Котельников, К. А. Синяев // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – 2019. – № 56. – С. 72-84.
32. Якушева А. А. Нитраты целлюлозы: современное состояние за рубежом // Сборник материалов – VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием

- «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности». Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет». 2013. С. 139-141.
33. Панченко, О. А. Проблемы и достижения при получении нитратов целлюлозы / О. А. Панченко, О. И. Титова // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 85-88.
34. Хакимова, Ф. Х. Исследования отбелки бисульфитной целлюлозы хлоритом натрия / Ф. Х. Хакимова, К. А. Синяев // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – № 5. – С. 44-47.
35. Непенин, Н. Н. Технология целлюлозы. Т. 3. Очистка, сушка, отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы / Н. Н. Непенин, Ю. Н. Непенин. – Москва : Экология, 1994. – 587 с.
36. Полютов, А. А. Технология целлюлозы. Экологически чистое производство / А. А. Полютов, Р. З. Пен, А. В. Бывшев. – Красноярский писатель : Красноярск, 2012. – 294 с.
37. Байкалова, В. А. Влияние качественного показателя белизны целлюлозы от состава белящего реагента / В. А. Байкалова // Молодые учёные в решении актуальных проблем науки. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных (23-24 апреля 2020 г. Красноярск). – Электрон. Текстовые дан. – Красноярск : СибГУим. М. Ф. Решетнева, 2020. – С. 124-126. – Режим доступа: <https://youngscientist.sibsau.ru>
38. Новый реагент в отбелке целлюлозы / Э. Н. Федорова, В. А. Демин, Л. Э. Еремеева [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2014. – № 5. – С. 53-56.
39. Fan Y M, Xie Y M, Zhang Z Y. The fiber morphology variation of triploid clone of *Populus tomentosa* Carr. and its supposed harvesting age for the paper industry (in Chinese with English abstract). *Proceedings of International Papermaking and Environmental Conference*. Tianjin, China. 2004. – P. 13–15.

40. Снижение образования хлорорганических соединений при переходе на отбелку ЕСF / В. Ф. Неволин, Ф. В. Шпаков, О. Л. Зарудская [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2000. – № 5-6. – С. 18-19.
41. Гермер, Э. И. Типовые схемы отбелки с озоновой ступенью для разных целлюлоз. Сообщение 2. Типовые схемы отбелки / Э. И. Гермер, А. Метэ, Ж. -К. Осташи // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2015. – № 8. – С. 48-52.
42. Гермер, Э. И. Достижения промышленной отбелки целлюлозы с использованием озона. Сообщение 1. Актуальность проблемы. Отбелка при высокой и средней концентрации массы; прочностные свойства целлюлозы / Э. И. Гермер // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – № 1. – С. 41-47.
43. Обзор методов промышленного озонового отбеливания // Лига переработчиков макулатуры: сайт. – URL: <https://www.liga-pm.ru/news/obzor-metodov-promyshlennogo-ozonovogo-otbelivaniya/> (дата обращения: 02.09.2023)
44. Еромлинский, В. Г. Стабилизация целлюлозы при отбелке кислородосодержащими реагентами / В. Г. Еромлинский, Г. А. Пазухина // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2002. – № 5-6. – С. 8-13.
45. Каррэ, Г. Современный процесс отбелки с эффективной озоновой ступенью / Г. Каррэ, М. Веннерстрем, М. Секереш // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2006. – № 1. – С. 50-54.
46. Туоми, А. Процесс отбелки нового тысячелетия / А. Туоми, М. Сундин, М. Секереш // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2000. – № 9-10. – С. 26-29.
47. Пен, Р. З. Делигнификация растительного сырья пероксидом водорода: Экологический аспект / Р. З. Пен, А. В. Бывшев, А. А. Полютов // Вестник КрасГАУ. – 2008. – № 4. – С. 278-280.
48. Влияние хелатирования сульфатной целлюлозы на её отбелку с использованием 1, 10-фенатролина / Е. Н. Медведева, Н. А. Неверова, В. А. Бабкин [и др.] // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 49-58.
49. Носкова, О. А. Исследование отбелки сульфитной целлюлозы по ЕСF-технологии / О. А. Носкова, О. А. Обрядина // Материалы IX Всероссийской

- научно-технической конференции "Аэрокосмическая техника и высокие технологии – 2009". – г. Пермь, 16-17 ноября 2006 г. Пермь: ПГТУ, 2006. – С. 130.
50. Перспективы применения продуктов переработки древесного сырья: моногр. / И. А. Четвертнева, Г. А. Тептерева, Э. М. Мовсумзаде [и др.]. – Москва : ОБРАКАДЕМНАУКА, 2021. – 136 с.
51. Аким, Г. Л. Принципы выбора бесхлорных схем отбелки целлюлозы / Г. Л. Аким // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1997. – № 3-4. – С. 12-14.
52. Удаление металлов переменной валентности из целлюлозы в схемах отбелки ЕСФ и ТСФ. Часть 1. / А. М. Кряжев, Л. К. Звездина, Ф. Е. Шпаков [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1996. - № 11-12. – С. 12-15.
53. Соколов, В. В. И снова о проблемах отбелки / В. В. Соколов, Д. А. Сухов, А. В. Федоров. // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1996 – № 9-10. – с. 22-25.
54. Аким, Г. Л. Современные достижения и тенденции развития технологии отбелки целлюлозы / Г. Л. Аким. // Бумажная промышленность. – 1975. – № 11. – С. 5-9.
55. Аттиков, М. А., Эффективность производства сульфатной целлюлозы из древесины лиственных пород (Экспер.-информ.)/ М. А. Аттиков, К. Д. Бахтадзе. // Целлюлоза. Бумага. Картон. – Москва: ВНИПИЭИЛлеспром, 1982. – Вып. 3 – с. 20.
56. Никитин, В. М. Теоретические основы делигнификации / В. М. Никитин. – Москва : Лесная промышленность, 1981. – 296 с.
57. Нагимов Д. Р. Отбелка сульфитной целлюлозы пероксидом водорода: автореферат. Екатеринбург, канд. тех. Наук. Уральск. гос. лесотехническая академия, 1997.
58. Ji, L., and Zhao, L. "Current situation and future trend of the dissolving market in domestic and international," China Pulp Paper Ind. 36(3). 2015 – P.41-45.
59. Gehmayr, V. A Precise Study on the Feasibility of Enzyme Treatments of a Kraft Pulp for Viscose Application / V. Gehmayr, G. Schild, H. Sixta. // Cellulose:

- электронный журнал. – URL: <https://link.springer.com/journal/10570> (дата обращения: 04.06.2023). DOI 10.1007/s10570-010-9483-x
60. Brooks, R. E. Alkaline Hydrogen Peroxide Bleaching of Cellulose / R. E. Brooks, S. B. Moore. // Cellulose: электронный журнал. – URL: <https://link.springer.com/journal/10570> (дата обращения: 04.02.2024).
61. De Araújo, J. H. B. Bleaching of Kraft Pulp with Commercial Xylanases / J. H. B. De Araújo, F. F. De Moraes, G. M. Zanin. // Applied Biochemistry and Biotechnology: электронный журнал. – URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4612-1604-9> (дата обращения: 17.07.2023). DOI 10.1007/978-1-4612-1604-9_65
62. Влияние продолжительности ферментной обработки ксиланазами на белимость сульфатной целлюлозы / И. В. Лобова, Е. В. Новожилов, В. А. Петровичев, И. В. Мягих // Лесной журнал. – 2005. – № 1-2. – С. 79-85.
63. Axegård, P. The Effect of the Transition from Elemental Chlorine Bleaching to Chlorine Dioxide Bleaching in the Pulp Industry on the Formation of PCDD/Fs / P. Axegård. // Chemosphere: электронный журнал. – URL: <https://www.sciencedirect.com/journal/chemosphere> (дата обращения: 01.05.2023). DOI 10.1016/j.chemosphere.2019.124386
64. Гляд, В. М. Качественные показатели целлюлозы и состав фильтратов при «мягкой» ЕСФ отбелке / В. М. Гляд, Н. К. Политова, Д. А. Пономарев // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 27-30.
65. Гермер, Э. И. Типовые схемы отбелки с озоновой ступенью для разных целлюлоз. Сообщение 1. Преимущества озоновой отбелки. Потребность в типовых схемах и предпосылки к их созданию / Э. И. Гермер, А. Метэ, Ж. -К. Осташи // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2015. - № 7. – С. 44-47.
66. Гермер, Э. И. Завтра наступившее ещё вчера: ТСФ отбелка с озоном для любой целлюлозы. Сообщение 2. Достижения, которые можно повторять. Озон и диоксид хлора - оптимальное сочетание для лучших результатов отбелки. / Э. И. Гермер, А. Метэ, Ж. -К. Осташи, Ксилем-Ведеко // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2013. – № 5. – С. 40-43.

67. Федорова, Э. Н. Проблемы отбелки сульфатной целлюлозы / Э. Н. Федорова, А. В. Кузиванова // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 5. – С. 56-55.
68. Chunilall V. Supra-Molecular Structure and Chemical Reactivity of Cellulose I Studied Using CP/MAS ¹³C-NMR / V. Chunilall // Cellulose - Fundamental Aspects / T. G.M. Van De Ven. – UNITED KINGDOM : IntechOpen Limited, 2013. – Ch. 3. – P. 71-94.
69. Ковтун, Т. Н. Технология получения и отбелки полуфабрикатов бумажного производства : учебное пособие / Т. Н. Ковтун, Ф. Х. Хакимова. — Пермь : ПНИПУ, 2012. — 162 с.
70. Хакимова, Ф. Х. Технология отбелки целлюлозы : методические указания к лабораторным и научно-исследовательским работам пособие / Ф. Х. Хакимова. – Пермь : Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2017. – 26 с.
71. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов. пособие / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – Москва : Экология, 1991. – 320 с.
72. Общая химическая технология. Учеб. пособие / Сост. О. А. Носкова; С. А. Котельников; Д. Р. Нагимов. – Пермь: Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2019. – 30 с.
73. Миловидова, Л. А. Отбелка целлюлозы : учебное пособие / Л. А. Миловидова, Г. В. Комарова, Т. А. Королева. – Архангельск : АГТУ, 2005. – 130 с.
74. Пен, Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. – Красноярск: СибГТУ-Кларетианум, 2003. – 246 с.
75. Navichem: сайт. – URL: https://navichem.ru/stati/article_post/hlopkovaya-cellyuloza (дата обращения: 24.04.2024)
76. Поиск возобновляемых источников целлюлозы для многоцелевого использования / Шумный В.К., Колчанов Н.А., Сакович Г.В., [и др.] // Информационный вестник ВОГиС. 2010. Т. 14. №3. С. 569–577.
77. Сергеев, А. Д. Технико-экономическое и экологическое обоснование выбора оптимальных технологий ЕСФ отбелки хвойной и лиственной

- целлюлозы / А. Д. Сергеев, О. П. Атьман, И. В. Сергеева // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2008. №2. С. 58–62.
78. Шпаков, Ф. В., Основные направления совершенствования технологии производства беленых полуфабрикатов в России на пороге XXI века / Ф. В. Шпаков, В. Ф. Неволин // Научно-техническая конференция PAPER-FOR 98. СПб, 1998. С. 74–79.
79. Хакимова, Ф. Х. Отбелка сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и хлоритом натрия / Ф. Х. Хакимова, К. А. Синяев // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 57–62.
80. Хакимова, Ф. Х. Новые решения в технологии бесхлорной отбелки целлюлозы / Ф. Х. Хакимова, Д. Р. Нагимов, Р. Р. Хакимов, О. А. Носкова // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, вып. 10. С. 1565–1570.
81. Пен, Р. З. Теоретические основы делигнификации / Р. З. Пен, В. Р. Пен. – Красноярск : Красноярский писатель, 2007. – 348 с.
82. Демин, В. А. Активация и окисление лигнина в процессах отбелки сульфатной целлюлозы. 1. Механизм активации и окисления пероксидом водорода / В. А. Демин // Химия древесины. 1994. №3. С. 29–37.
83. Парен, А. Использование пероксомолибдата при ЕСF-отбелке сульфатной целлюлозы / А. Парен, Й. Яакара // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1999. № 1-2. С. 20–23.
84. Хакимова, Ф. Х. Беленая целлюлоза из тонкомерной древесины – отходы от рубок ухода за лесом / Ф. Х. Хакимова, И. И. Фонарёв, М. П. Никифорова // Химия. Экология. Урбанистика : материалы всерос. науч.- практ. конф. (с междунар. участием): в 4 т., Т. 3. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2023.– С.181-186.
85. Аким, Г. Л. Бесхлорная отбелка целлюлозы / Г. Л. Аким // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2001. – № 5–6. – С. 24–28.
86. Хакимова, Ф. Х. Получение древесной целлюлозы для нитрования / Ф. Х. Хакимова, И. И. Фонарёв, А. В. Липунцов // Химия. Экология. Урбанистика:

- материалы всерос. науч.-практ. конф. (с междунар. участием): в 4 т., Т. 2. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2024.– С. 114-117.
87. Хакимова, Ф. Х. Древесная целлюлоза для нитрования и особенности её получения / Ф. Х. Хакимова, Р. Р. Хакимов, И. И. Фонарёв // Аэрокосмическая техника. Высокие технологии и инновации - 2021. Материалы XXII Всероссийской научно-технической конференции, г. Пермь, 18-20 ноября 2021 г. – С. 219-222.
88. Хакимова, Ф. Х. Сравнительные технологии получения целлюлозы для нитрования из древесной целлюлозы различной степени провара / Ф. Х. Хакимова, И. И. Фонарёв, А. В. Маслова // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2024. – Т. 1. – С. 223-224.
89. Эффективный вариант ресурсосбережения в сфере заготовки древесины и переработки ее в целлюлозно-бумажной промышленности / Ф. Х. Хакимова, О. А. Носкова, Р. Р. Хакимов, И. И. Фонарёв // Химия растительного сырья. – 2024. – № 1. – С. 320-328. – DOI 10.14258/jcprm.20240113014.
90. Разработка технологической схемы получения древесной вискозной целлюлозы / Ф. Х. Хакимова, И. И. Фонарёв, О. А. Носкова, К. А. Синяев // Химия растительного сырья. – 2024. – № 4. – С. 396-404. – DOI 10.14258/jcprm.20240415060.
91. Разработка технологии получения целлюлозы для химической переработки с использованием отечественных отбеливающих реагентов / Ф. Х. Хакимова, И. И. Фонарёв, О. А. Носкова, Р. Р. Хакимов // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 7. – С. 98-103. – DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_7_98.
92. Наилучшие доступные технологии и комплексные экологические разрешения: перспективы применения в России / М. В. Бегак, Т. В. Гусева, Т. В. Боравская [и др.]. – Москва : ООО "ЮрИнфоР-Пресс", 2010. – 220 с.
93. Троянская, А. Ф. Научно-технические и правовые аспекты предотвращения негативного воздействия производства блененой целлюлозы на окружающую

- среду / А. Ф. Троянская // Региональная экология. – 2018. – № 3 (53). – С. 111-124. – DOI 10.30694/1026-5600-2018-3-111-124.
94. Хакимова, Ф. Х. Разработка технологии получения древесной целлюлозы для химической переработки / Ф. Х. Хакимова, К. А. Синяев, Р. Э. Андраковский // Химия растительного сырья. – 2020. – № 2. – С. 333-343. – DOI 10.14258/jscrpm.2020026677.
95. Мюллер, Л. Возможности снижения содержания АОХ в стоках. Отбелка целлюлозы без элементарного хлора и полностью бесхлорная отбелка / Л. Мюллер // Науч.-техн. конференция PAP-FOR 93. СПб., 1993. С. 186–208.
96. Tofani, G. Estimation of hydrogen peroxide effectivity during bleaching using the Kappa number / G. Tofani, I. Cornet, S. Tavernier // Chemical Papers. 2021. Vol. 75 (11). P. 5749–5758. DOI: 10.1007/s11696-021-01756-y.
97. Научные основы эколого-аналитического контроля промышленных сточных вод ЦБП : монография / К. Г. Боголицын, Т. В. Соболева, М. А. Гусакова [и др.] ; Российская академия наук, Уральское отделение, Архангельский научный центр, Институт экологических проблем Севера. – Екатеринбург : Уральское отделение РАН, 2010. – 167 с.
98. Неволин, В. Ф. Результаты исследований для установления нормативов при сбросе хлорорганических соединений / В.Ф. Неволин, Ф.В. Шпаков, О.Б. Стебунов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2003. - № 3-4. – С. 36-38.
99. Неволин, В. Ф. Об устойчивости хлорорганических соединений в технологических средах и сточных водах ЦБП/ В. Ф. Неволин, Ф. В. Шпаков // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. - №9. – С. 38-43.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Ориентировочные экономические расчёты по отбелке целлюлозы

Результатом выполненной диссертационной работы является разработанная ЕСF-технология отбелки и облагораживания древесной бисульфитной еловой «жесткой» целлюлозы с получением целлюлозы для нитрования по схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К. Проведенные исследования дают основание считать, что такая отбелка должна быть экономически целесообразной.

Произведены ориентировочные расчёты материальных затрат на отбелку бисульфитной хвойной целлюлозы по разработанной схеме.

В таблице А.1 приведены цены на химикаты, использованные для отбелки целлюлозы по указанной схеме.

Таблица А.1 – Цены на химикаты, использованные на отбелку и облагораживание

Наименование химиката	Содержание основного вещества, %	Цена, руб./кг
Пероксид водорода, H ₂ O ₂ ГОСТ 301-02-205-99 (марка Б6)	30,0	37,37
Хлорит натрия, NaClO ₂	80,0	200,00
Молибдат натрия, Na ₂ MoO ₄ (с доставкой из Китая)	99,0	977,00
Сода каустическая, NaOH ТУ 6-01-1306-85	98,8	79,76
Серная кислота (техническая), H ₂ SO ₄ ГОСТ 2184-77	92,5	17,60
Соляная кислота (техническая), HCl ГОСТ 857-95	37,0	240,00
Сера (техническая), S	99,9	188,94
Трилон Б (чистый), ГОСТ 10652-73	98,5	21,44
Силикат натрия, Na ₂ SiO ₃ ГОСТ Р 50418-92	98,7	140,00

В таблице А.2 показаны расходы химикатов на отбелку по разработанной схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К при оптимальных режимах на каждой ступени обработки целлюлозы.

Таблица А.2 – Расход химикатов на отбелку бисульфитной целлюлозы по схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К, % от абсолютно сухой целлюлозы.

Ступени отбелки	Расход реагентов (100 %-х)						
	H ₂ O ₂	NaClO ₂		Na ₂ MoO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	HCl
		в ед. NaClO ₂	в ед. ClO ₂				
Пк	4,5	–	–	0,5	–	1,0	–
Щ	–	–	–	–	2,0	–	–
ХТ ₁	–	3,2	1,6	–	–	–	0,6
ГО	–	–	–	–	13,0	–	–
ХТ ₂	–	1,6	0,8	–	–	–	0,6
К	–	–	–	–	–	–	1,0

Ниже представлен расчёт расхода химикатов на отбелку сульфатной хвойной целлюлозы по схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К. Расчёт выполнялся на 1 т воздушно-сухой белёной целлюлозы, т.е. на 880 кг абсолютно сухой белёной целлюлозы.

По экспериментальным данным, выход бисульфитной «жесткой» еловой целлюлозы по ступеням отбелки: (Пк-Щ) – 95,2 %; (Пк-Щ-ХТ₁) – 92,8 %; (Пк-Щ-ХТ₁-ГО) – 77,8 %; (Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К) – 74,8 % (табл. 3.28).

Расход пероксида водорода.

На ступень Пк (делигнификация)

На 1 т белёной воздушно-сухой целлюлозы расходуется абсолютно сухой целлюлозы: $880 \text{ кг} \cdot 100 \% / 74,8 \% = 1176,47 \text{ кг}$; где 74,8 – % выхода белёной целлюлозы из небелёной.

Расход пероксида водорода:

100 %-го H₂O₂: $1176,47 \text{ кг} \cdot 4,5 \% / 100 \% = 52,94 \text{ кг}$.

30 %-го H_2O_2 : $52,94 \text{ кг} \cdot 100 \% / 30 \% = 176,47 \text{ кг}$.

Расход катализатора (молибдата натрия)

100 %-го Na_2MoO_4 : $1176,47 \text{ кг} \cdot 0,5 \% / 100 \% = 5,88 \text{ кг}$.

При содержании основного вещества 99 % молибдата натрия потребуется:
 $5,88 \text{ кг} \cdot 100 \% / 99 \% = 5,94 \text{ кг}$.

Расход серной кислоты

100 %-ой H_2SO_4 : $1176,47 \text{ кг} \cdot 1,0 \% / 100 \% = 11,76 \text{ кг}$.

При концентрации 92,5 % расход H_2SO_4 составит: $11,76 \text{ кг} \cdot 100 \% / 92,5 \% = 12,72 \text{ кг}$.

Расход хлорита натрия

На ступень ХТ_1

На ступень ХТ_1 поступает абсолютно сухой целлюлозы:

$1176,47 \text{ кг} \cdot 95,2 \% / 100 \% = 1119,99 \text{ кг}$ целлюлозы.

Расход NaClO_2 (в ед. ClO_2): $1119,99 \text{ кг} \cdot 1,6 \% / 100 \% = 17,92 \text{ кг}$. Доля акт. ClO_2 в растворе NaClO_2 составляет 50 % (согласно произведенным определениям). Поэтому расход хлорита натрия составит: $17,92 \text{ кг} \cdot 2 = 35,84 \text{ кг}$.

На ступень ХТ_2

На ступень ХТ_2 поступает абсолютно сухой целлюлозы:

$1176,47 \text{ кг} \cdot 77,8 \% / 100 \% = 915,29 \text{ кг}$ целлюлозы.

Расход NaClO_2 (в ед. ClO_2): $915,29 \text{ кг} \cdot 1,8 \% / 100 \% = 7,32 \text{ кг}$.

Расход хлорита натрия составит: $7,32 \text{ кг} \cdot 2 = 14,64 \text{ кг}$.

Общий расход NaClO_2

100 %-го: $35,84 \text{ кг} + 14,64 \text{ кг} = 50,48 \text{ кг}$.

С содержанием основного вещества 80 % NaClO_2 : $50,48 \text{ кг} \cdot 100 \% / 80 \% = 63,1 \text{ кг}$.

Расход гидроксида натрия

$1176,47 \text{ кг} \cdot 2,0 \% / 100 \% + (1176,47 \text{ кг} \cdot 92,8 \% / 100 \%) \cdot 13,0 \% / 100 \% = 23,53 \text{ кг} + 141,93 \text{ кг} = 165,46 \text{ кг}$.

При содержании основного вещества 98,8 % расход NaOH : $165,46 \text{ кг} \cdot 100 \% / 98,8 \% = 167,47 \text{ кг}$ (23,82 кг на ступень Щ и 143,65 кг – на ГО).

Расход соляной кислоты

100 %-ой HCl: $1119,99 \text{ кг} \cdot 0,6 \% / 100 \% + 915,29 \text{ кг} \cdot 0,6 \% / 100 \% + (1176,47 \text{ кг} \cdot 77,8 \% / 100 \%) \cdot 1,0 \% / 100 \% = 6,72 \text{ кг} + 5,49 \text{ кг} + 9,15 \text{ кг} = 21,36 \text{ кг}$.

При концентрации 37 % расход HCl составит: $21,36 \text{ кг} \cdot 100 \% / 37 \% = 57,73 \text{ кг}$ (18,16 кг на ступень ХТ₁; 14,84 кг – на ХТ₂; 24,73 кг – на К).

Результаты расчётов сведены в таблицу А.3.

Таблица А.3 – Расход химикатов на отбелку 1 т воздушно-сухой бисульфитной целлюлозы по схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К

Ступени отбелки	Расход реагентов (100 %-х), кг/т воздушно-сухой целлюлозы						
	H ₂ O ₂	NaClO ₂		Na ₂ MoO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	HCl
		в ед. ClO ₂	в ед. NaClO ₂				
Хвойная бисульфитная целлюлоза							
Пк	52,94	–	–	5,88	–	–	–
Щ	–	–	–	–	23,53	–	–
ХТ ₁	–	17,92	35,84	–	–	–	6,72
ГО	–	–	–	–	141,93	–	–
ХТ ₂	–	7,32	14,64	–	–	–	5,49
К	–	–	–	–	–	–	9,15
Всего	52,94	25,24	50,48	5,88	165,46	11,76	21,36

Аналогично произведён расчёт расхода химикатов на отбелку сульфитной «мягкой» целлюлозы.

В таблице А.4 представлены расходы химикатов на отбелку сульфитной «мягкой» целлюлозы.

Таблица А.4 – Расход химикатов на отбелку сульфитной «мягкой» целлюлозы по схеме Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂, % от абсолютно сухой целлюлозы

Ступени отбелки	Расход реагентов (100 %-х)						
	H ₂ O ₂	Na ₂ MoO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	SO ₂	Трилон Б	Na ₂ SiO ₃
Пк	3,0	0,2	–	–	–	–	–
Щ	–	–	1,5	–	–	–	–
ГО	–	–	12	–	–	–	–
П ₁	2,0	–	0,5	–	–	–	1,0
К ₁	–	–	–	–	1,0	–	–
П ₂	1,0	–	0,5	–	–	–	0,5
К ₂	–	–	–	–	1,0	–	–

Расчёт выполнялся на 1 т воздушно-сухой белёной целлюлозы, т.е. на 880 кг абсолютно сухой белёной целлюлозы.

По экспериментальным данным, выход сульфитной «мягкой» целлюлозы по ступеням отбелки: (Пк-Щ) – 98,5 %; (Пк-Щ-ГО) – 83,5 %; (Пк-Щ-ГО-П₁-К₁) – 79,7 %; (Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂) – 79,6 %.

Расход пероксида водорода.

На ступень Пк (делигнификация)

На 1 т воздушно-сухой целлюлозы расходуется абсолютно сухой целлюлозы: $880 \text{ кг} \cdot 100 \% / 79,6 \% = 1105,53 \text{ кг}$; где 79,6 – % выхода белёной целлюлозы из небелёной.

Расход H₂O₂: $1105,53 \text{ кг} \cdot 3,0 \% / 100 \% = 33,17 \text{ кг}$.

На ступень П₁

На ступень П₁ поступает абсолютно сухой целлюлозы: $1105,53 \text{ кг} \cdot 83,5 \% / 100 \% = 923,12 \text{ кг}$ целлюлозы.

Расход H₂O₂ составляет: $923,12 \text{ кг} \cdot 2,0 \% / 100 \% = 18,46 \text{ кг}$.

На ступень П₂

На ступень П₂ поступает абсолютно сухой целлюлозы: $1105,53 \text{ кг} \cdot 79,7 \% / 100 \% = 881,12 \text{ кг}$ целлюлозы.

Расход H₂O₂ составляет: $881,12 \text{ кг} \cdot 1,0 \% / 100 \% = 8,81 \text{ кг}$.

Общий расход пероксида водорода (100 %-ого):

$33,17 \text{ кг} + 18,46 \text{ кг} + 8,81 \text{ кг} = 60,44 \text{ кг}$.

30 %-го H₂O₂: $60,44 \text{ кг} \cdot 100 \% / 30 \% = 201,47 \text{ кг}$.

Расход катализатора (молибдата натрия)

100 %-ого Na₂MoO₄: $1105,53 \text{ кг} \cdot 0,5 \% / 100 \% = 5,53 \text{ кг}$.

При содержании основного вещества 99 % молибдата натрия требуется: $5,88 \text{ кг} \cdot 100 \% / 99 \% = 5,88 \text{ кг}$.

Расход серной кислоты

100 %-ой H₂SO₄: $1105,53 \text{ кг} \cdot 0,3 \% / 100 \% = 3,31 \text{ кг}$.

При концентрации 92,5 % расход H₂SO₄ составит: $3,32 \text{ кг} \cdot 100 \% / 92,5 \% = 3,59 \text{ кг}$.

Расход гидроксида натрия

Расход NaOH на ступень Щ: $1105,53 \text{ кг} \cdot 1,5 \% / 100 \% = 16,58 \text{ кг}$.

На ступень ГО поступает абсолютно сухой целлюлозы: $1105,53 \text{ кг} \cdot 98,5 \% / 100 \% = 1088,95 \text{ кг}$ целлюлозы.

Расход NaOH: $1088,95 \text{ кг} \cdot 12 \% / 100 \% = 130,67 \text{ кг}$.

Расход NaOH на ступень П₁: $923,12 \text{ кг} \cdot 0,5 \% / 100 \% = 4,62 \text{ кг}$.

Расход NaOH на ступень П₂: $881,12 \text{ кг} \cdot 0,5 \% / 100 \% = 4,41 \text{ кг}$.

Общий расход NaOH: $16,58 \text{ кг} + 130,67 \text{ кг} + 4,62 \text{ кг} + 4,41 \text{ кг} = 156,28 \text{ кг}$.

При содержании основного вещества 98,8 % расход NaOH: $156,28 \text{ кг} \cdot 100 \% / 98,8 \% = 158,18 \text{ кг}$ (16,78 кг на ступень Щ; 132,26 кг – на ГО; 4,68 кг – на П₁; 4,46 кг – П₂).

Расход Трилона Б

Расход трилона Б на ступень П₁: $923,12 \text{ кг} \cdot 0,1 \% / 100 \% = 0,92 \text{ кг}$.

Расход трилона Б на ступень П₂: $881,12 \text{ кг} \cdot 0,1 \% / 100 \% = 0,88 \text{ кг}$.

Общий расход трилона Б: $0,92 \text{ кг} + 0,88 \text{ кг} = 1,8 \text{ кг}$.

При содержании основного вещества 98,5 % расход Трилона Б

$$1,80 \text{ кг} \cdot 100 \% / 98,5 \% = 1,83 \text{ кг.}$$

Расход силиката натрия

$$\text{Расход Na}_2\text{SiO}_3 \text{ на ступень П}_1: 923,12 \text{ кг} \cdot 1,0 \% / 100 \% = 9,23 \text{ кг.}$$

$$\text{Расход Na}_2\text{SiO}_3 \text{ на ступень П}_2: 881,12 \text{ кг} \cdot 0,5 \% / 100 \% = 4,41 \text{ кг.}$$

$$\text{Общий расход Na}_2\text{SiO}_3: 9,23 \text{ кг} + 4,41 \text{ кг} = 13,64 \text{ кг.}$$

При содержании основного вещества 98,7 % расход Na_2SiO_3 :

$$13,64 \text{ кг} \cdot 100 \% / 98,7 \% = 13,82 \text{ кг.}$$

Расход серы

$$\text{Расход SO}_2 \text{ на кислотку: } (1105,53 \text{ кг} \cdot 79,6 \% / 100 \%) \cdot 1,0 \% / 100 \% \cdot 2 = 17,60 \text{ кг.}$$

Расход элементарной серы (с учётом потерь на приготовление SO_2) составит:
 $17,60 \text{ кг} / 2 \cdot 1,1 = 9,68 \text{ кг.}$

Результаты расчётов сведены в таблицу А.5.

Таблица А.5 – Расход химикатов на отбелку 1 т воздушно-сухой сульфитной целлюлозы по схеме Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂

Ступени отбелки	Расход реагентов (100 %-х), кг/т воздушно-сухой целлюлозы						
	H ₂ O ₂	Na ₂ MoO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	S	Трилон Б	Na ₂ SiO ₃
Пк	33,17	5,53	–	–	–	–	–
Щ	–	–	16,58	–	–	–	–
ГО	–	–	130,67	–	–	–	–
П ₁	18,46	–	4,62	–	–	0,92	9,23
К ₁	–	–	–	–	4,84	–	–
П ₂	8,81	–	4,41	–	–	–	4,41
К ₂	–	–	–	–	4,84	–	–
Всего	60,44	5,53	156,28	3,32	9,68	1,8	13,64

Ориентировочные материальные затраты на отбелку сульфитной «мягкой» и бисульфитной «жесткой» целлюлоз по разработанным схемам представлены в таблице А.6.

Таблица А.6 – Ориентировочные материальные затраты на отбелку 1 т воздушно-сухой сульфитной «мягкой» и бисульфитной «жесткой» целлюлоз по разработанным схемам

Наименование химиката	Содержание основного вещества, %	Цена, руб/кг	Целлюлоза			
			сульфитная «мягкая»		бисульфитная «жесткая»	
			Расход, кг	Сумма, руб	Расход, кг	Сумма, руб
H ₂ O ₂	30,0	37,37	201,47	7528,93	176,47	6594,70
NaClO ₂	80,0	200,00	–	–	63,10	12620,00
Na ₂ MoO ₄	99,0	977,00	5,58	5451,66	5,94	5803,38
NaOH	98,8	79,76	158,18	12616,44	167,47	13357,41
H ₂ SO ₄	92,5	17,60	3,58	63,00	12,72	223,88
HCl	37,0	77,50	–	–	57,73	4474,08
сера	99,9	188,94	9,68	1828,94	–	–
Трилон Б	98,5	21,44	1,83	39,24	–	–
Na ₂ SiO ₃	98,7	140,00	13,82	1934,8	–	–
ИТОГО	–	–	394,14	29463,01	499,13	43073,45

Таким образом, материальные затраты на химикаты:

- при отбелке сульфитной «мягкой» целлюлозы
 - с получением целлюлозы для нитрования по схеме Пк-Щ-ГО-К необходимо – 21533,97 руб.;

– для получения вискозной целлюлозы по схеме Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂ – 29463,01 руб.;

- при отбелке бисульфитной «жесткой» целлюлозы с получением целлюлозы для нитрования по схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К – 43073,45 руб.

Сравнительная информация по замене диоксида хлора на хлорит натрия.

Цена хлорита натрия с содержанием ClO₂ 50 % 200 руб. за 1 кг, а цена чистого диоксида хлора на сегодняшний день ~ 900 руб. за 1 кг. Для получения 1 тонны воздушно-сухой целлюлозы необходимо:

- хлорита натрия (в ед. ClO₂) на сумму – 12620,00 руб.;
- диоксида хлора на сумму – 22716,00 руб.

Наряду с вышеуказанным, замена диоксида хлора на хлорит натрия в отбелке целлюлозы для ХП заметно снижает себестоимость белёной и облагороженной целлюлозы.

С учётом значительно высокой цены исходного сырья (хлопка) по сравнению с ценой предлагаемого в работе возобновляемого отечественного сырья (древесиной), экономическая эффективность перехода на получение древесной растворимой целлюлозы не вызывает сомнений.

Приложение Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2797173

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ
ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет" (RU)*

Авторы: *Хакимова Фирдавес Харисовна (RU), Носкова Ольга Алексеевна (RU), Фонарев Илья Игоревич (RU)*

Заявка № **2022133872**

Приоритет изобретения **22 декабря 2022 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **31 мая 2023 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **22 декабря 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3853164ba96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.03.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов



Приложение В



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ГОЗНАК

КРАСНОКАМСКАЯ БУМАЖНАЯ ФАБРИКА
филиал акционерного общества «ГОЗНАК»

Ул. Школьная, 13, Краснокамск,
Краснокамский р-н, Пермский край,
Р о с с и я , 6 1 7 0 6 0
Тел.: +7 (34273) 28 406; факс: +7 (34273) 28 100
kbf@goznak.ru; kbf.goznak.ru

Пермский национальный
исследовательский
политехнический университет
Хакимовой Ф.Х.

от 6.09.2022_№ _____ б/н _____
на № _____

Уважаемая Фирдавес Харисовна!

Настоящим письмом от лица Краснокамской бумажной фабрики — филиала АО «Гознак» выражаю благодарность за профессиональное выполнение задач, поставленных в рамках договора на проведение НИР по теме: «Исследование возможности и целесообразности использования полубеленой сульфитной хвойной товарной древесной целлюлозы в качестве сырья для производства вискозной целлюлозы».

Результаты, полученные по итогам выполнения работы, успешно прошли экспертную верификацию и нашли безусловное практическое применение в рамках перспективной деятельности АО «Гознак».

В дальнейшем надеюсь на продолжение эффективного взаимодействия.

Участники выполнения НИР по теме:
доцент кафедры ТПМП, к.т.н. Носкова О.А.;
аспирант Фонарёв И.И.

С уважением,

Заместитель директора по
производству

В.А. Витвинин

Приложение Г

Приложение
УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор

АО «Туринский ЦБЗ»

Д.С.Русаков

«21» марта 2023 г.



АКТ

**проведения опытной выработки
беленой и облагороженной сульфитной целлюлозы для нитрования**

Комиссия в составе главного инженера АО «Туринский ЦБЗ» Лысенко К.В., главного технолога АО «Туринский ЦБЗ» Поповой С.Л., профессора кафедры ТПМП ПНИПУ Хакимовой Ф.Х. и аспиранта кафедры ТПМП ПНИПУ Фонарёва И.И. составила настоящий акт в связи с проведением 22.03.2023 г. в отбельном цехе АО «Туринский ЦБЗ» опытной выработки беленой и облагороженной бисульфитной целлюлозы для нитрования.

Цель работы – получение беленой и облагороженной древесной сульфитной целлюлозы для нитрования с использованием отечественных отбеливающих реагентов.

Для отбелики использовали небеленую целлюлозу и отбеливающие реагенты, имеющиеся непосредственно на предприятии и применяемые при производстве беленой целлюлозы.

Характеристика небеленой целлюлозы, используемой для отбелики, приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика небеленой хвойной сульфитной целлюлозы (из еловой древесины) Туринского ЦБЗ

Показатели	Значение показателей
Степень провара (жесткость), п.ед.	95
Массовая доля в целлюлозе, %:	
- альфа-целлюлозы	82,3
- лигнина (после экстракции хлористым метилом)	3,4
- смол и жиров	1,15
- золы	0,55

Отбелику небеленой сульфитной целлюлозы проводили по схеме Х-Щ-К*-ГО-Г-К, где
 Х-Щ – хлорно-щелочная делигнификация (Х – хлорирование, Щ – щелочение);
 ГО – при получении сульфитной целлюлозы для химической переработки в схему отбелики обязательно включается (обычно после ступеней делигнификации) ступень ГО (горячее щелочное облагораживание) с целью удаления из целлюлозы гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлозы и повышения массовой доли альфа-целлюлозы;

Г – отбелка гипохлоритом натрия;

К* – кисловка в схеме отбелки между двумя ступенями обработки целлюлозы в щелочной среде для повышения эффекта отбелки;

К – кисловка в конце схемы – обязательная ступень при завершении отбелки как в кислой, так и в щелочной среде (не является ступенью отбелки);

(-) – промывка целлюлозы между ступенями отбелки и облагораживания.

Отбелку и облагораживание сульфитной целлюлозы с получением целлюлозы для нитрования проводили по режиму, указанному в таблице 2.

Таблица 2 - Условия получения опытных образцов целлюлозы для нитрования по схеме X-Щ-К*-ГО-Г-К

Ступень отбелки	Используемый реагент	Условия отбелки				
		Расход реагента, % от массы а.с.ц.	Температура, °С	Продолжительность, мин	Концентрация массы, %	pH
Хлорирование (X)	Cl ₂	4,5-5,0	10-20	60	3,5	1,8-1,9
Щелочение (Щ)	NaOH	2,0	50	60	8,0	10-11
Кислотная обработка (К*)	HCl	1,0-1,5	10-20	40	5,0	4-5
Горячее щелочное облагораживание (ГО)	NaOH	15,0	100	150	10,0	~12
Гипохлоритная отбелка (Г)	NaOCl	1,2 (в ед. активного хлора)	35-37	180	8,0	8-9
	NaOH	0,05-0,15				
Кисловка (К)	HCl	1,0-1,5	10-20	40	5,0	4-5

За период выработки получено около 10 тонн белой и облагороженной целлюлозы для нитрования.

Качественные показатели полученной целлюлозы в сравнении с показателями качества древесной целлюлозы ЦА марки П приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели качества опытной партии белой и облагороженной целлюлозы для нитрования (схема отбелки X-Щ-К*-ГО-Г-К)

Показатели целлюлозы	Белая и облагороженная целлюлоза опытной выработки	Нормы для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П
Массовая доля в целлюлозе, %:		
- альфа-целлюлозы	92,7	не менее 92,0
- лигнина	0,28	не более 0,4
- смол и жиров	0,39	не более 0,6
- золы	0,20	не более 0,3
Вязкость 1 %-го медно-аммиачного раствора, мПа*с	42,2	30-55

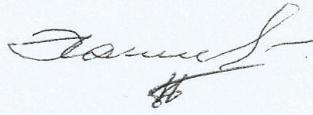
Беленая и облагороженная целлюлоза опытной выработки по качественным показателям соответствует сульфитной целлюлозе (для нитрования) ЦА марки П.

Полученная целлюлоза после сортирования и очистки, принятой на предприятии, была использована для получения нитратов целлюлозы.

По разработанной схеме отбели и облагораживания хвойной сульфитной древесной целлюлозы (с жесткостью 95 п.е.) получена целлюлоза для нитрования с применением всего 3-х отечественных химических реагентов – хлора, натриевой щелочи и гипохлорита натрия.

По разработанной схеме отбели и облагораживания всего в 4 ступени получена целлюлоза, по всем показателям качества соответствующая требованиям норм к целлюлозе для нитрования (требования заказчика).

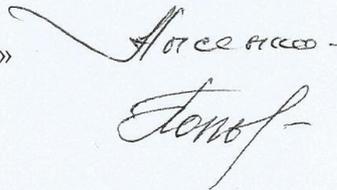
От ПНИПУ



Хакимова Ф.Х.

Фонарёв И.И.

От АО «Туринский ЦБЗ»



Лысенко К.В.

Попова С. Л.

Приложение Д

РОССИЯ, 617060, ПЕРМСКИЙ КРАЙ, Г. КРАСНОКАМСК
УЛ. ШОССЕЙНАЯ, 11, ТЕЛ. (34273) 72972, 74492, ФАКС (34273) 46492, 74493
E-MAIL: INFO@KARBOKAM.RU WWW.KARBOKAM.RU

Ректору Пермского
национального исследовательского
политехнического университета
г-ну Петроченкову А.Б.

Уважаемый Антон Борисович!

Прошу принять к сведению экспертную оценку технологической службы акционерного общества «Карбокам» в отношении исследовательской работы «Разработка технологии получения древесной растворимой целлюлозы (для пороха и вискозы), не уступающей по качеству целлюлозе из хлопка, в условиях импортозамещения». Данная работа выполнена коллективом учёных ПНИПУ под руководством доктора технических наук, профессора кафедры ТПМП Хакимовой Фирдавес Харисовны.

Наше предприятие является производителем важнейшего продукта химической переработки целлюлозы – карбоксиметилового эфира целлюлозы (КМЦ). Данная продукция пользуется стабильным спросом среди предприятий по разработке недр (бурение нефтяных и газовых скважин), обогащению рудного сырья, производству строительных материалов, бытовой и промышленной химии, картоно-бумажной продукции и санитарно-гигиенических изделий. Ассортимент выпускаемых марок КМЦ составляет почти два десятка наименований. Для производства такого ассортимента требуется разнообразное целлюлозное сырьё строго определённого качества. Базовым регламентом, разработанным в середине 90-х годов прошлого века, предполагалось применение вискозной целлюлозы для производства низковязких марок КМЦ и хлопковой целлюлозы для производства высоковязких марок. И до середины нулевых годов 21-го века сохранялась возможность такого производства.

Однако, на рубеже веков в нашей стране прекратилось производство всех видов древесной целлюлозы для химической переработки и дальнейшая работа предприятия осуществлялась на импортной целлюлозе. Единственным поставщиком оставалась норвежская фирма «Боррегард». Но в связи с ослаблением рубля и существенным удорожанием импортного сырья мы в итоге были вынуждены отка-

заться от закупок древесной целлюлозы, персонализированной под производство эфиров целлюлозы.

В сложившихся условиях технологию производства КМЦ пришлось адаптировать под свойства целлюлозы российского производства, производимой для картоно-бумажного производства. Такая целлюлоза, в отличие от специальных марок для ХП (химической переработки), характеризуется широким разнообразием породного состава, степенью делигнификации, заметным количеством разнообразных по составу побочных компонентов, качеством промывки. Всё это обуславливает непостоянство критических параметров на входе в технологический цикл переработки – молекулярно-массовую неоднородность, плавающую в широком диапазоне степень полимеризации, химическую неоднородность, пониженную реакционную способность. В этой связи на производстве возникли проблемы с обеспечением стабильных показателей качества производимой продукции, участилась пересортица КМЦ, понизился уровень принципиально важных свойств. А производство низкозамещённой карбоксиметилцеллюлозы, предназначенной для обогащения рудного сырья, пришлось совсем прекратить в виду низкой реакционной способности закупаемой древесной целлюлозы.

Особую роль в формировании конкурентных цен на продукцию и оперативность в обеспечении потребителей продукцией играет транспортная логистика. Если ранее товарная древесная целлюлоза производилась и на территории Пермской области, что в своё время и обусловило строительство нашего предприятия в городе Краснокамск, то теперь же сырьё поступает преимущественно из регионов Восточной Сибири, Русского Севера и Беларуси (древесная целлюлоза), а также из Узбекистана (хлопковая целлюлоза). Данные виды целлюлозы предназначены, как уже было отмечено, для производства картоно-бумажной продукции и в неполной мере соответствуют целям химической переработки целлюлозы (ХП). Но, при отсутствии на рынке предложения по целлюлозе для ХП, мы вынуждены производить продукцию с компромиссными показателями качества. Да и транспортная составляющая в цене за сырьё в нынешних условиях достаточно высока. С аналогичной проблемой сталкиваются и другие производители КМЦ, в том числе из Екатеринбурга, Республики Татарстан и прочих регионов, расположенных преимущественно в Европейской части России.

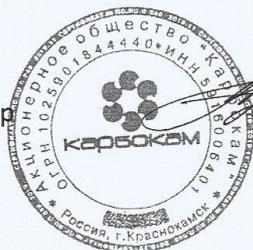
Принципиально важным моментом разработанной технологии является опора на древесное сырьё. Наши технологи уверены в том, что отечественные технологии получения целлюлозы должны опираться, в первую очередь, на уникальное богатство и разнообразие нашей страны в части обеспечения древесным сырьём. Модные увлечения волокнистыми полуфабрикатами из растительных источников в нашей стране надо считать лишь допустимыми альтернативами, примени-

мыми разве что в масштабах каких-либо малых предприятий, ориентированных на удовлетворение потребностей узкоспециализированных локальных рынков (бумага для хроматографии, авторских декоративных изделий, народных промыслов и тому подобное). Важно помнить, что переработка многокомпонентного по составу древесного сырья даёт в качестве готового продукта не только высококачественную целлюлозу, но и несколько десятков других продуктов переработки древесины, являющихся ценным химическим сырьём, подчас безальтернативным.

Безусловно, возобновление производства товарной целлюлозы, предназначенной непосредственно для химической переработки, окажет благоприятное воздействие на стабилизацию технологии производства КМЦ, уменьшит сроки поставок и улучшит их логистику, по крайней мере, для нашего предприятия. Персоналифицированная для химического производства сырьевая база позволит восстановить процессы производства эфиров, наиболее требовательных к качеству исходной целлюлозы.

Исходя из вышеизложенного, считаем, что всесторонняя поддержка указанной выше работы, как на этапе проведения НИР, так и внедрения в производство на одном из предприятий Пермского края является важным этапом процесса восстановления отечественного производства растворимой целлюлозы. Реализация этого проекта на территории нашего края станет серьёзным фактором стабилизации работы предприятий по производству важных продуктов химической переработки целлюлозы – пороховой целлюлозы и карбоксиметилированной целлюлозы.

Генеральный директор



М.В.Панфилов

Приложение Е



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«Соликамский завод «Урал»
(АО «Соликамский завод «Урал»)
ул. Энергетиков, д. 19а,
г. Соликамск, Пермский край,
Россия, 618554
Тел.: (34253) 4-00-07, 4-00-29
E-mail: zavod-ural@yandex.ru
<http://www.zavodural.ru>
ОГРН 1115919002561
ИНН/КПП 5919015877/591901001

Ректору «ПНИПУ»
Петроченкову А.Б.
614990, Пермский край, г.
Пермь, Комсомольский
проспект, д. 29
kanc@pstu.ru

№ 1-52
На № _____ от 05.05.2025.

О поддержке НИР

Уважаемый Антон Борисович!

В настоящий момент в боеприпасной отрасли ожидается кратное увеличение потребности в исходном сырье - целлюлозе для химической переработки. Основное сырье на данный момент - хлопковая целлюлоза, поставляемая из азиатских стран Казахстан, Узбекистан. В рамках ОКР и НИОКР, проводимых в Российской Федерации по импортозамещению, получены положительные результаты с использованием древесной целлюлозы для химической переработки. АО «Соликамский завод «Урал» в 2019 году провел работы по изготовлению зарядов из БРТТ с использованием льняной целлюлозы. Анализ работ показал, что льняная целлюлоза для химического производства имеет цену за тонну выше, чем хлопковая; также исходное сырье имело большое количество остаточных масел и жиров, ввиду чего было засорено насосное оборудование, оборудование КИПиА, а также стенки сосудов и массопроводов парафиносодержащими отложениями. Не маловажным критерием остается понятие «неурожай», существуют риски недополучения необходимого исходного сырья.

До 90х годов двадцатого века для изготовления порохов и зарядов из баллиститного ракетного твердого топлива применялась древесная

целлюлоза, для РСЗО калибра 122 мм до 80%, для РСЗО калибра 220 мм до 50%. Древесная целлюлоза была в виде рулонов, при входном контроле применялись заниженные требования по смачиваемости и содержанию α -целлюлозы.

АО «Соликамский завод «Урал» проинформирован, что кафедрой ТЦБП Аэрокосмического факультета «ПНИПУ» разработаны технология, технологическая схема, полный технологический режим производства древесной сульфитной целлюлозы для нитрования из древесной целлюлозы повышенного выхода, вырабатываемой в настоящее время на целлюлозно-бумажных предприятиях страны для бумажного производства. Это дает возможность пристроить цех для отбелики и облагораживания целлюлозы к действующему целлюлозному заводу, что значительно сократит сроки внедрения нового производства. К тому же цех будет обеспечен всей необходимой инфраструктурой и коммуникациями – водо – и паропроводом, канализацией, вентиляцией, электричеством.

Также представляет интерес возможность дополнительного обучения специалистов ТПМП по технологии получения древесной целлюлозы для химической переработки.

Таким образом, принятое на кафедре направление исследований по получению древесной целлюлозы для химической переработки (в частности для пороха) является актуальным и, по нашим временам, особенно востребованным.

С уважением,

Генеральный директор



И. Н. Ахмадуллин



Приложение Ж



Федеральное казенное предприятие
«Пермский пороховой завод»
ул. Гальперина, д. 11, г. Пермь, 614101
телефон: (342) 250-19-19
E-mail: ppz@perm.ru
Http:www.fkpppz.ru
ОКПО 07507802 ОГРН 1025901604156
ИНН 5908006119 КПП 590801001

Заведующей кафедрой
ТПМП ФГАОУ ВО «Пермский
национальный исследовательский
политехнический университет»
Хименко Л.Л.

614990, г.Пермь, Комсомольский
пр-т, д.29
E-mail: rector@pstu.ru

13.05.2025 № 07-10/13060
На № _____ от _____

О поддержке проведения НИР

Уважаемая Людмила Леонидовна!

На Ваше обращение от 23.11.22.г. № ТПМП-22/70 сообщая, что для ФКП «Пермский пороховой завод» (далее – Предприятие) перспектива производства нитратов целлюлозы из альтернативных видов целлюлозного сырья является актуальной и своевременной.

В настоящее время Предприятие изготавливает широкий спектр продукции специального назначения на основе целлюлозного сырья (баллиститные твердые ракетные топлива, артиллерийские и лаковые пороха, изделия различных конструкций и рецептур пороха).

Отмечаю, что нитраты целлюлозы являются стратегическим сырьем и определяют энергетическую и структурно-механическую основу продукта. Учитывая вышеизложенное, на характеристики финальных изделий решающим образом оказывает влияние качество целлюлозного сырья.

Таким образом, в условиях острого дефицита отечественной компонентной базы Предприятие подтверждает свою заинтересованность в расширении сырьевой базы путем использования древесной целлюлозы, а также высокую актуальность тематики НИР «Разработка экологических бесхлорных технологий отбели и облагораживания древесной целлюлозы для пороховой промышленности с целью решения вопроса импортозамещения сырья».

С уважением,
Генеральный директор

Л.С. Козлов

Иск. Назарова Ольга Владиславовна,
тел. (342) 250-19-87