

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АГЕНТА НА ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ОТБЕЛКИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF AGENT CONCENTRATION ON THE DURATION OF THE BLEACHING OF COTTON CELLULOSE

*Р.Т. КАЛДЫБАЕВ, Д.С. НАБИЕВ, Х. АШИРБАЕВ, Г.Ю. КАЛДЫБАЕВА,
Е.В. ПОНОМАРЕНКО, К.М. ТЕМИРШИКОВ, Г.К. ЕЛДИЯР
R.T. KALDYBAEV, D.S. NABIEV, H. ASHIRBAEV, G.YU. KALDYBAEVA,
E.V. PONOMARENKO, K.M. TEMIRSHIKOV, G.K. ELDIYAR*

(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Республика Казахстан)
(M. Auezov South Kazakhstan State University, Republic of Kazakhstan)

E-mail: rashid_cotton@mail.ru; odinzova2005@mail.ru; gulzinat@mail.ru; ashirbaev_1945@mail.ru

Использование экологически чистого реагента пероксида водорода в процессе отбеливания целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов, увеличение его производительности различными стабилизирующими композициями является актуальной задачей. Имеется значительное количество различных композиций для беливания целлюлозы, бумаги и тканей, включающих в себя как силикатные добавки, так и другие органические и неорганические соединения. В частности, такие реагенты, которые способны образовывать, с одной стороны, комплексные соединения с примесями металлов переменной валентности, которые всегда имеются в целлюлозосодержащих материалах, и выводить их из материала, а с другой – способствовать стабилизации пероксида водорода и замедлению его разложения.

В статье изучено влияние концентрации стабилизирующего агента и продолжительности отбеливания на скорость разложения пероксида водорода по содержанию концентрации H_2O_2 в отработанном отбелочном растворе.

В связи с этим актуальным является проведение научных исследований по усовершенствованию существующей технологии и улучшению качественных характеристик получаемой целлюлозы и бумаги на ее основе, разработка новых стабилизаторов пероксида водорода и изучение их влияния на технологические режимы получения и качество целлюлозной продукции.

The use of environmentally friendly hydrogen peroxide reagent in the process of bleaching cellulose and cellulose-containing materials, increasing its productive effect by various stabilizing compositions is an urgent task. There are a significant number of different compositions for the bleaching of cellulose, paper and fabrics, including both silicate additives and other organic and inorganic compounds. In particular, such reagents, which are able to form on the one hand complex compounds with impurities of metals of variable valence, which are always present in cellulose – containing materials, and remove them from the material, and on the other-to help stabilize the hydrogen peroxide and slow its decomposition.

In this article the influence of concentration of stabilizing agent and duration of bleaching on speed of decomposition of hydrogen peroxide on the content of concentration of H_2O_2 in the fulfilled selection solution is studied.

In this regard, it is important to conduct scientific research to improve the existing technology and improve the quality characteristics of the pulp and paper based on it, the development of new stabilizers of hydrogen peroxide and the study of their impact on the technological modes of production and the quality of pulp products.

Ключевые слова: целлюлоза, отбелка, вязкость, пероксид, скорость, пероксид водорода.

Keywords: cellulose, bleaching, viscosity, peroxide, velocity, hydrogen peroxide.

Являясь экологически чистым отбеливателем, пероксид водорода имеет преимущества по сравнению с другими отбеливателями и с экономической точки зрения. На разложение пероксида водорода в процессе отбеливания действуют такие факторы, как температура, pH и содержание ионов металлов переменной валентности.

Изучение влияния pH на скорость разложения пероксида водорода показало, что незагрязненные растворы пероксида водорода обладают максимальной стабильностью при pH чуть ниже "естественного", то есть $pH=4,0\pm 0,5$.

При изучении зависимости "скорость разложения – pH" в присутствии железа в качестве загрязняющей примеси было выявлено, что с ростом pH наблюдается резкое повышение скорости разложения с последующим быстрым падением этой скорости при дальнейшем росте pH. Присутствие ионов переходных металлов, в основном Mn, Fe, Cu является нежелательным при пероксидной отбелке лигноцеллюлозных материалов, так как они катализируют реакцию разложения пероксида водорода, увеличивая тем самым его непроизводительный расход.

Очень сильное влияние на разложение пероксида водорода оказывает физическое состояние катализатора, степень его дисперсности, характер распределения в отбеливающей жидкости и на текстильном материале. Это обусловлено тем, что катализ является гетерогенным и скорость его зависит от суммарной поверхности контакта катализатора с раствором пероксида водорода.

Была исследована возможность стабилизации и снижения скорости разложения пероксида водорода в процессе отбеливания силикатом натрия (СН), триполифосфатом натрия (ТПФН), и пентанатриевой солью диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТРА 5NA), натриевой солью этилендиаминтетраметилефосфоновой кислоты (NaDTPMP).

Стабилизация ДТРА 5NA (пентанатриевая соль диэтилентриаминпентауксусной кислоты) (трилон С).

ДТРА 5NA является известным азотсодержащим хелатирующим агентом как в свободном виде, так и в виде солей щелочных металлов [1...3].

Хелатирующие агенты используются для удаления катионов различных металлов, которые действуют как катализатор разложения пероксида водорода.

Изучено влияние концентрации стабилизирующего агента (табл. 1 – влияние концентрации трилона С на характеристики отбельного раствора и качественные показатели хлопковой целлюлозы (H_2O_2 – 6 г/л, NaOH – 5 г/л, $\tau=60$ мин, $T=90^\circ C$, М 1:10)) и продолжительности отбеливания (табл. 2 – влияние продолжительности процесса варки на характеристики отбельного раствора и качественные показатели хлопковой целлюлозы (трилон С – 2 г/л, H_2O_2 – 6 г/л, NaOH – 5 г/л, $T=90^\circ C$, М 1:10)) на скорость разложения пероксида водорода по содержанию концентрации H_2O_2 в отработанном отбельном растворе, щелочности отбельного раствора, белизны и динамической вязкости хлопковой целлюлозы.

Т а б л и ц а 1

Концентрация трилона С, г/л	Остаточная концентрация H_2O_2 , г/л	Щелочность, г/л	Белизна, %	Динамическая вязкость, мПа·с
0,0	0,21	2,30	78,1	350
0,5	1,25	2,09	84,1	440
1,0	1,42	2,22	86,3	461
2,0	1,63	2,34	88,7	510
3,0	1,70	2,85	89,4	571

Остаточная концентрация H_2O_2 и щелочность в отбельном растворе увеличиваются с увеличением концентрации трилона С. При этом наблюдается рост белизны и динамической вязкости хлопковой целлюлозы.

Значения белизны достаточно высокие, даже при концентрации 1,0 г/л, что говорит о хороших стабилизирующих возможностях данного реагента.

Т а б л и ц а 2

Продолжительность, мин	Остаточная концентрация H_2O_2 , г/л	Щелочность, г/л	Белизна, %	Динамическая вязкость, мПа·с
15	2,16	3,10	82,4	600
30	1,78	3,03	85,0	556
45	1,70	2,75	86,1	535
60	1,63	2,34	88,7	510
90	1,40	2,00	89,2	444

С ростом продолжительности от 15 до 90 мин остаточная концентрация H_2O_2 снижается с 2,16 до 1,40 г/л. Щелочность отбельного отработанного раствора уменьшается до 2,00 г/л, а белизна достигает высоких значений уже при времени обработки 30 мин. Продолжительность обработки также снижает динамическую вязкость хлопковой целлюлозы.

Результаты, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что с увеличением концентрации трилона С до 2 г/л стабилизирующий эффект повышается, дальнейшее увеличение концентрации комплексобразователя не дает заметного повышения стабилизирующего эффекта. Продолжительность отбеливания больше 60 мин также не целесообразна, так как не приводит к значительному увеличению белизны хлопковой целлюлозы.

Оптимальной концентрацией трилона С в отбельном растворе при продолжительности отбеливания 45...60 мин можно принять 1...2 г/л.

Стабилизация натриевой солью этилендиаминтетраметилфосфоновой кислоты (NaDTPMP).

Этилендиаминтетраметилфосфоновая кислота ($C_6H_{20}N_2O_{12}P_4$) и ее соли являются одним из фосфорсодержащих соединений,

которые имеют способность образовывать сверхпрочные водорастворимые комплексы с катионами переходных металлов, в результате чего повышается эффективность пероксидной отбеливания и получается дополнительный прирост белизны.

Механизмы взаимодействия NaDTPMP с катионами переходных металлов приведены [4]. Взаимодействие осуществляется сразу несколькими механизмами, что делает данную кислоту перспективным реагентом для использования в пероксидной отбеливке.

Изучено влияние концентрации стабилизирующего агента (табл. 3 – влияние концентрации NaDTPMP на характеристики отбельного раствора и качественные показатели хлопковой целлюлозы (H_2O_2 – 6 г/л, NaOH – 5 г/л, $\tau=60$ мин, $T=90^\circ C$, М 1:10)) и продолжительности отбеливания (табл. 4 – влияние продолжительности процесса варки на характеристики отбельного раствора и качественные показатели хлопковой целлюлозы (NaDTPMP – 2 г/л, H_2O_2 – 6 г/л, NaOH – 5 г/л, $T=90^\circ C$, М 1:10)) на скорость разложения пероксида водорода, щелочности отбельного раствора, белизны и динамической вязкости хлопковой целлюлозы.

Т а б л и ц а 3

Концентрация NaDTPMP, г/л	Остаточная концентрация H_2O_2 , г/л	Щелочность, г/л	Белизна, %	Динамическая вязкость, мПа·с
0,5	1,40	1,95	84,3	414
1,0	1,88	2,05	87,5	442
2,0	2,11	2,53	88,7	477
3,0	2,37	2,99	89,9	568

Увеличение концентрации NaDTPMP при отбелке увеличивает содержание H_2O_2 в отработанном отбельном растворе. При этом щелочность отбельного раствора также уве-

личивается. Значения белизны достаточно высокие (84,3%) уже при минимальной концентрации NaDTPMP. Динамическая вязкость постепенно снижается.

Т а б л и ц а 4

Продолжительность, мин	Остаточная концентрация H_2O_2 , г/л	Щелочность, г/л	Белизна, %	Динамическая вязкость, мПа·с
15	2,67	3,03	85,2	608
30	2,48	2,57	86,3	565
45	2,15	2,21	87,8	525
60	2,11	2,03	88,7	477
90	1,54	1,83	89,9	444

С ростом продолжительности остаточная концентрация H_2O_2 снижается с 2,67 до 1,54 г/л. Щелочность отбельного отработанного раствора уменьшается до 1,83 г/л, а белизна достигает высоких значений. Продолжительность обработки значительно снижает динамическую вязкость хлопковой целлюлозы по сравнению с концентрацией.

Высокое содержание H_2O_2 в отработанном растворе и высокое значение щелочности говорит о хорошем стабилизирующем потенциале данного реагента.

Результаты, приведенные в табл. 3 и 4, показывают, что с увеличением концентрации NaDTPMP до 1...2 г/л стабилизирующий эффект повышается, дальнейшее увеличение концентрации NaDTPMP в растворе не дает заметного повышения стабилизирующего эффекта. Продолжительность отбелки больше 45...60 мин также нецелесообразна, так как не приводит к значительному качественному улучшению хлопковой целлюлозы.

Оптимальной концентрацией силиката натрия в отбельном растворе при продолжительности отбелки 45...60 мин можно принять 1...3% отв.в.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотренные реагенты можно использовать как стабилизаторы пероксида водорода. В первую очередь необходимо отметить, что все реагенты снижают содержание пероксида водорода в отбельном растворе и уменьшают щелочность. При этом динамическая вязкость хлопковой целлюлозы снижается, белизна повышается.

2. Установлено, что стабилизирующий эффект проявляется неодинаково. Наибольшим стабилизирующим свойством обладают реагенты, которые работают в силу своего химического строения, без щелочного активирования пероксида водорода.

На основании проведенных исследований можно составить ряд из изученных стабилизаторов пероксида водорода: NaDTPMP – трилон С – силикат натрия – ТПФН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заявка 467006 Швеция. Blekning ace kemisk massa med peroxid varvid massan forst behandlas med komplexbildare / P.G. Lundgren, M.R. Samuelson (Швеция).- 1992 // РЖХ 1 Ф 22П.- 1993.
2. Koukkari P., Salminen J. Thermochemistry and reaction kinetics of PO-bleaching // Proc. 9th Int. Symp. Wood Pulp. Chem. June 9-12, 1997. – Montreal, 1997. P.191...195.
3. Soini P., Jäkärä J., Koljonen J., Gullichsen J. Effect of transition metals on oxygen delignification and peroxide bleaching // Pap. japuu. – V. 80, №2, 1998. P.116...121.
4. Nikonov O., Sindeev M., Satayev M. Automobile information systems: a principle of image processing using deep-learning algorithms // Industrial Technology and Engineering. – №1 (22), 2017. P. 56...64.
5. Кабачник М.И., Дятлова Н.М., Медведь Т.Я. Исследование в области теории действия и применения фосфорсодержащих комплексообразующих соединений. // Тр. IV конф.: Химия и применение фосфорорганических соединений. – М.: Изд-во Наука, 1972. С.237...249.

REFERENCES

1. Zayavka 467006 Shvetsiya. Blekning ace kemisk massa med peroxid varvid massan forst behandlas med komplexbildare / P.G. Lundgren, M.R. Samuelson (Shvetsiya).- 1992 // RZhKh 1 F 22P.- 1993.

2. Koukkari P., Salminen J. Thermochemistry and reaction kinetics of PO-bleaching // Proc. 9th Int. Symp. Wood Pulp. Chem. June 9-12, 1997. – Montreal, 1997. P.191...195.

3. Soini P., Jäkärä J., Koljonen J., Gullichsen J. Effect of transition metals on oxygen delignification and peroxide bleaching // Pap. japuu. –V. 80, №2, 1998. P.116...121.

4. Nikonov O., Sindeev M., Satayev M. Automobile information systems: a principle of image processing using deep-learning algorithms // Industrial Technology and Engineering. – №1 (22), 2017. P. 56...64.

5. Kabachnik M.I., Dyatlova N.M., Medved' T.Ya. Issledovanie v oblasti teorii deystviya i primeneniya fosforsoderzhashchikh kompleksoobrazuyushchikh soedineniy // Tr. IV konf.: Khimiya i primeneniye fosfororganicheskikh soedineniy. – M.: Izd-vo Nauka, 1972. S.237...249.

Рекомендована кафедрой технологии и конструирования изделий легкой промышленности. Поступила 20.10.18.
