

УДК 677.027.4.677.027

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА  
ПЕРОКСИДНОЙ ОТБЕЛКИ  
НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**INFLUENCE OF PARAMETERS  
OF THE PEROXIDE BLEACHING TECHNOLOGICAL PROCESS  
ON THE QUALITATIVE CHARACTERISTICS OF THE RECEIVED CELLULOSE**

*Р.Т. КАЛДЫБАЕВ, Д.С. НАБИЕВ, Г.Ю. КАЛДЫБАЕВА, Г.К. ЕЛДИЯР,  
М.А. МАХМУДОВА, У.Р. КАЮМОВА*

*R.T. KALDYBAEV, D.S. NABIEV, G.YU. KALDYBAEVA, G.K. ELDIYAR,  
M.A. MAKHMUDOVA, U.R. KAYUMOVA*

**(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова,  
Республика Казахстан)**

**(M. Auezov South Kazakhstan State University, Republic of Kazakhstan)**

E-mail: rashid\_cotton@mail.ru

*Хлопковый линт содержит значительное количество разнообразных примесей как органического, так и неорганического характера. Для получения хлопковой целлюлозы из линта требуются дополнительные, более жесткие режимы варки и отбели.*

*Использование в процессе отбеливания стабилизатора пероксида водорода даже при низких его концентрациях способствует увеличению белизны хлопковой целлюлозы на 4...5% по сравнению с целлюлозой, отбеленной без стабилизатора пероксида водорода. Добавление стабилизатора пероксида водорода в отбеливающий раствор способствует не только увеличению белизны, но и прочностных характеристик отливок целлюлозы.*

*Cotton lint contains a significant amount of various impurities of both organic and inorganic nature. To obtain cotton pulp from lint, additional, more stringent cooking and bleaching modes are required.*

*The use of the developed hydrogen peroxide stabilizer in the bleaching process, even at low concentrations, contributes to an increase in the whiteness of cotton pulp by 4...5% compared with bleached pulp without a hydrogen peroxide stabilizer. The addition of a hydrogen peroxide stabilizer to the bleaching solution contributes not only to an increase in whiteness, but also to the strength characteristics of cellulose castings.*

**Ключевые слова:** хлопковая целлюлоза, варка, отбеливание, стабилизация, пероксид водорода, реагенты.

**Keywords:** cotton cellulose, cooking, bleaching, stabilization, hydrogen peroxide, reagents.

В последние годы разрабатываются новые технологии по получению хлопковой целлюлозы путем совмещения процессов варки и пероксидной отбеливки в одну стадию, позволяющие получить целлюлозу требуемого качества.

В связи с этим изучена возможность получения хлопковой целлюлозы путем совмещения процессов варки-отбеливки с использованием новых стабилизаторов и нахождением оптимальных условий, при которых качественные показатели хлопковой целлюлозы отвечали бы требованиям, предъявляемым к ним, при минимальном расходе реагентов [1...6].

Для сопоставления полученных результатов был использован широко известный

стабилизатор пероксида водорода – силикат натрия.

Изучено влияние различных переменных факторов (температура, продолжительность отбеливания, pH, концентрация щелочи, расход пероксида водорода и стабилизатора) на качество целлюлозы.

Влияние условий проведения совмещенного процесса варки и отбеливания на степень полимеризации с использованием различных стабилизаторов и силиката натрия показано в табл. 1...3 (табл.1 – зависимость степени полимеризации целлюлозы от концентрации щелочи и силиката натрия: температура 120°C, продолжительность 1 ч, расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4% от массы линта).

Т а б л и ц а 1

Концентрация щелочи, г/л	Концентрация силиката натрия, % от массы линта			
	1	5	10	15
3	857	1357	1808	2050
5	647	1074	1326	1507
10	415	742	974	1205
15	300	361	725	1050
20	180	240	603	920

При увеличении количества щелочи в растворе происходит снижение степени полимеризации тем больше, чем выше содержание реагентов в растворе. Известно, что при щелочной варке наряду с процессом облагораживания происходит деструкция целлюлозы по глюкозидным связям, ведущая к деполимеризации цепных молекул в более короткие фрагменты. Наиболее сильное влияние на деструкцию целлюлозы оказывает количество щелочи в растворе.

Увеличение содержания силиката натрия останавливает деструкцию целлюлозы, что подтверждает стабилизирующий эф-

фект силиката натрия по отношению пероксида водорода.

Далее исследовано влияние стабилизаторов иностранных фирм в процессе совмещенной варки и отбелики на степень полимеризации отбеливаемой целлюлозы (состав стабилизаторов является секретом фирмы-производителя).

В табл. 2 показано влияние концентрации щелочи и стабилизатора Стабилोल (производство Турции, фирма Пулькра Кемикал) (температура 120°C, продолжительность 1 ч, расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4% от массы линта) на степень полимеризации целлюлозы.

Т а б л и ц а 2

Концентрация щелочи, г/л	Концентрация стабилизатора Стабилोल, % от массы линта			
	1	2	3	5
3	1385	1568	1900	1960
5	965	1145	1387	1447
10	725	784	1025	1085
15	542	633	935	995
20	452	572	725	814

В табл. 3 показано влияние концентрации щелочи и стабилизатора SIFA (производство Англии, фирма Кларинт) (темпе-

ратура 120°C, продолжительность 1 ч, расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4% от массы линта) на степень полимеризации целлюлозы.

Т а б л и ц а 3

Концентрация щелочи, г/л	Концентрация стабилизатора SIFA, % от массы линта			
	1	2	3	5
3	1326	1507	1808	1870
5	904	1085	1326	1387
10	605	725	875	904
15	482	603	784	815
20	420	542	725	750

При использовании стабилизаторов пероксида водорода иностранных фирм с увеличением количества щелочи в растворе степень полимеризации целлюлозы уменьшается, но с увеличением концентрации стабилизаторов в растворе степень полимеризации выше. Но при этом надо отметить, что расход иностранных стабилизаторов намного меньше, чем при использовании силиката натрия в качестве стабилизатора. Вероятно, это связано с тем, что силикат натрия содержит в себе определенное количество щелочи, которое приводит к дополнительной деструкции целлюлозного волокна.

При изучении влияния количества щелочи на степень белизны целлюлозы было выявлено, что с ростом концентрации щелочи до ~5 г/л степень белизны увеличивается. Дальнейший рост увеличения количества щелочи в растворе отрицательно влияет на белизну целлюлозы (табл. 4 – степень белизны образцов целлюлозы, полученных при различных концентрациях щелочи и силиката натрия (температура 120°C, продолжительность 1 ч, расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4% от массы линта)).

В табл. 5 показана степень белизны образцов целлюлозы, полученных при различных концентрациях щелочи и стабили-

затора Стабиллол (температура 120°C, продолжительность 1 ч, расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4% от массы линта, а в табл. 6 – степень белизны образцов целлюлозы, полученных при раз-

личных концентрациях щелочи и стабилизатора SIFA (температура 120°C, продолжительность 1 ч, расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4% от массы линта).

Т а б л и ц а 4

Расход силиката натрия в % от массы линта	Концентрация щелочи, г/л				
	2,5	5,0	10,0	15,0	20
	Белизна, %				
5	82,5	84,5	85,0	83,5	81,3
10	84,0	87,5	86,8	85,1	83,0
15	88,0	89,8	88,0	86,5	85,8

Т а б л и ц а 5

Расход стабилизатора в % от массы линта	Концентрация щелочи, г/л				
	2,5	5,0	10,0	15,0	20
	Белизна, %				
1	85,5	85,7	84,8	83,5	82,3
2	88,0	89,0	87,8	87,0	87,0
3	89,8	90,2	89,0	87,8	87,5
5	83,0	86,5	86,7	86,0	85,2

Т а б л и ц а 6

Расход стабилизатора в % от массы линта	Концентрация щелочи, г/л				
	2,5	5,0	10,0	15,0	20
	Белизна, %				
1	87,0	87,5	87,0	86,5	86,5
2	89,0	89,5	89,0	88,8	87,5
3	89,5	90,5	89,5	89,0	88,8
5	89,0	89,3	88,3	88,2	87,9

Из табл. 4...6 видно, что значения белизны носят экстремальный характер, что подтверждается и литературными данными. Известно, что если щелочи мало, то она быстро связывается органическими кислотами; в результате отбелка становится неэффективной. При избытке щелочи она усиленно поглощается волокнами, что приводит к потемнению массы.

Известно также, что избыток щелочи способствует разложению пероксида водорода, что также может влиять на падение белизны в области высоких концентраций.

Таким образом, наиболее приемлемое содержание щелочи для получения максимальной белизны при прочих равных условиях является 4...6 г/л.

Отбелку проводили в щелочной среде, так как в этом случае преобладает распад пероксида водорода с образованием пероксидных ионов, что увеличивает эффективность отбелки, особенно, если рН-среды в

начале составляет 10...11 и постепенно падает до 8...9 в конце отбелки.

По ходу исследования было выявлено снижение рН варочного раствора от первоначального значения в зависимости от температуры.

В первые 30...60 мин наблюдается снижение рН-среды тем больше, чем выше температура отбелки, в дальнейшем процесс снижения рН замедляется.

Так, в случае использования силиката натрия в качестве стабилизатора при температуре 90°C и продолжительности 60 мин рН варочного раствора снизился с 13,5 до 12,5. При тех же условиях рН варочного раствора снизился с 13,2 до 11,9 и с 13,0 до 11,8 соответственно. При той же продолжительности с повышением температуры до 150°C рН равен 9,8 в случае силиката натрия, а при использовании стабилизатора Стабиллол и SIFA рН равен 9,6 и 9,5 соответственно, что указывает на то, что темпера-

тура является одним из определяющих факторов при отбелке. Оптимальной температурой процесса совмещенной варки-отбелки можно считать 120...130°C.

В зависимости от продолжительности процесса рН изменяется с 13,5...13,0 в начале процесса и доходит до 9,2...8,9 в конце, что коррелирует с литературными данными и указывает на правильно подобранные условия отбелки.

Таким образом, рН-раствора 13...12 в начале и 10...9 в конце процесса можно счи-

тать оптимальной величиной. Можно предположить, что вышеуказанным значениям рН соответствует максимальная белизна целлюлозы.

В табл. 7 представлены качественные показатели хлопковых целлюлоз, полученных при выбранных оптимальных режимах совмещенной варки и отбелки с использованием различных стабилизаторов (концентрация щелочи 5 г/л, расход пероксида водорода 4% от массы линта, T=120°C, продолжительность 1 ч).

Т а б л и ц а 7

Стабилизатор	Расход стабилизатора, в % от массы линта	Смачиваемость, г	Показатели качества				
			СП	белизна, %	массовая доля, %		
					остатка нерастворимого в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	зола	альфа-целлюлозы
Силикат натрия	10	140	1390	91,0	0,20	0,19	99,2
Стабилол	2	143	1330	96,0	0,05	0,01	99,0
SIFA	2	149	1510	91,8	0,06	0,05	98,8
Требование ГОСТ 595-79	-	н/м 140	-	н/м 85	0,30	0,2	98,0

Качественные показатели всех образцов хлопковой целлюлозы, полученных при различных условиях совмещенного способа варки и отбелки, удовлетворяют требованиям ГОСТ 595 "Целлюлоза хлопковая".

Значения массовой доли остатка нерастворимого в серной кислоте и массовой доли золы, при использовании силиката натрия в качестве стабилизатора пероксида водорода, хотя и соответствуют требованиям ГОСТ 595, являются несколько завышенными по сравнению с требованиями, предъявляемыми к высококачественной целлюлозе, предназначенной для химической переработки, у которой эти показатели не должны превышать 0,1%. Это связано с образованием нерастворимого полимерного осадка силиката натрия на целлюлозных волокнах. В случае иностранных стабилизаторов показатели "нерастворимый осадок в серной кислоте" и "зола" отвечают требованиям, предъявляемым к высококачественной целлюлозе.

Далее исследовано влияние степени полимеризации исходной целлюлозы на физико-механические характеристики бумаги.

Бумага является упругопластическим, капиллярно-пористым листовым материалом,

состоящим главным образом из мелких растительных волокон, соответствующим образом обработанных и соединенных в тонкий лист, в котором волокна связаны между собой поверхностными силами сцепления.

Главным компонентом растительных волокон является целлюлоза, обладающая ценными свойствами для производства бумаги: высокой молекулярной массой, цепевидным строением молекул, фибриллярной структурой, высокой прочностью и стойкостью к воздействию химикатов и температуры, гидрофильностью, а также высоким сродством к воде и способностью набухать в ней. Благодаря этим свойствам целлюлозы, которые имеют большое значение для процессов бумажного производства, можно получать однородную по структуре и достаточно прочную бумагу без применения специальных связующих.

Поиск литературных источников по выяснению влияния степени полимеризации хлопковой целлюлозы на физико-механические свойства готовой бумаги не увенчался успехом.

Для определения влияния СП на физико-механические свойства бумажных отливок была переработана хлопковая целлю-

лоза с различной степенью полимеризации, и далее из целлюлоз с различной степенью полимеризации были отлиты отливки бумаги.

В табл. 8 приведены результаты исследования влияния степени полимеризации исходной целлюлозы на разрывную длину отливок бумаги.

Т а б л и ц а 8

Степень полимеризации	Масса отливок, г	Степень размола целлюлозы, ШР	Разрывное усилие, кгс/мм <sup>2</sup>	Разрывная длина, м
650	2,0	48	1,18	1259
865	2,0	46	1,86	1961
987	2,1	50	2,41	2501
1050	2,0	44	2,64	2620
1200	2,1	44	2,75	2788
1290	2,0	45	2,80	2856
1508	2,0	45	2,85	2982
1970	2,0	46	2,95	3075
2600	2,1	45	3,00	3268
3210	2,0	44	3,10	3348
Требование, не менее				2700

Из табл. 8 видно, что с увеличением степени полимеризации исходной целлюлозы повышается разрывная длина отливок бумаги и предъявляемым требованиям к высококачественной целлюлозе для бумаги отвечает целлюлоза со степенью полимеризации не менее 1200.

Далее были проверены влияние степени полимеризации исходной целлюлозы на разрушающее усилие и излом при многократных перегибах, число двойных циклов, результаты приведены в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Степень полимеризации	650	987	1200	1970	3210
Разрушающее усилие, Н	31,5	33,3	36,4	39,3	41,8
Излом при многократных перегибах, число двойных циклов	41,5	48,2	59,5	72,0	90,6

Как видно из табл. 9, увеличение степени полимеризации исходной целлюлозы способствует увеличению прочности на излом и разрушающему усилию у отливок бумаги.

Таким образом, увеличение степени полимеризации исходной целлюлозы способствует увеличению прочностных характеристик отливок бумаги.

## В Ы В О Д Ы

1. Изучено влияние концентрации стабилизаторов на расход пероксида водорода и общую щелочность отбеливающих растворов. Выявлено стабилизирующее действие иностранных стабилизаторов при малых концентрациях, 2...3% от массы линта.

Оптимальным режимом ведения процесса можно считать продолжительность процесса 60 мин, температуру 120...130°C, содержание щелочи 4...6 г/л, pH раствора 13...12 в начале и 10...9 в конце процесса. При этом полученные образцы хлопковой целлюлозы отвечают требованиям нормативных документов.

2. Показано, что механическая прочность отливок бумаги сильно зависит от степени полимеризации исходной целлюлозы, чем выше степень полимеризации целлюлозы, тем выше прочность отливок бумаги. Также показано, что добавление стабилизатора пероксида водорода в отбеливающий раствор способствует не только увеличению белизны, но и прочностных характеристик отливок целлюлозы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кривевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. Химическая технология текстильных материалов. – М.: Легпромбытиздат, 1985.
2. Раскина И.Х., Садов Ф.И., Богданов Г.А. К вопросу о механизме стабилизации перекиси водорода силикатом натрия в условиях белины // Журнал прикладной химии. – 1966, №1. С.35...39.
3. 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.
4. Koukkari P., Salminen J. Thermochemistry and reaction kinetics of PO-bleaching // Proc. 9<sup>th</sup> Int. Symp. Wood Pulp. Chem. June 9-12, 1997. – Montreal, 1997. P.191...195.
5. Soini P., Jäkärä J., Koljonen J., Gullichsen J. Effect of transition metals on oxygen delignification and peroxide bleaching // Pap. ja puu. – V. 80, №2, 1998. P.116...121.
6. 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. Krichevskiy G.E., Korchagin M.V., Senakhov A.V. Khimicheskaya tekhnologiya tekstil'nykh materialov. – M.: Legprombytizdat, 1985.
2. Raskina I.Kh., Sadov F.I., Bogdanov G.A. K voprosu o mekhanizme stabilizatsii perekisi vodoroda silikatom natriya v usloviyakh beleniya // Zhurnal prikladnoy khimii. – 1966, №1. S.35...39.
3. 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.
4. Koukkari P., Salminen J. Thermochemistry and reaction kinetics of PO-bleaching // Proc. 9<sup>th</sup> Int. Symp. Wood Pulp. Chem. June 9-12, 1997. – Montreal, 1997. P.191...195.
5. Soini P., Jäkärä J., Koljonen J., Gullichsen J. Effect of transition metals on oxygen delignification and peroxide bleaching // Pap. ja puu. – V. 80, №2, 1998. P.116...121.
6. 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 отделом организации научной работы АТУ. Поступила 01.04.19.