

УДК 676.023.1

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОТБЕЛИВАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ
НА СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА****Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Ершова О.В., Лыгина Е.Г.,
Корниенко Н.Д., Пинчукова К.В.***Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск,
e-mail: erm_73@mail.ru*

В данной работе рассмотрен вопрос перспективности использования макулатурной массы при производстве бумаги и картона. Проанализированы объемы переработки макулатуры в России и за рубежом. Представлены крупнейшие переработчики макулатуры в России. Установлены причины ограничения использования вторичных волокон целлюлозы в процессе производства упаковки на основе бумаги. Рассмотрены основные реагенты, используемые в процессе отбеливания макулатурной массы. Проанализирован выбор отбеливающих реагентов для макулатурной массы, состоящей из целлюлозы, а также содержащей механическую древесную массу. Представлен механизм действия пероксида водорода и гипохлорита натрия на лигнин. Рассмотрено влияние процесса отбеливания на различные свойства целлюлозного волокна, такие как длина волокна, его пластичность и прочность. Установлено влияние химической природы окислителя на прочностные характеристики макулатурной массы.

Ключевые слова: макулатура, целлюлоза, облагораживание, отбеливание, лигнин, механическая древесная масса, отбеливающие реагенты, физико-механические показатели

**INFLUENCE OF THE CHEMICAL NATURE OF THE BLEACHING REAGENTS
ON PROPERTIES OF CELLULOSE FIBRE****Mullina E.R., Chuprova L.V., Ershova O.V., Lygina E.G.,
Kornienko N.D., Pinchukova K.V.***Magnitogorsk State Technical University G.I. Nosov, Magnitogorsk, e-mail: erm_73@mail.ru*

In this work the question of prospects of use of waste weight is considered by production of paper and a cardboard. Volumes of processing of waste paper in Russia and abroad are analysed. The largest processors of waste paper in Russia are presented. The reasons restrictions of use of secondary fibers of cellulose in the course of production of packing on the basis of paper are set. The main reagents which are used in the course of a bleaching of waste weight are considered. The choice of the bleaching reagents for the waste weight consisting of cellulose, and also containing mechanical wood pulp is analysed. The mechanism of effect of hydrogen peroxide and hypochlorite of sodium on a lignin is presented. Influence of process of a bleaching on various properties of cellulose fiber, such as the fiber length, its plasticity and durability is considered. Influence of the chemical nature of an oxidizer on strength characteristics of waste weight is established.

Keywords: waste paper, cellulose, an upclassing, a bleaching, a lignin, the mechanical wood pulp, bleaching reagents, physicommechanical indicators

В настоящее время одним из основных направлений развития лесопромышленного комплекса является рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды. В связи с этим возрастает актуальность использования макулатуры в качестве волокнистого сырья при производстве бумаги и картона. Кроме того, применение макулатуры позволяет снизить остроту вопросов охраны окружающей среды за счет сокращения использования лесных ресурсов и утилизации накапливающихся бумажно-картонных отходов [3].

Объемы переработки и потребления макулатурного сырья в производстве бумаги и картона постоянно возрастают. Так, по данным ФАО в 2010 году доля использования макулатурной массы в композиции бумаги и картона составила свыше 50 % независимо от вида вырабатываемой

продукции. Во всем мире макулатурная масса используется в производстве: газетной бумаги – 12 %; контейнерного картона «тест-лайнер» и бумаги-основы для гофрирования – 29 %; коробочного картона – 19 % [1].

Крупнейшими переработчиками макулатуры в России являются ОАО «Санкт-Петербургский КПК» (входит в лесопромышленную группу ЗАО «Илим Палп Энтерпрайз», до 18 % рынка), ЗАО «Набережно-Челнинский КБК» (10,5 %), Алексинская КФ (12,1 %), ООО «Ступинский КПК» (10 %), ОАО «Картонтара» (Майкоп, 9 %), перерабатывающие более 100 тыс. т макулатуры в год каждый [2].

Использование макулатурной массы в производстве бумаги и картона позволяет снизить себестоимость готовой продукции. Однако увеличение объемов макулатурной массы ограничено ввиду значительного

снижения качества волокнистой структуры [6, 7, 10].

В связи с этим одной из актуальных задач, стоящих перед целлюлозно-бумажной промышленностью, является интенсификация процессов переработки макулатуры, направленная на улучшение прочностных характеристик и повышение белизны вторичных волокон целлюлозы. Одним из важнейших этапов переработки макулатурного сырья является процесс облагораживания, который включает диспергирование, удаление печатной краски и отбелку вторичного целлюлозного сырья [11].

Отбелка является важной операцией технологического процесса переработки макулатуры в высококачественный волокнистый полуфабрикат, которая осуществляется в том случае, когда предъявляются повышенные требования к бумагообразующим свойствам макулатурной массы и в первую очередь к белизне полуфабриката.

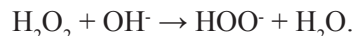
Желтый оттенок волокнам макулатурной массы придают хромофорные группы лигнина, которые образуются в результате окисления фенольных гидроксильных групп лигнина в хинонные, а также металлы переменной валентности, образующие с фенольными группами окрашенные комплексы. При оптимальных условиях отбелки реагентами, сохраняющими лигнин, можно достичь белизны макулатурной массы до 84 %. Дальнейшее повышение белизны макулатурной массы затруднительно даже при увеличении расхода отбеливающих реагентов, поскольку их воздействию подвергаются только те хромофорные структуры, ко-

торые придают окрашивание волокнам. В этом случае необходимо использовать отбеливающие реагенты, удаляющие лигнин. Благодаря удалению лигнина волокно набухает более легко, и пластичность и гибкость волокна возрастают. С другой стороны происходят потери гемицеллюлоз, что приводит к снижению прочности целлюлозы [4].

Для отбелки с сохранением лигнина используются пероксид водорода, дитионит натрия, формамидин сульфоновой кислоты, а для удаления лигнина – гипохлорит натрия, диоксид хлора, кислород, озон.

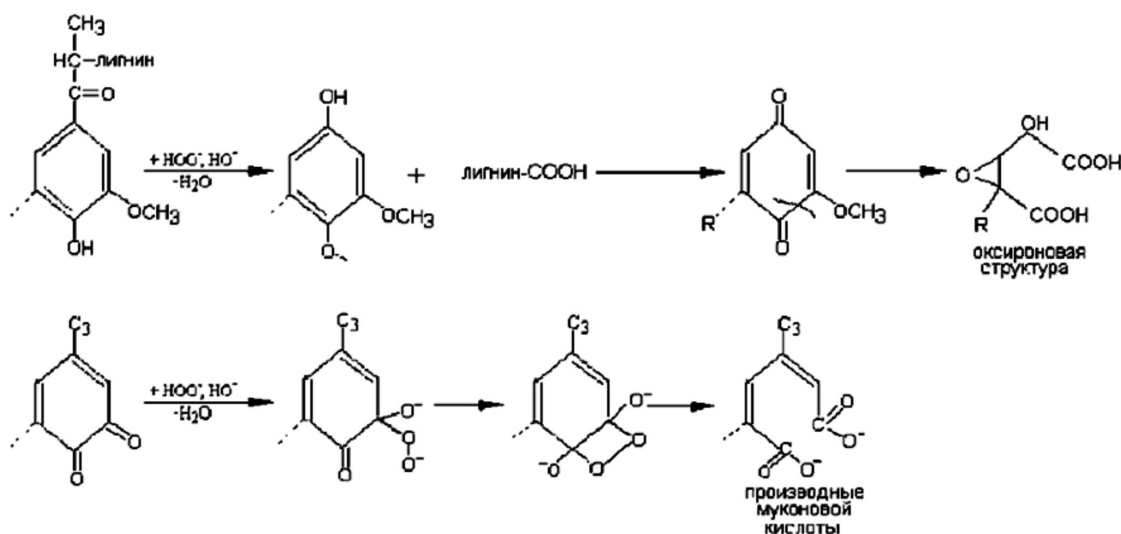
Так, отбелка макулатурной массы, состоящей преимущественно из волокон целлюлозы, производится при использовании делигнифицирующих химических реагентов, которые вступают во взаимодействие с различными хромофорными структурами волокнистого полуфабриката. А отбелку макулатуры, содержащей механическую древесную массу, осуществляют способом, при котором не происходит удаление лигнина.

Белящее действие пероксида водорода в щелочной среде основано на способности пероксида образовывать ион гидропероксида:



В кислой среде действие пероксида водорода основано на образовании иона гидроксония (OH^+), сильного, но менее избирательного окислителя.

При воздействии щелочного раствора пероксида водорода происходит деполимеризация лигнина и образование структур, растворимых в щелочи:

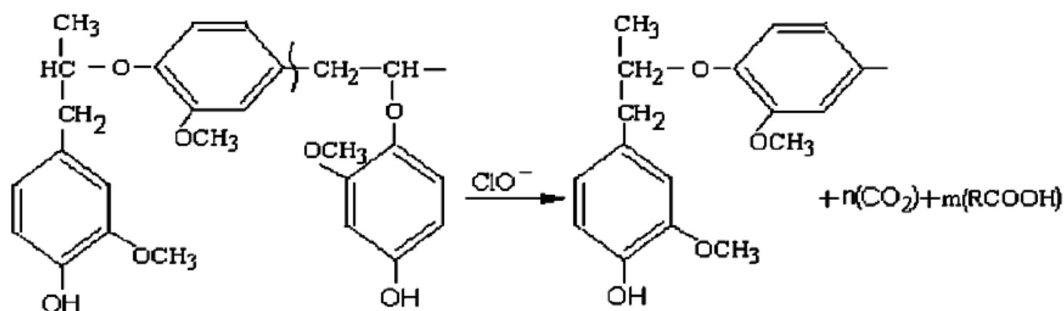


Конечным продуктом глубокой деструкции лигнина при обработках пероксидом водорода являются дикарбоновые кислоты, оксикислоты, ацетальдегид, уксусная кислота, метанол.

Этерифицированные структурные фрагменты лигнина устойчивы к действию пероксида водорода в щелочной среде, за исключением структур коричневого альдегида и других карбонилсодержащих структур. По этой причине деградация лигнина при делигнификации пероксидом водорода протекает не полностью. Основное количество пероксида водорода расходуется, как уже отмечалось, на разрушение ароматических колец со свободными фенольными гидроксильными группами, незначительная часть реагента идет на разрушение хромофорных групп.

При обработке целлюлозы гипохлоритом реакция гипохлорита с лигнином идет в два этапа (быстрый – начальный и заключительный – медленный). В результате этой реакции происходит окислительная деструкция лигнина, реакции хлорирования и деметилирования практически не имеют места.

Считают, что окисление лигнина гипохлоритом в щелочной среде протекает по реакции типа «reeling» путем постепенного отщепления структурных фрагментов лигнина, содержащих свободные фенольные гидроксильные группы, с образованием органических кислот и укороченной молекулы с новым фенольным гидроксильным [5]:



На целлюлозу гипохлорит действует как неспецифический окислитель. В основном при воздействии гипохлорита на целлюлозу окисляются спиртовые группы во втором, третьем и шестом положениях до карбонильных, а затем до карбоксильных групп. Кроме того, происходит расщепление пиранозного кольца между первым и вторым, вторым и третьим атомами углерода, а также

расщепление ацетальной связи и снижение степени полимеризации целлюлозы.

Процесс отбелки оказывает существенное влияние на различные свойства целлюлозного волокна. Так, длина волокна при отбелке не изменяется, но из-за потерь в выходе линейная плотность волокна снижается, что оказывает благоприятное влияние на сопротивление раздиранию. Благодаря удалению лигнина волокно набухает более легко, и пластичность и гибкость волокна возрастают. Это усиливает образование связей между волокнами при формовании. С другой стороны, слишком высокие потери гемицеллюлоз ухудшают способность к адгезии в точках контакта, что в конце концов приводит к снижению прочности целлюлозы. Прочность волокон снижается в результате разрушения целлюлозных цепей.

Изучение влияния различных отбеливающих реагентов на физико-механические показатели макулатурной массы, проведенное в данной работе, свидетельствует о том, что наиболее прочные образцы были получены при использовании состава, включающего пероксид водорода, гидроксид и силикат натрия [9].

Помимо пероксида водорода в качестве отбеливающего реагента, удаляющего лигнин, был изучен гипохлорит натрия [8]. Концентрация отбеливающих реагентов составляла 30%. После обработки полученную макулатурную массу подвергали реагентами флотации.

Так, при отбелке макулатурной массы пероксидом водорода разрушающее усилие составляет 39,78 Н, а при отбелке гипохлоритом натрия – 9,16 Н, что свидетельствует о том, что прочность целлюлозного волокна при отбелке пероксидом водорода существенно выше. Помимо этого, гибкость целлюлозного волокна также выше при отбелке пероксидом водорода: прочность при растя-

жении больше на 3,061 кН/м, а разрывная длина на – 0,971 км.

Полученные зависимости могут объясняться тем, что пероксид водорода является более мягким окислителем в сравнении с гипохлоритом натрия. Следовательно, в случае использования растворов перекиси водорода значительной деструкции целлюлозного волокна при отбелке не происходит.

Снижение прочности целлюлозы, отмечаемое при отбелке гипохлоритом, связано с уменьшением вязкости (или степени полимеризации) целлюлозы. При достижении определенного значения вязкости прочность уменьшается прямо пропорционально снижению вязкости, т.е. прочность целлюлозы определяется прочностью отдельного волокна. При значениях вязкости выше этого критического значения прочность практически не зависит от величины степени полимеризации и вязкости, т.е. определяется прочностью межволоконных связей [5].

Таким образом, наблюдающееся в настоящее время расширение объемов использования макулатурной массы при изготовлении бумаги и картона требует от производителей повышения эффективности процесса отбелки при одновременном сохранении высоких прочностных характеристик целлюлозного волокна. В связи с этим при выборе отбеливающих реагентов представляется целесообразным контролировать их влияние на физико-механические показатели вторичных волокон целлюлозы.

Список литературы

1. Ванчаков М.В., Кулешов А.В., Коновалова Г.Н. Технология и оборудование для переработки макулатуры // Учеб. пособие. – 2-е изд-е, испр. и доп. – СПбГТУРП. СПб., 2011. Ч. I. – 99 с.
2. Воробьева В. Второй шанс старой бумаги: инструкция по созданию бизнеса по переработке макулатуры // Экопрогресс. Журнал об экологии и переработке. – 2012. – № 9. – С. 13–15.
3. Иванов Ю.С. Производство сульфатной целлюлозы // Учебное пособие. – ГОУ ВПО СПбГТУРП. СПб., 2010. Ч. I. – 79 с.
4. Ковалева О. Ресурсосберегающая технология переработки макулатуры. Часть 12. Отбелка макулатурной массы: основные положения [Текст] // Леспроектинформ. – 2008. – № 3 (52) – С. 126–130.
5. Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Королева Т.А. Отбелка целлюлозы // Учеб. пособие. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2005. – 130 с.
6. Мишурина О.А., Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические решения по производству упаковочного картона с улучшенными влагонепроницаемыми свойствами // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–19. – С. 4166–4170.
7. Мишурина О.А., Тагаева К.А. Исследование влияния композиционного состава по волокну на влагонепроницаемые свойства исходного сырья при производстве картонных втулок // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2013. – Т. 1. № 71. – С. 286–289.
8. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при разных значениях диапазона pH // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2–2. – С. 43–46.
9. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Ишкуватова А.Р., Нигматуллина Л.И. Изучение влияния отбеливающих реагентов на физико-механические показатели вторичных волокон целлюлозы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 6–2. – С. 206–208.
10. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Нигматуллина Л.И., Ишкуватова А.Р. Влияние процесса вторичной переработки макулатуры на бумагообразующие свойства целлюлозного сырья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4–1. – С. 32–34.
11. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Нигматуллина Л.И., Ишкуватова А.Р. К вопросу облагораживания макулатурной массы при производстве упаковочных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 3–3. – С. 316–318.