



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА “ЦЕЛУЛОЗА, ХАРТИЯ И ПОЛИГРАФИЯ”

инж. Петя Богомилова Цекова

**Избелване на целулоза в последна степен с ензими и
пероксидни съединения**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

За придобиване на образователна и научна степен “доктор”

по научна специалност 5.10 "Химични технологии"

(Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиената
промишленост)

Научен ръководител: доц. д-р Иво Вълчев

Научно жури:

1. проф. д-н Санчи Ненкова –председател, рецензент
2. доц. д-р Гинка Антова - рецензент
3. доц. д-р Иво Вълчев
4. доц. д-р Станка Недева
5. проф. д-р Панайот Панайотов

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 107 страници, съдържа 56 фигури и 14 таблици. Цитирани са 153 източника. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата не съответстват на тези в дисертацията.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на катедрен съвет на научното звено на катедра „Целулоза, хартия и полиграфия”, състояло се на 21.05.2013г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 16.09.2013г. от 14 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувалите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

УВОД

Нарастването на потребността от разнообразни видове хартии и картони и налагането на строги екологични норми изискват развитието на нови технологии за избелване на целулозата. Стремежът към по-висока белота и стабилност на избелената целулоза са приоритет за производството на по-качествена целулоза.

При широко използваните съвременни ECF и TCF схеми на избелване на целулоза се достига степен на белота до 88%ISO, която не покрива изискванията при използването на тази целулоза за получаването на някои специални видове хартии. Това налага прилагането на допълнителна финална степен на избелване на целулозата.

Правилният подбор на условията на избелване играе важна роля за повишаване на белотата на целулозата и за запазване на нейната стабилност. Известно е, че влакнестите материали стареят с времето, а така наречената реверсия на белотата зависи от характера на влакнестия материал и особено от съдържанието на остатъчни хромофорни структури. Тези структури са устойчиви на традиционните методи на избелване и изискват специфично-действащи избелващи реагенти.

Ксиланазните ензимни продукти се използват в практиката за почистване на повърхността на влакната от утаения ксилан и за деблокиране на лигнина. Интересът към TCF избелването в началото на 90^{те} години на миналия век дава начало на развитието на пероцетната киселина като избелващ реагент. В последните години се търсят активатори на пероксида, повишаващи значително неговата ефективност и селективност.

Изучаването на кинетичните закономерности на процесите е основа за оптимизиране на избелването на целулозата в последна степен и предпоставка за изясняване на механизма на отстраняване на остатъчните хромофорни структури.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на дисертационната работа е да се изследва възможността за повишаване на белотата в последна степен на избелване на целулоза, чрез използването на ензими и пероксидни съединения. Да се приложи кинетичен метод на изследване на процесите, който да послужи за изясняване на механизма на действие на използваните реагенти.

За постигане на поставената цел изследванията бяха насочени към разработване на следните задачи:

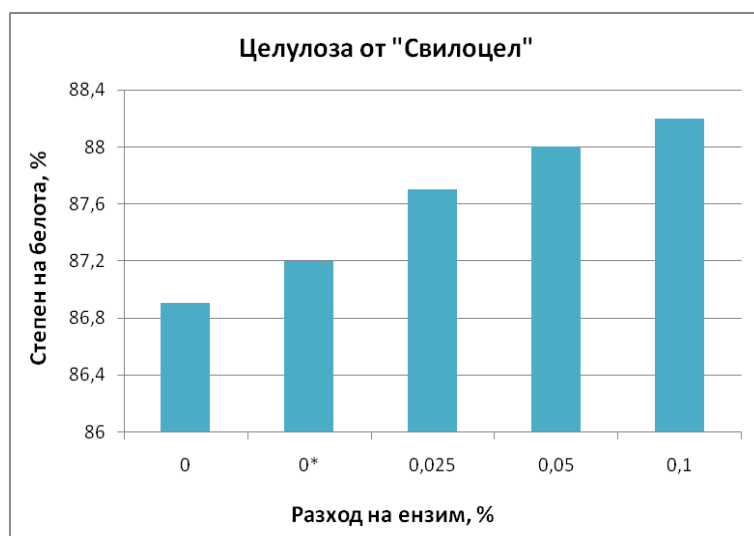
1. Изследване ефекта на различни ензимни препарати върху оптичните свойства на целулоза в последна степен и установяване на оптимални условия на ензимно третиране;
2. Проследяване влиянието на пероцетната киселина върху оптичните свойства на целулоза в последна степен и установяване на оптималните условия;
3. Използване на Тетраацетилетилендиамин-активатор на водороден пероксид като реагент за избелване на различни видове целулоза в последна степен;
4. Сравнение на ефекта от действие на различни избелващи реагенти приложени във финална степен на избелване на целулоза;
5. Изследване на кинетичните закономерности на избелване на целулоза с ксиланазния ензимен препарат Pulpzyme HC, пероцетна киселина и системата TAED/H₂O₂;
6. Изясняване на механизма на отстраняване на хромофорните структури в последна степен на избелване.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

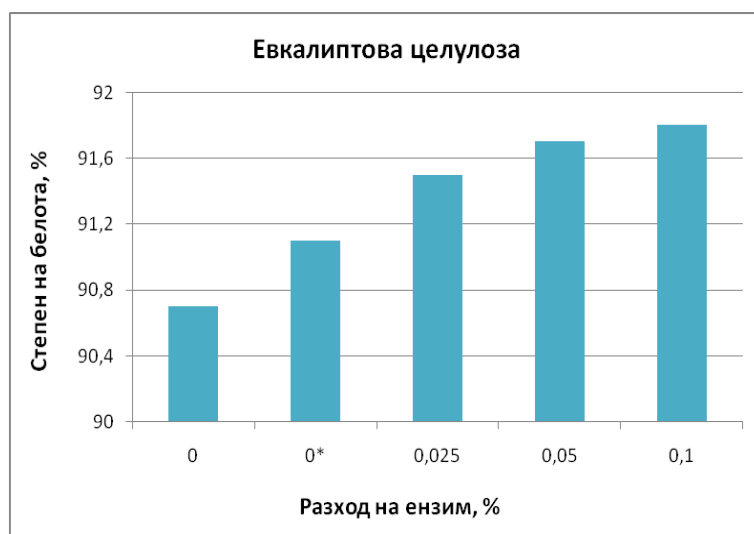
1. Използване на ензими в последна степен на избелване на целулоза. Кинетика на ензимно действие

1.1. Ензимно третиране в последна степен на избелена широколистна целулоза

Изследван е ефектът от третирането при ниски дозировки на ксиланазния препарат *Pulprzyme HC* (0.025 – 0.1%) върху белота на целулозата и нейната стабилност. Получените резултати за двата вида избелени целулози представени на *фиг. 1* и *фиг. 2* показват общо нарастване на белотата до 1.3%. Положителният ефект от ксиланазното третиране може да се обясни с разрушаването на хромофорни структури свързани с ксилановите вериги, които преминават в разтвор в резултат на ензимно действие.

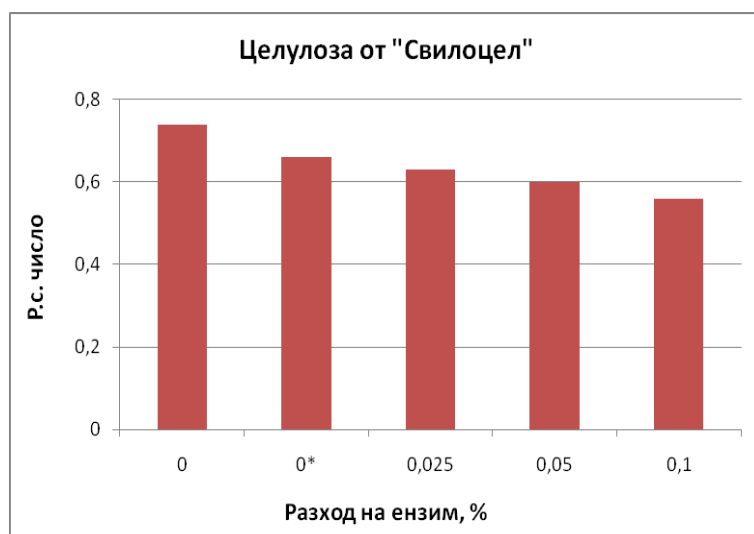


Фиг. 1. Зависимост на белотата от разхода на ензим – 2h при 60°C (0-изходна проба, 0*-третирана без ензим при дадените условия)

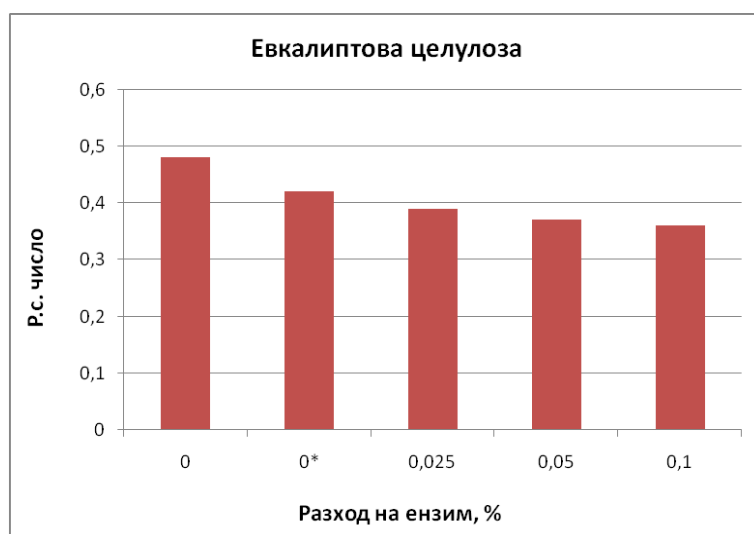


Фиг. 2. Зависимост на белотата от разхода на ензим – 2h при 60°C (0-изходна проба, 0*-третирана без ензим при дадените условия)

Изследван е процесът на стареене чрез определяне на Рс числото на широколистна целулоза от „Свилоцел” и евкалиптова целулоза (фиг. 3. и фиг. 4). От представените данните за изследваните целулози се установи понижение на Рс числото до 15 %.



Фиг. 3. Зависимост на Рс числото от разхода на ензим – 2h при 60°C (0-изходна проба, 0*-третирана без ензим при дадените условия)

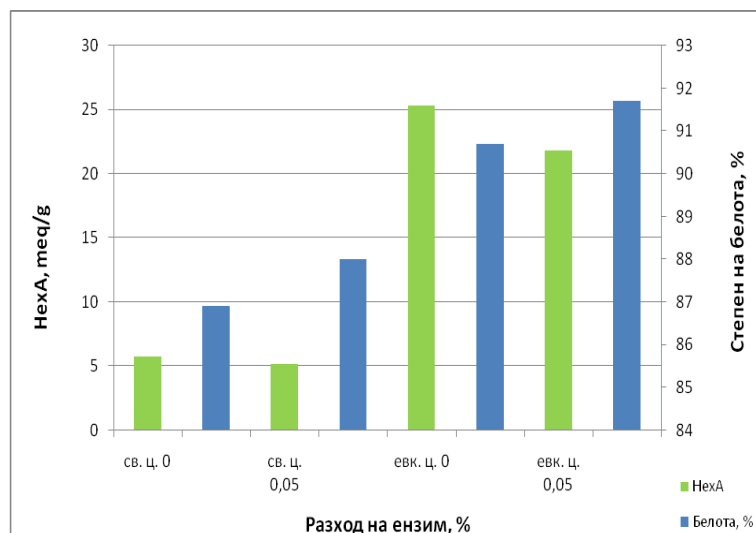


Фиг. 4. Зависимост на Рс числото от разхода на ензим – 2h при 60°C (0-изходна проба, 0*-третирана без ензим при дадените условия)

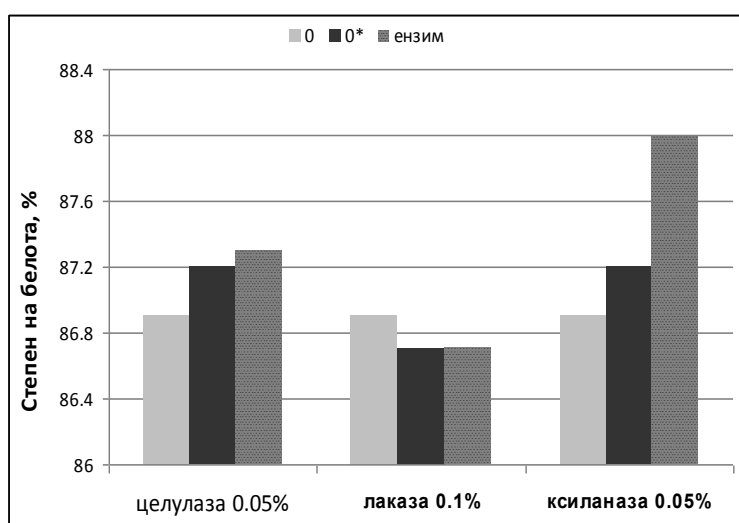
Полученият резултат от ксиланазно третиране и за двете целулози е намаляване на съдържанието на НехА с 10-15%. Характерът на използваните ECF избелени целулози (целулозата от “Свилоцел” съдържа незначителни количества НехА за разлика от евкалиптовата), както и наблюдавания приблизително еднакъв ефект от ензимното действие, дава основание да се предположи, че обект на извличане са основно стабилизиращи хинонни структури задържани от ксилановите вериги (Фиг. 5.).

Третирането на целулозите с целулазния енимен продукт *FiberCare D* и с лаказния *NovoSamples 51003* не води до промяна в белотата (Фиг. 6.). Получените

результати дават основание да се заключи, че остатъчните хромофорни структури се задържат основно от ксилановите вериги и не са достъпни за ензими с друго специфично действие.



Фиг. 5. Ефект от ксиланазното третиране върху белотата и съдържанието на HexA (2h при 60°C; св.ц. - целулоза от „Свилоцел”, евк. ц. – евкалиптова целулоза)



Фиг. 6. Ефект от целулазно, лаказно и ксиланазно третиране върху белотата на целулозата (0-изходна проба, 0*-третирана без ензим при определените условия за всеки ензим)

Проведеното изследване за влиянието на ксиланазното ензимно третиране върху физикомеханичните показатели на широколистната целулоза от „Свилоцел” и евкалиптовата целулоза показва слабо влошаване на дължината на скъсване и съответно слабо подобрене на индекса на раздиране (Табл. 1). Наблюдава се и известно повишение на вискозитета на целулозата. Ефектът вероятно се дължи на частичното отстраняване на ксилана от повърхността на влакната.

Таблица 1. Ефект от ксиланазното третиране върху вискозитета и физикомеханичните показатели на изследваните целулози (2h., 60°C, 0.05 % разход на ензим)

	Дължина на скъсване, m	Индекс на раздиране, mN.m ² /g	Индекс на спукване, kPa.m ² /g	Вискозитет, ml/g
Св. целулоза	6500	5.5	4.3	817
Св. целулоза + Pulpzyme HC	6340	6.0	4.5	822
Евк. целулоза	8170	8.5	6.7	930
Евк. целулоза + Pulpzyme HC	8000	9.0	6.5	933

* св.целулоза - целулоза от “Свилоцел”, евк. целулоза – евкалиптова целулоза

1.2. Изследване кинетиката на ензимно действие на Pulpzyme HC върху избелена широколистна целулоза

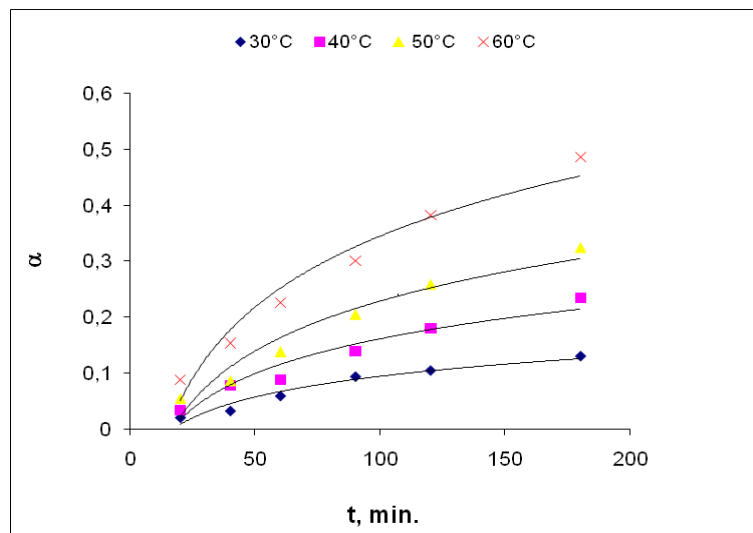
След обработка на предварително избелена широколистна целулоза от „Свилоцел АД” със степен на белота 86.9%ISO с ензимния препарат *Pulpzyme HC* е проследено изменението на количеството редуциращи захари в суспензията при четири различни температури 30°C, 40°C, 50°C и 60°C.

Като кинетична променлива е използвана безразмерната величина α , която представлява отношение на количеството редуциращи захари R_s във всеки момент от протичане на процеса и максималното количество редуциращи захари $R_{s\max} = 1.042\text{mg/g}$ целулоза, отделени след 24 часа реакция и температура 50°C.

$$\alpha = \frac{R_s}{R_{s\max}} \quad (1)$$

Тази величина може да се разглежда като относително количество на продукта на реакцията или степен на превръщане на ксилана.

На фигура *Фиг. 7.* са представени кинетичните криви, показващи степента на превръщане на ксилана за изследваните температури. От тях се вижда, че изменението на количеството на редуциращи вещества нараства с времето и температурата.



Фиг. 7. Степен на превръщане на ксилана с течение на времето при различни температури след третиране с Pulpzyme HC

За описание на кинетиката на процеса на взаимодействие на ксиланазния ензимен препарат Pulpzyme HC с целулозната суспензия е проверена приложимостта на различни кинетични уравнения.

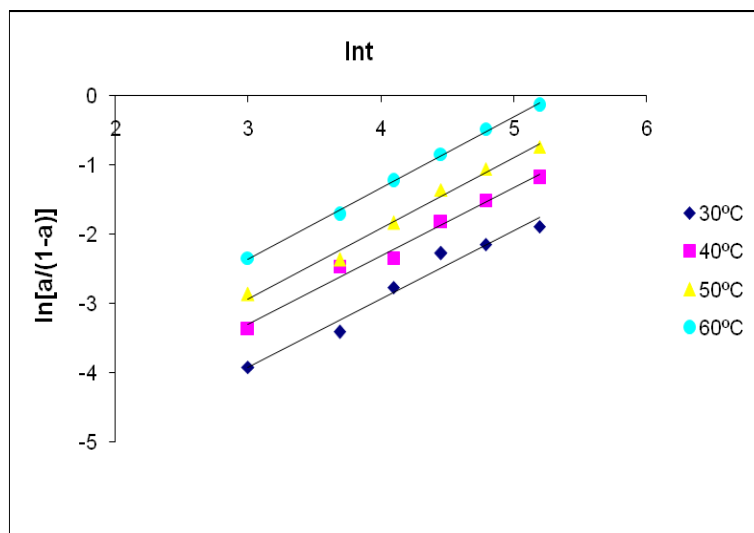
Установи се, че относително най-точно процесът на ензимното действие се описва с модифицираното уравнение на Праут-Томпкинс.

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = (k.t)^{\chi} \quad (2)$$

Анализът на кинетичните данни е проведен въз основа на модифицираното уравнение на Праут-Томпкинс в неговия логаритмичен вид:

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = \chi \cdot \ln k + \chi \ln t \quad (3)$$

Стойностите на привидната скоростна константа k и коефициента χ са определени от наклоните и отрезите на получените прави на **Фиг. 8.** според *уравнение 3*. Еднаквият наклон на правите показва, че степенният показател χ не зависи от температурата и има стойност 0.98.



Фиг. 8. Логаритмична форма на модифицираното уравнение на Праут-Томпкинс

Температурната зависимост на привидната скоростна константа k е изследвана въз основа на уравнението на Арениус в неговата логаритмична форма:

$$\ln k = \ln \lambda - \frac{E_0}{(R.T)} \quad (4)$$

Определени са стойностите на активиращата енергия $E_0 = 47.0 \text{ kJ/mol}$ и предекспоненциалния множител $\ln \lambda = 11.65$.

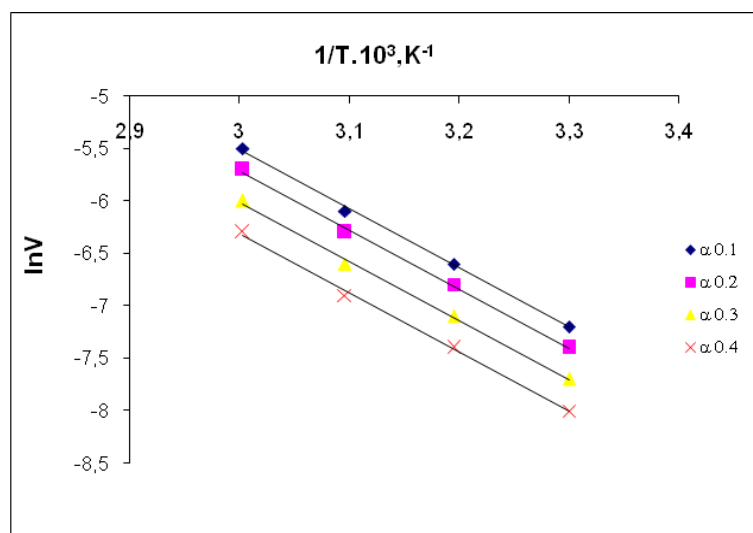
Определена е текущата скорост $v = da/dt$ при дадените температури въз основа на *у-ние 5* при различни стойности на α .

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \chi \cdot \alpha^{\frac{\chi-1}{\chi}} \cdot (1-\alpha)^{\frac{\chi+1}{\chi}} \quad (5)$$

На *Фиг.9.* е представена температурната зависимост на скоростта при различни степени на превръщане на ксилана съгласно уравнението на Арениус във вида:

$$\ln v = \ln A - \frac{E}{R.T} \quad (6)$$

Близката до единица стойност на степения показател χ показва, че непрореагиралото количество ксилан в целулозата има определящо влияние върху скоростта на ензимно действие. Намалението на скоростта в хода на процеса се дължи главно на изчерпване на достъпното за ензима количество ксилан в целулозата ($1-\alpha$) и не зависи съществено от образувания продукт α .



Фиг. 9. Логаритмична форма на у-ето на Арениус за скоростта при различни стойности на степента на превръщане α .

Понижението на скоростта в хода на процеса (Фиг. 9.) се дължи на пред експоненциалния множител A , който намалява с нарастване на α , съгласно израза :

$$A = \lambda \cdot \alpha^{\frac{\chi-1}{\chi}} (1-\alpha)^{\frac{\chi+1}{\chi}} \quad (7)$$

Стойностите на предекспоненциалния множител $\ln A$ при различни стойности на α са представени в Таблица 2.

Таблица 2. Зависимост на предекспоненциалния множител A от степента на превръщане на ксилана за препарат Pulpzyme HC

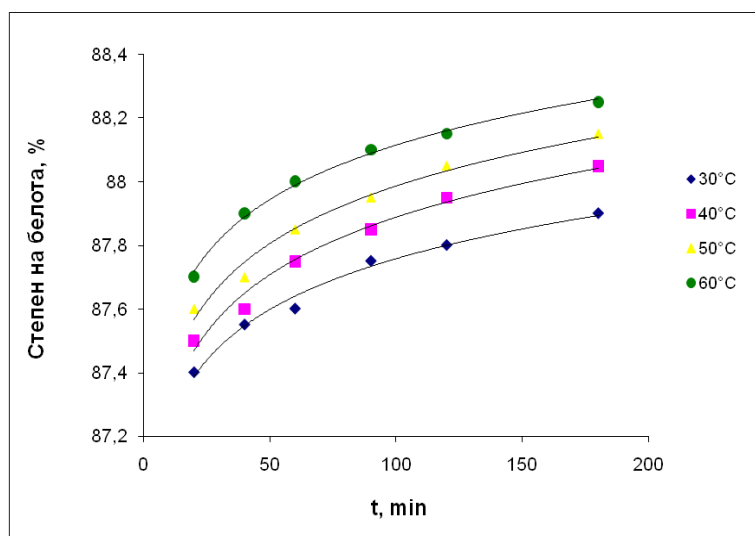
α	0	0.1	0.2	0.3	0.4
$\ln A$	11.65	11.45	11.25	10.95	10.65

Изчислената активиращата енергия $E = 47 \text{ kJ/mol}$ не зависи от α и съвпада с тази, определена от температурната зависимост на скоростната константа. Постоянната стойност на активиращата енергия показва, че енергетичната характеристика на ксилан-ензимното взаимодействие не се променя в хода на процеса, т.е. ензимът участва в един и същ тип химично взаимодействие с ксилана.

Предекспоненциалният множител A може да се свърже с размера и достъпността на реакционната област, която представлява ксиланови комплекси и се променя в хода на процеса. В началото процесът протича върху най-достъпната външна повърхност и постепенно достига вътрешната достъпна за ензима капилярна система на целулозната матрица. С нарастване на степента на превръщане, достъпът на ензима до ксилана се затруднява и процесът се забавя.

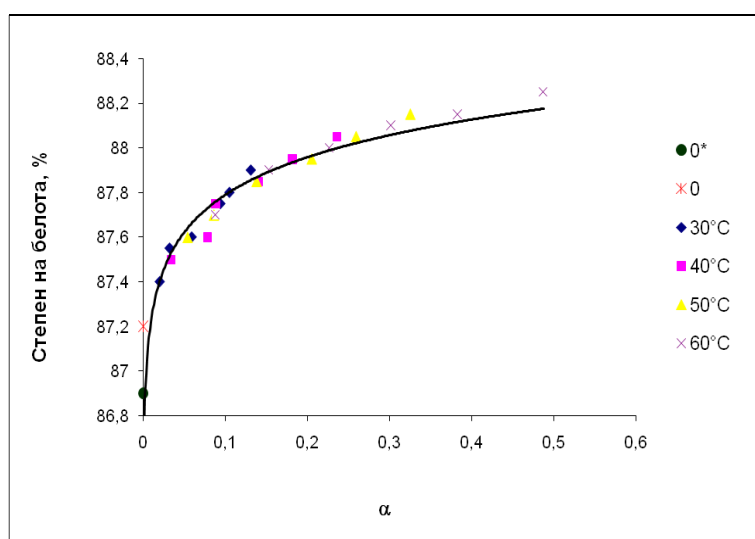
Резултатите от направените изследвания за влиянието на ензимното третиране на избелена целулоза върху белотата ѝ са представени на Фиг. 10.

В хода на процеса белотата на изследваните образци нараства с 0.8 до 1.3% ISO, в зависимост от температурата (Фиг. 10.), в резултат на извличане на хромофорни структури свързани с ксиановите вериги.



Фиг. 10. Влияние на ензимното третиране върху белотата на целулозата

Изследвана е зависимостта между степента на превръщане на ксилана и белотата на целулозата (Фиг. 11.).



Фиг. 11. Корелация на белотата и степента на превръщане на ксилана

Корелацията е обща и не зависи от температурата и продължителността на процеса, а ефектът върху белотата е най-силно изразен до степен на превръщане на ксилана $\alpha = 0.15$. Следователно хромофорните структури, от които зависи белотата на целулозата преимуществено са включени в най-достъпния за ензима повърхностен ксилан.

От корелацията на белотата може да се предположи, че ксиланът, който се извлича пръв е този свързан в ксианови комплекси, съдържащи хромофорни структури. При обработката с ензима ксиланаза се разкъсват връзките между хромофорните структури и ксилана и при това се извличат тези структури от

целулозата. Влошаването на селективността на избелване в хода на процеса показва, че в следствие се извлича ксилан с ниско съдържание на хромофорни структури, вероятно от по-вътрешни зони на целулозната матрица.

Въз основа на проведените кинетични изследвания е установена приложимостта на модифицираното уравнение на Праут – Томпкинс, от което следва, че избелването на широколистна целулоза с Pulpzyme HC протича по топохимичен механизъм. Активиращата енергия не се променя в хода на процеса, което е показател за взаимодействие от един и същ тип. Определящо влияние върху скоростта има количеството на достъпния непрореагирал ксилан в целулозата.

Получените корелации показват, че оптимален ефект от използването на ензима се постига при ниска степен на превръщане на ксилана, съответно при ниски дозировки, които не се отразяват върху добива и физикомеханичните показатели на целулозата.

2. Избелване на целулоза с пероцетна киселина в последна степен. Кинетика на пероцетно действие

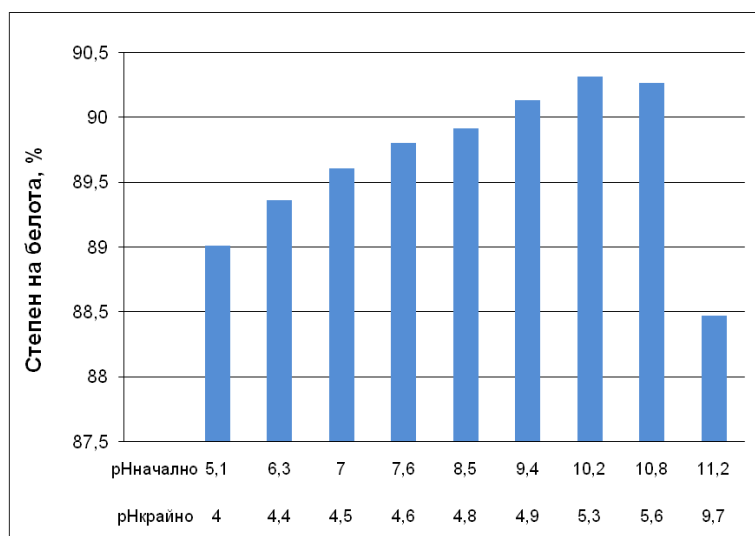
2.1. Третиране на целулоза с пероцетна киселина в последна степен

Изследван е ефектът от приложението на пероцетна киселина при избелване в последна степен на широколистна целулоза от „Свилоцел АД”.

За постигане на ефективна степен на избелване опитно се установени оптималните условия на избелване (pH на средата, температура и реакционно време) с равновесна Раа Kemirox WT 17.

2.1.1. Влияние на pH на средата

Оптималното pH при избелване с пероцетна киселина зависи от съдържанието на пероксид в търговския продукт. Съотношението пероцетна киселина към пероксид при използвания търговски продукт Kemirox WT 17 е 1:1, което налага добавяне на алкали, които да осигурят слабоалкална среда в началото на процеса. Резултатите представени на *Фиг. 12*, показват, че най-висока крайна белота се постига при pH стойности на разтвора в края на процеса в границите 5.0 – 6.0, което съответства на pH начално малко над 10.



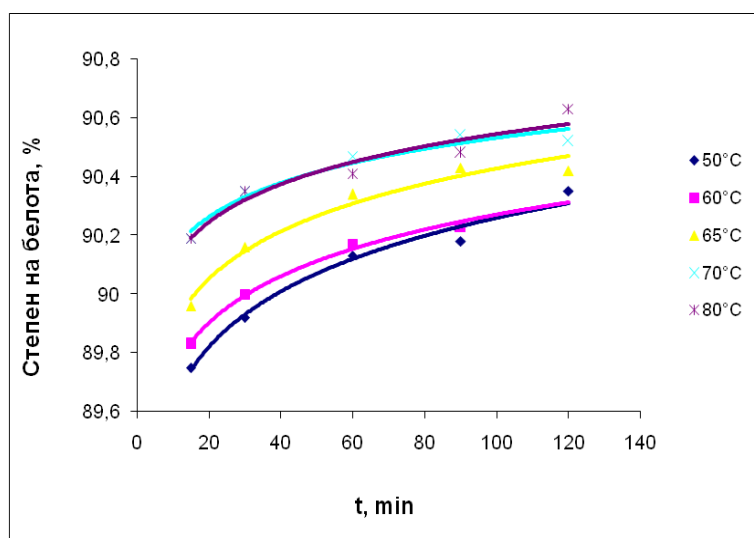
Фиг. 12. Влияние на pH на средата върху белотата на целулоза третирана с пероцетна киселина в последна степен (изходна белота на целулозата 89.20% ISO, разход на пероцетна киселина 0.15%)

С увеличаване на рН над 10.8 се наблюдава рязко понижение на белота на целулозата. Това се дължи на неутрализация на пероцетната киселина. От друга страна провеждането на избелването в неутрална и слабо кисела среда не позволява на пероксида да реагира, което се отразява също негативно на белотата.

2.1.2. Влияние на реакционното време и температурата при избелване с пероцетна киселина

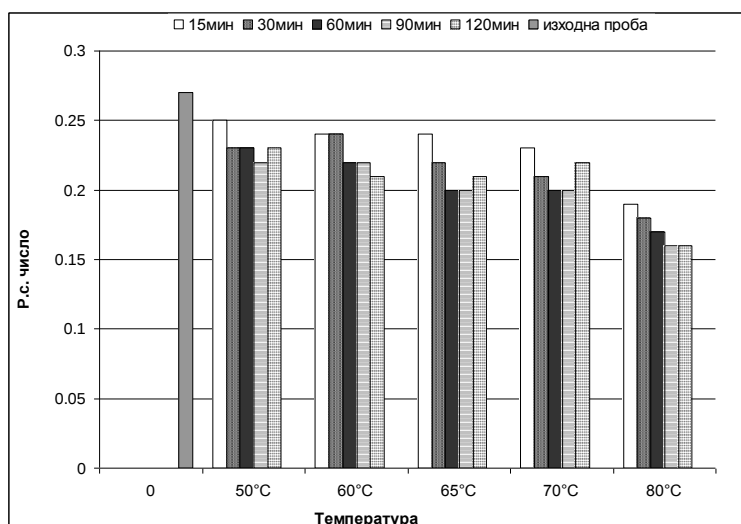
Изследвана е зависимостта на белотата от продължителността на третиране с Раа от 15 до 120 минути при температури от 50°C до 80°C. Опитите са проведени при разход на пероцетна киселина 0.15% и $pH_{начално}$ в границите 10.2-10.8 и $pH_{крайно}$ 5.3 -5.6.

Представените на *Фиг. 13.* криви показват, че с удължаване на реакционното време закономерно се повишава и белотата на целулозата, като най-висока стойност се получава при 120 мин. Като оптимална температура на избелване с пероцетна киселина може да се приеме 70°C. Повишаването на температурата до 80°C не води до подобрене на белотата, но е свързано с допълнително понижаване на Р.с. числото. Това вероятно се дължи на разлагане на пероцетната киселина, което е съпроводено и със странични реакции с целулозата.



Фиг. 13. Изменение на белотата в зависимост от реакционното време при различни температури

Изменението на числото на стареене на целулозата спрямо температурата и времето е представено на *Фиг. 14.* С повишаване на температурата и времетраенето Р.с. числото на третираните с пероцетна киселина проби намалява спрямо изходната целулоза, като най-ниски стойности се получават при 80°C.



Фиг. 14. Изменение на Р.с. числото в зависимост от температурата при различно реакционно време

Проведените изследвания показват, че оптималната температура за избелване на широколистна целулоза с равновесна пероцетна киселина в последна степен е 70°C. Определящо за ефективността на избелване е крайното рН, което трябва да бъде в границите 5 - 6. Силно алкалната или кисела среда не са благоприятни, защото при високо рН Раа не действа, а при ниско пероксида не работи, в резултат на което се наблюдава и влошаване на белотата.

2.2. Кинетика на избелване на целулоза в последна степен с пероцетна киселина

Изследвана е кинетичната зависимост на избелване на широколистна целулоза в последна степен с пероцетна киселина. Проследено е изменението на белотата с времето при три различни температури 65°C, 60°C и 70°C.

За описание на процеса като кинетична променлива е използвана безразмерната величина α , която представлява относителното изменение на функцията на Кубелка – Мунк (уравнение 8) и има смисъл на степен на избелване.

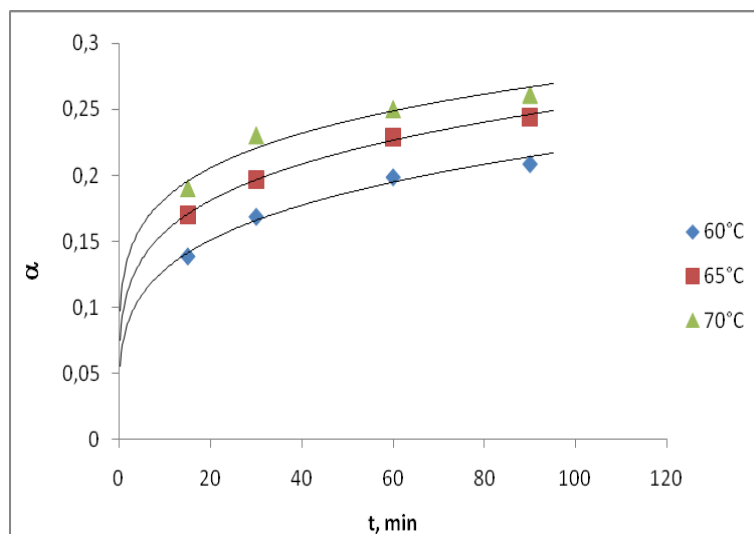
$$k/s = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (8)$$

където k - коефициент на абсорбция на светлината [m^2/kg], s – коефициент на разсейване на светлината [m^2/kg], R_{∞} - белота, взета като абсолютна стойност.

$$\alpha = \frac{k/s_{\text{изх}} - k/s}{k/s_{\text{изх}}} \quad (9)$$

Където $k/s_{\text{изх}}$ е функцията на Кубелка – Мунк в началния момент $k/s_{\text{изх}} = 6,69 \cdot 10^{-3}$, а k/s е функцията на Кубелка – Мунк в определено време на процеса.

На *Фиг. 15.* е представена зависимостта на степента на избелване α от времето за изследваните три температури. Вижда се, че α нараства с течение на времето и с повишаване на температурата.



Фиг.15. Изменение на степента на избелване α при различни температури

За описание на процеса на избелване на целулоза в последна степен с пероцетна киселина е проверена приложимостта на различни кинетични уравнения.

Установи се, че относително най-точно процесът на избелване се описва с експоненциалното кинетично уравнение във вида за изследвания температурен интервал:

$$\alpha = \frac{1}{a} \ln(v_0 a) + \frac{1}{a} \ln t \quad (10)$$

където a е коефициент на нееднородност, v_0 е начална скорост на процеса.

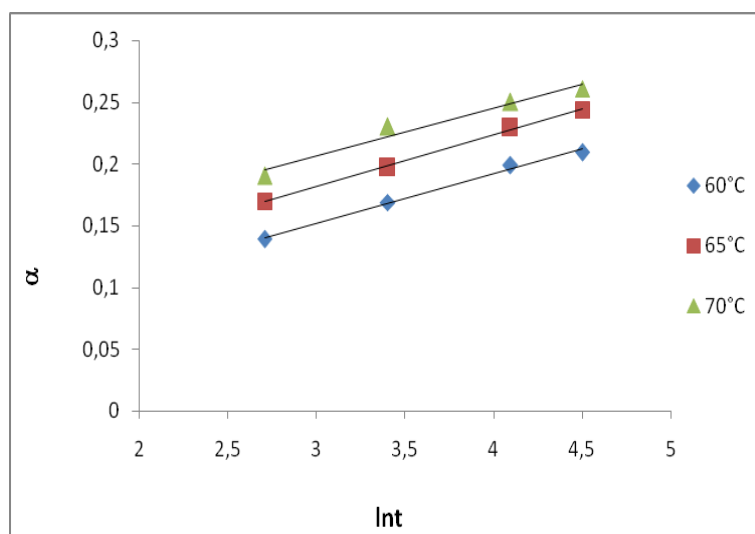
Уравнение 10 е приближена интегрална форма на експоненциалното кинетично уравнение:

$$v = v_0 e^{-a\alpha} \quad (11)$$

където $v = \frac{d\alpha}{dt}$ е текущата скорост на процеса.

Съгласно уравнение 10 линейните зависимости на α от $\ln t$ са представени на *Фиг.16.* От наклона на получените прави е определен коефициента на нееднородност a , който в случая не зависи от температурата и има една и съща стойност при различните температури: $a=25$. В случая този коефициент, отчита само ентропийната

нееднородност на системата, която е свързана с броя, разположението и достъпността на активните центрове.



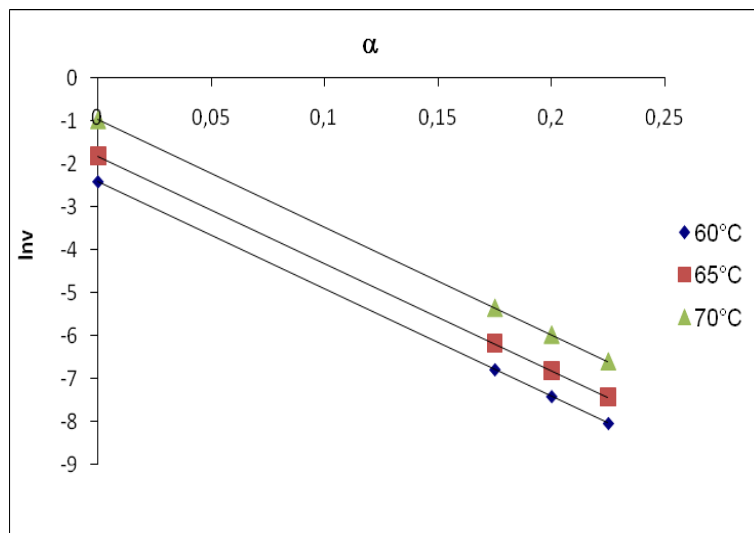
Фиг. 16. Линейна зависимост на α от $\ln t$ за широколистна целулоза

Въз основа на *уравнение 10* са изчислени началните скорости v_0 , които зависят от температурата и имат следните стойности, представени в *Таблица III.5*.

Изчислени са текущите скорости на процеса при различни стойности на степента на избелване α за трите температури съгласно *уравнение 11* (*Таблица 3*). От посочените данни се вижда, че скоростта на избелване с пероцетна киселина намалява с нарастване на α съгласно използвания кинетичен модел.

Таблица 3. Стойности на скоростите на процеса на избелване на целулоза с пероцетна киселина при различни стойности на α за изследваните температури.

α	$v \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$		
	60°C	65°C	70°C
0	89.47	161.80	376.68
0.175	1.13	2.04	4.74
0.20	0.60	1.09	2.54
0.225	0.32	0.58	1.36



Фиг. 17. Зависимост на $\ln v$ от α за изследваните температури

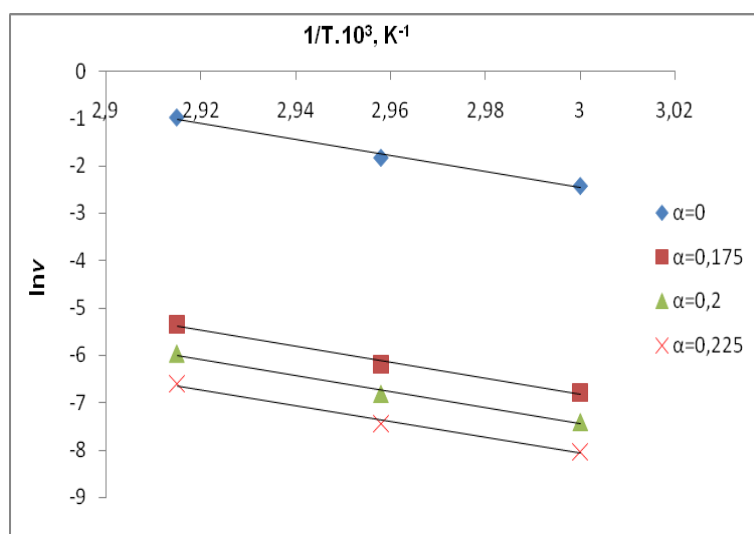
От наклона на получените прави на Фиг. 17. е изчислен коефициента на нееднородност a , който по стойност практически съвпада с определеният по уравнение 10.

Температурната зависимост на текущата и началната скорост на процеса е определена съгласно уравнението на Арениус във вида:

$$\ln v = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

където E е активиращата енергия на процеса, а A представлява предекспоненциалният множител.

На Фиг. 18. е представена температурната зависимост на скоростта на процеса на избелване на целулоза с пероцетна киселина при определени стойности на $\alpha = \text{const}$.

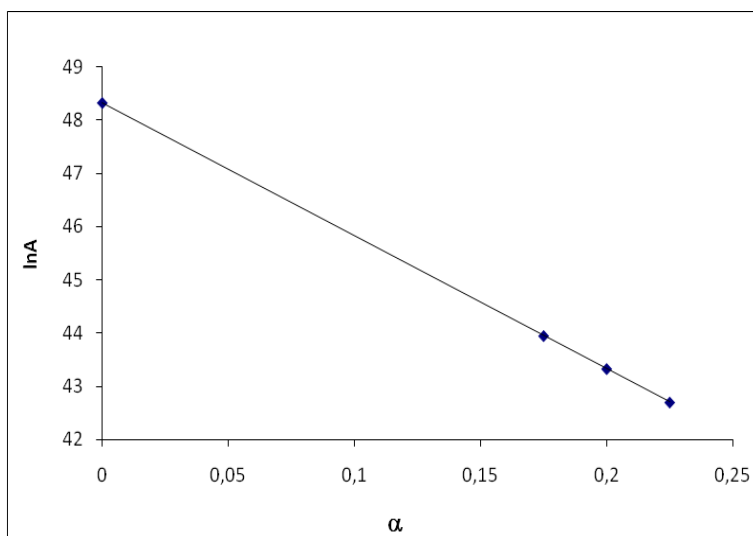


Фиг. 18. Температурна зависимост на скоростта на процеса на избелване на широколистна целулоза с пероцетна киселина

Уравнението на Арениус (12) е използвано за определяне на активиращата енергия на процеса при $\alpha = \text{const}$. Както се вижда от Фиг. 18, наклонът на всички прави е един и същ. Това означава, че активиращата енергия остава постоянна и не зависи от степента на избелване $E=140.7 \text{ kJ/mol}$. Следователно системата пероцетна киселина– целулоза се отнася като енергетично еднородна. Определена е стойността на предекспоненциалния множител при различни стойности на α . Тази зависимост е представена на Фиг. 19, и се описва с уравнението:

$$\ln A = \ln A_0 - a\alpha \quad (13)$$

където $\ln A_0$ е предекспоненциалния множител при $\alpha=0$.



Фиг. 19. Зависимост на предекспоненциалния множител $\ln A$ от α

Предекспоненциалният множител A е свързан с ентропийните фактори на разглежданата система пероцетна киселина – целулоза, които отчитат брой, достъпност и разположение на активните центрове. Понижаването на $\ln A$ в хода на процеса на избелване може да се обясни с изчерпване на достъпните активни центрове на целулозата и с увеличаване на стеричните затруднения за избелващия реагент.

Получените резултати показват, че определящо значение за понижаване на скоростта в хода на процеса има предекспоненциалния множител, т.е. определящо влияние имат не енергетичните, а комплексните ентропийни фактори.

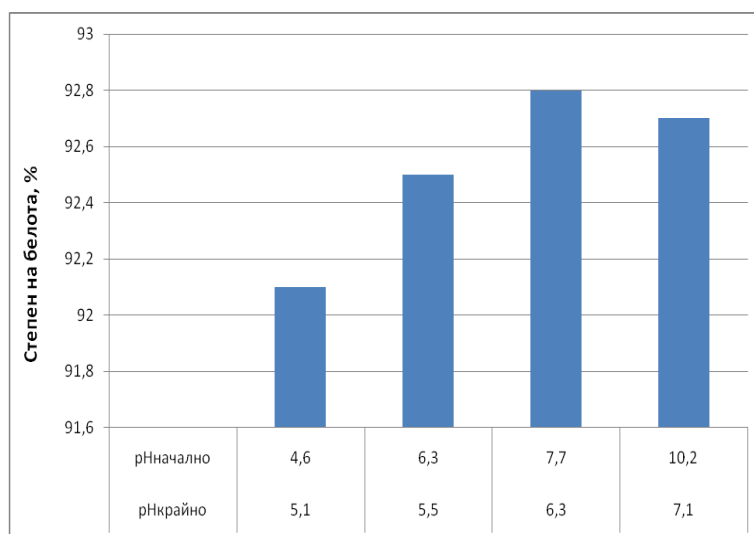
3. Избелване на различни видове целулоза със система TAED/H₂O₂ в последна степен

3.1. Третиране със система TAED/H₂O₂ на промишлено избелена широколистна целулоза от „Свилоцел” АД

За настоящото изследване е използвана промишлено избелена целулоза получена от букова и тополова дървесина.

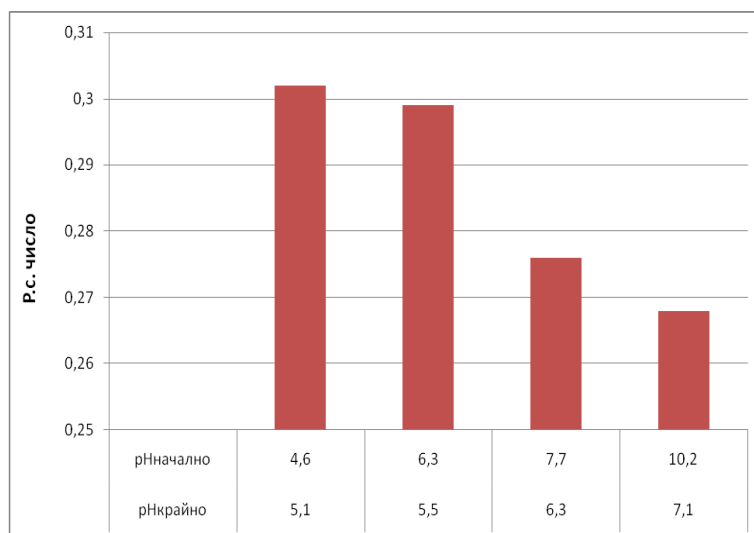
Изследвано е влиянието на pH на средата върху белотата и Р.с. числото на избелена широколистна целулоза при следните условия: времетраене 60мин., съотношение TAED:H₂O₂ = 1:2, разход на Раа=2kg/t и температура 60°C. От получените резултати на Фиг. 20, се установява, че оптималното pH крайно на процеса на

избелване на целулозата със системата TAED/H₂O₂ трябва да е около 6, което се постига при начални стойности на рН в границите 7 – 8. При по-високи стойности рН в алкалната област белотата се понижава.



Фиг. 20. Влияние на началното и крайното рН на средата върху степента на белота

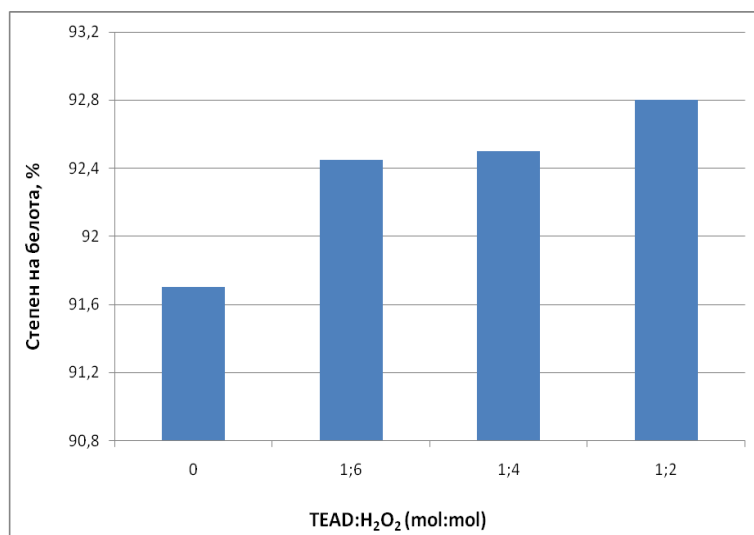
От друга страна получените данните за числото на стареене представени на *Фиг. 21.* се вижда, че при рН_{нач.} 10,2 Р.с. числото е най-ниско. Този ефект може да се обясни с характерното образуване на хромофорни структури в алкалната област, които влошават белотата и не се отчитат при последващото стареене.



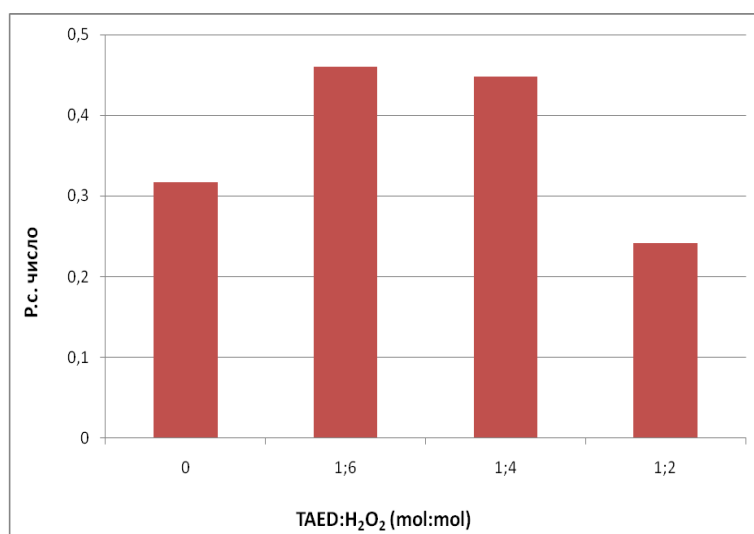
Фиг. 21. Влияние на началното и крайното рН на средата върху Р.с. числото

Влиянието на съотношението моларното съотношение TAED:H₂O₂ (*Таблица 1.* от методичната част) върху степента на белота и Р.с. числото на широколистна целулоза е изследвано при следните условия: начално рН на средата 7 - 8, разход на Раа 2kg/t, продължителност на процеса 60 мин. и температура 60°C.

Получените резултати представени на *Фиг. 22.* и *Фиг. 23.* показват, че най-висока стойност на белотата и съответно най-ниско Р.с. число се постига при съотношение 1mol TAED:2mol H₂O₂ (еквивалент на 100% Раа като избелващ разтвор). Наличието на остатъчен пероксид в конкретните условия на избелване се отразява негативно, както на белотата на целулозата, така и на Р.с. числото.

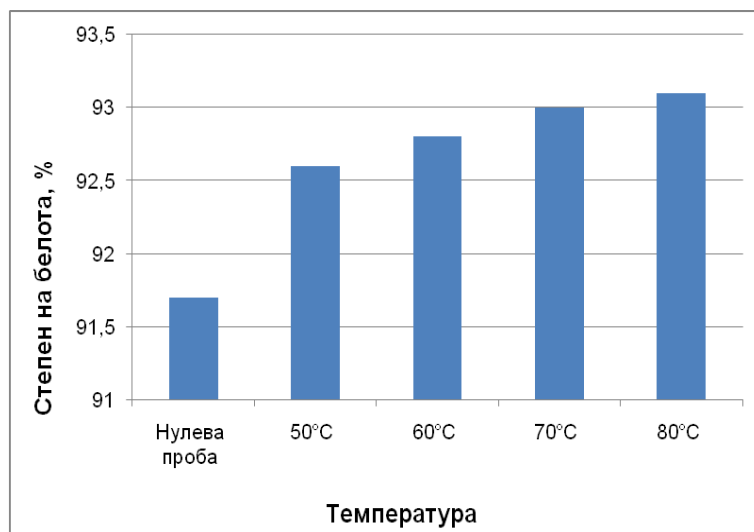


Фиг. 22. Зависимост между съотношението TAED:H₂O₂ (mol:mol) и степента на белота (0-изходна проба, не третирана с TAED:H₂O₂)



Фиг. 23. Зависимост между съотношението TAED:H₂O₂ (mol:mol) и реверсията на белота (0-изходна проба, не третирана с TAED:H₂O₂)

Изследвано е и влиянието на температурата върху белотата на целулозата при продължителност на процеса 60 минути и при определените оптимални параметри, а именно: съотношение на TAED:H₂O₂ = 1:2, разход на Раа=2kg/t, рН_{начално} 7.6-7.8 и рН_{крайно} 5.9-6.4. Температурата е варирана в границите 50°C - 80°C. Установява се, че най-висока белота се постига при 80°C, от което следва, че за този вид целулоза е възможно провеждане на процеса и при по-високи температури (*Фиг. 24.*).

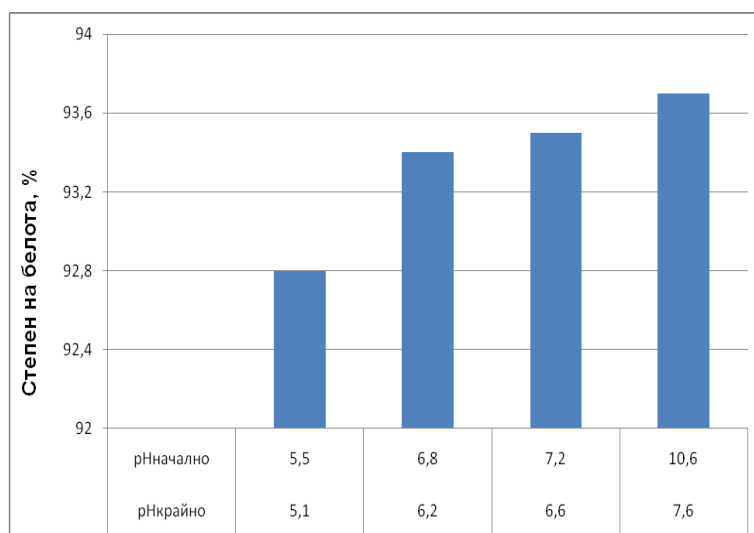


Фиг. 24. Влияние на температурата при определени оптимални параметри върху степента на белота на третираната целулоза

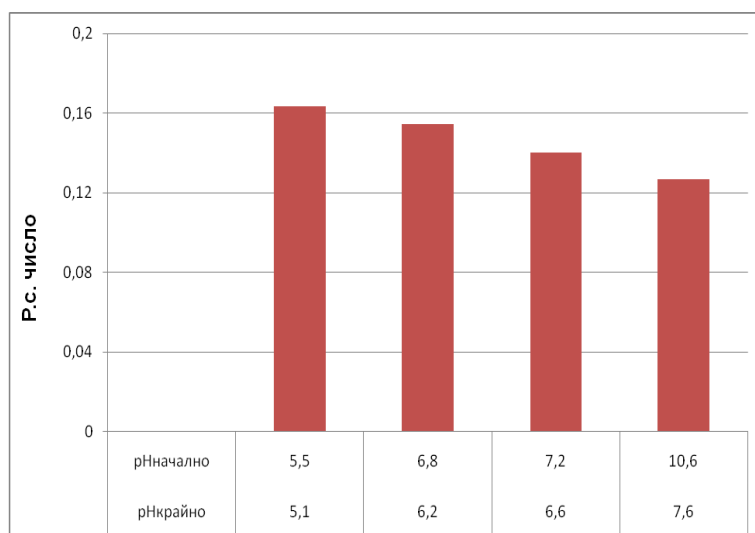
3.2. Третиране със система TAED/H₂O₂ на избелена иглолистна целулоза от Чехия

Проведени са изследвания за установяване оптималната pH област на избелване на иглолистна целулоза със системата TAED/H₂O₂ при следните условия: продължителност на процеса 60мин., съотношение на TAED:H₂O₂ = 1:2, разход на Раа=2kg/t и температура 60°C.

От получените резултати представени на Фиг. 25. и Фиг. 26. може да се направи заключение, че за тази целулоза оптималното pH_{начално} е в алкалната област, а pH_{крайно} ~ 7.5. Следователно за използваната иглолистна целулоза е необходимо добавяне на натриева основа преди третирането ѝ със системата TAED/H₂O₂.



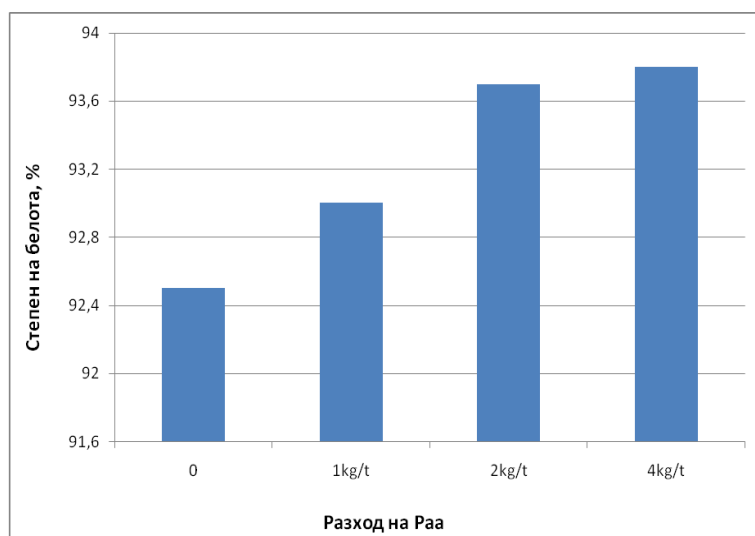
Фиг.25. Влияние на началното и крайното pH на средата върху степента на белота



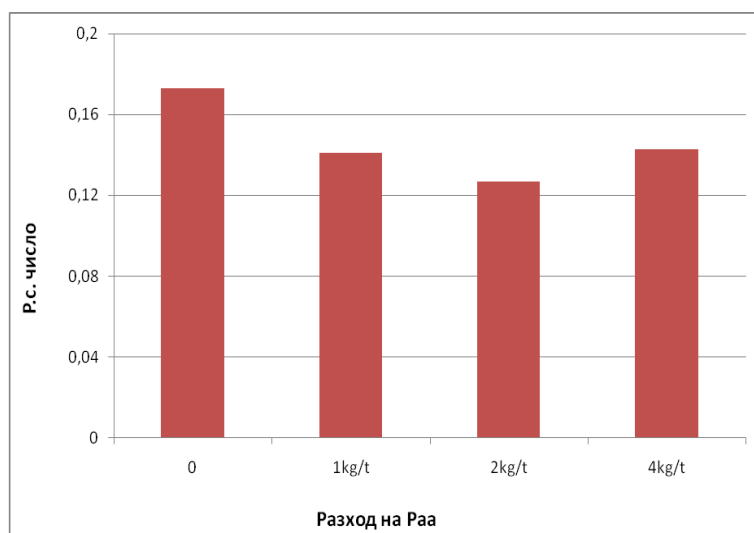
Фиг. 26. Влияние на началното и крайното рН на средата върху Р.с.числото

Влиянието на разхода на Раа върху оптичните свойства на иглолистната целулозата е изследвано при оптималното съотношение $\text{TAED}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$ и $\text{pH}_{\text{начално}} = 10.6$, температура 60°C и продължителност на процеса 60 минути.

От получените резултати представени на *Фиг. 27.* и *Фиг. 28.* за оптимален разход на Раа при избелване на иглолистна целулоза в последна степен със системата $\text{TAED}/\text{H}_2\text{O}_2$ може да се приеме 2kg/t , тъй като по-големите количества не подобряват съществено белотата на целулозата и дори се наблюдава влошаване на Р.с. числото.



Фиг. 27. Влияние на разхода на Раа върху белотата на целулозата

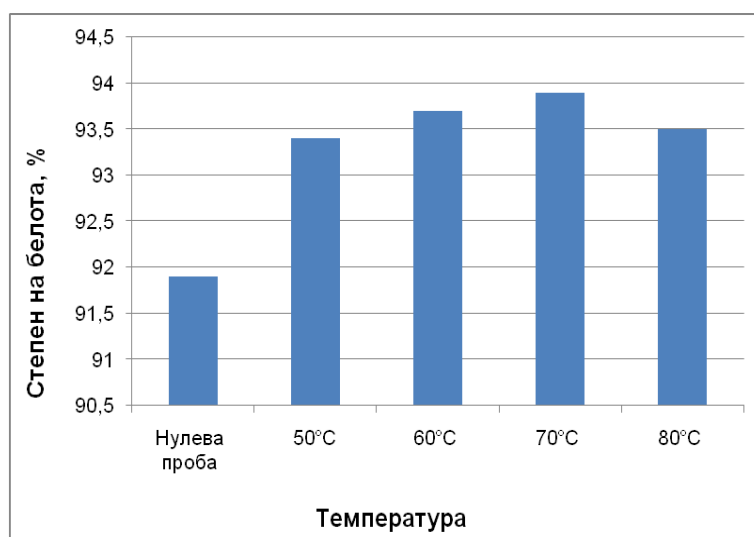


Фиг. 28. Влияние на разхода на Раа върху реверсията на белотата на целулозата

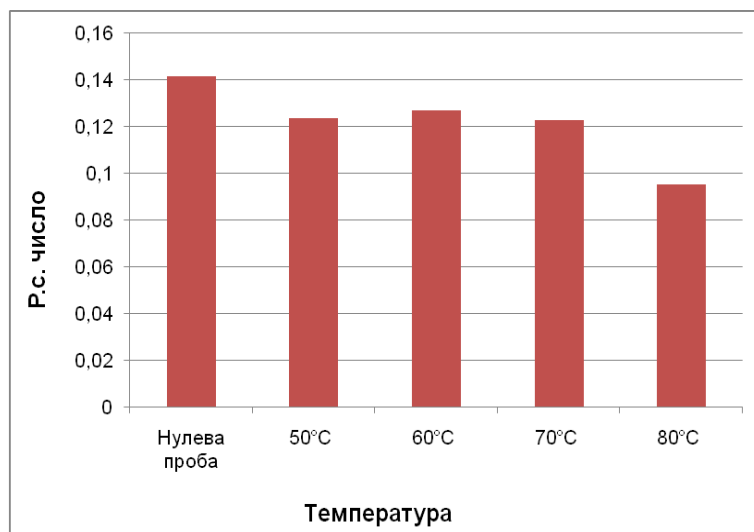
Изследвано е и влиянието на температурата върху белотата на иглолистната целулозата при оптимални рН на средата, молно съотношение, разход на Раа=2kg/t и продължителност на процеса 1 час.

От представените на *Фиг. 29.* се вижда, че при температура 70°C се постига най-висока степен на белота. При по-висока температура се наблюдава влошаване на белотата, при известно намаление на Р.с. числото (*Фиг. 30.*).

Вероятната причина за установения температурен оптимум е засилено разлагане на Раа, което е специфично за използваната иглолистна целулоза.



Фиг. 29. Влияние на температурата при определени оптимални параметри върху степента на белота на третираната целулоза



Фиг. 30. Влияние на температурата при определени оптимални параметри върху Р.с.числото на третираната целулоза

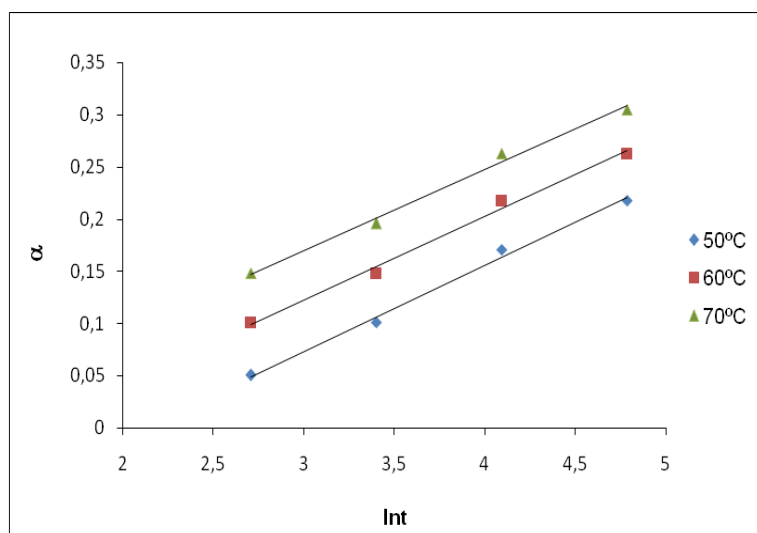
3.3. Кинетика на избелване на целулоза в последна степен със система TAED/H₂O₂

За описание на процеса на избелване на целулоза със системата TAED/H₂O₂ като кинетична променлива е използвана безразмерната величина α , която представлява относителното изменение на функцията на Кубелка – Мунк съгласно *уравнение 9* и има смисъл на степен на избелване.

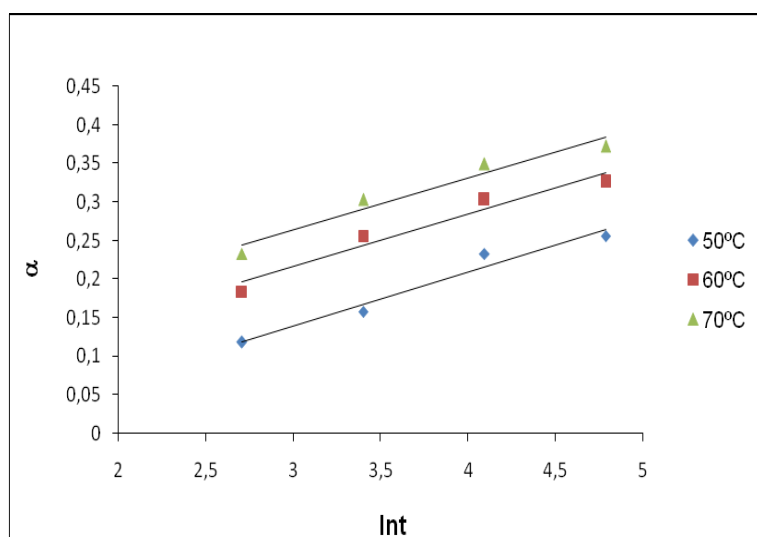
Където функцията на Кубелка – Мунк в началния момент $k/s_{\text{изх}}=3,57 \cdot 10^{-3}$ за широколистната и $k/s_{\text{изх}}=3,04 \cdot 10^{-3}$ за иглолистната целулоза.

Установи се, че относително най-точно процесът на избелване на целулоза с използването на системата TAED/H₂O₂ се описва с експоненциалното кинетично уравнение в изследвания температурен интервал, независимо от вида на използваната целулоза спрямо *уравнение 9*, което е приближена интегрална форма на експоненциалното кинетично *уравнение 10*.

Съгласно *уравнение 9* линейните зависимости на α от $\ln t$ за широколистната и иглолистна целулози са представени съответно на *Фиг. 31.* и *Фиг. 32.* От наклона на получените прави е определен коефициента на нееднородност α , който в случая не зависи от температурата и има една и съща стойност при различните температури: $\alpha=12,5$ за широколистната целулоза и $\alpha=14,7$ за иглолистната целулоза. В случая този коефициент, отчита само ентропийната нееднородност на системата, която е свързана с броя, разположението и достъпността на активните центрове



Фиг. 31. Линејна зависимост на α од $\ln t$ за широколистна целулоза



Фиг. 32. Линејна зависимост на α од $\ln t$ за иглолистна целулоза

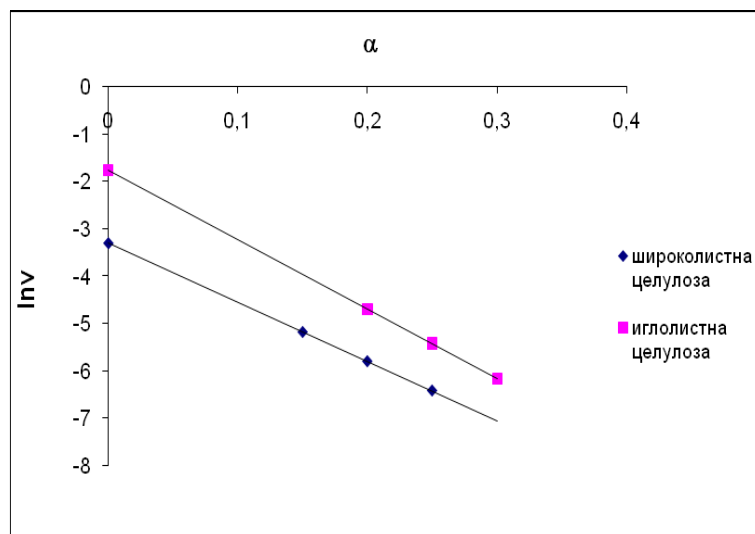
Въз основа на *уравнение 9* са изчислени началните скорости V_0 , които зависят от температурата и имат следните стойности, представени в *Таблица III.7*.

Изчислени са текущите скорости на процеса при различни стойности на степента на избелване α за двата вида целулози при трите температури съгласно *уравнение 10* представени в *Таблица 4*.

Независимо от вида на целулозата скоростта на избелване намалява с нарастване на α . За да се направи сравнение за влиянието на вида на целулозата върху скоростта на избелване е представена зависимостта на $\ln v$ от α при температура 70°C. Както се вижда от *Фиг. 33*, при избелване на иглолистна целулоза скоростите са по високи. Тази закономерност се наблюдава и при останалите температури. От наклона на получените прави са изчислени коефициентите на нееднородност a за двата вида целулози, които по стойност практически съвпадат с определените по *уравнение 10*.

Таблица 4. Стойности на скоростите на процеса на избелване на целулоза със системата TAED/H₂O₂ при различни стойности на α за изследваните температури

α	$v \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$					
	Широколистна целулоза			Иглолистна целулоза		
	50°C	60°C	70°C	50°C	60°C	70°C
0	9.12	18.30	36.80	23.30	80	172
0.15	1.39	2.80	5.66	-	-	-
0.20	0.75	1.50	3.08	1.23	4.21	9.09
0.25	0.40	0.80	1.62	0.59	2.29	4.36
0.30	-	-	-	0.28	0.97	2.09



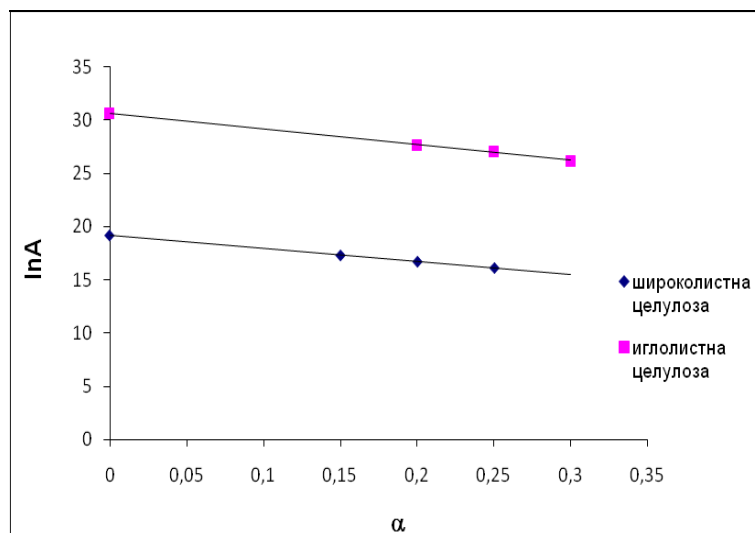
Фиг. 33. Зависимост на $\ln v$ от α при температура 70°C за двата вида целулози

Температурната зависимост на текущата и началната скорост на процеса е определена съгласно уравнението на Арениус (*у-ние 12*).

Уравнението на Арениус (*12*) е използвано за определяне на активиращата енергия и предекспоненциалния множител A на процеса при $\alpha = \text{const}$. Активиращата енергия остава постоянна и не зависи от степента на избелване $E=64.2 \text{ kJ/mol}$ за широколистната и $E=92,2 \text{ kJ/mol}$ за иглолистната целулоза.

За разлика от енергетичната еднородност на системата TAED/H₂O₂ - целулоза, за което свидетелстват постоянните стойности на активиращата енергия, предекспоненциалният множител намалява с нарастване на α съгласно *уравнение III.10*

Тази зависимост е представена на *Фиг. 34*. Както се вижда предекспоненциалният множител $\ln A$ при избелване на иглолистна целулоза има по високи стойности.



Фиг. 34. Зависимост на предекспоненциалния множител $\ln A$ от α .

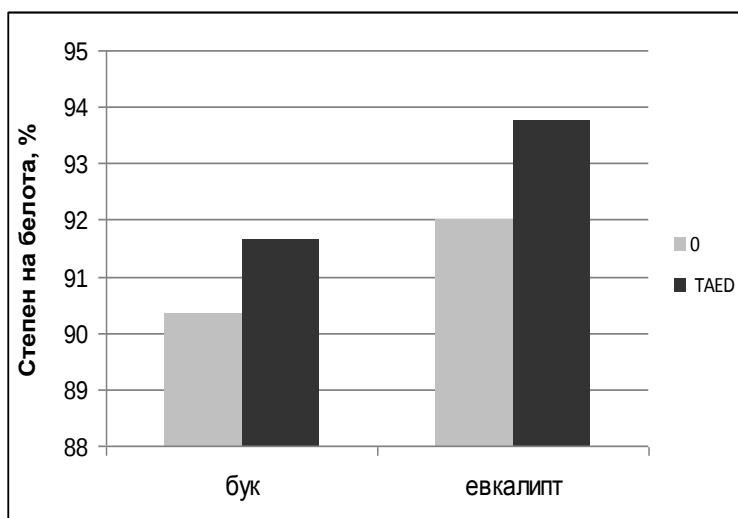
Кинетичните изследвания с двата вида целулози показват, че за по-високите скорости на избелване на иглолистна целулоза определящо значение има предекспоненциалния множител, а не активиращата енергия.

Предекспоненциалният множител A е свързан с ентропийните фактори на разглежданата система $TAED/H_2O_2$ – целулоза, които отчитат големината на достъпната за реагента повърхност и разположението на активните центрове.

Понижаването на $\ln A$ в хода на процеса независимо от вида на целулозата може да се обясни с изчерпване на достъпните активни центрове (хромофорни структури) в целулозата и с увеличаване на стеричните затруднения за избелващия реагент. Причината за това може да се потърси в структурните особености и съдържанието на хексенуранови киселини и други хромофорни структури, останали след предходните степени на избелване на използваните целулози.

3.4. Сравнително кинетично изследване на избелване на целулоза от евкалипт и широколистна букова целулоза със системата $TAED/H_2O_2$

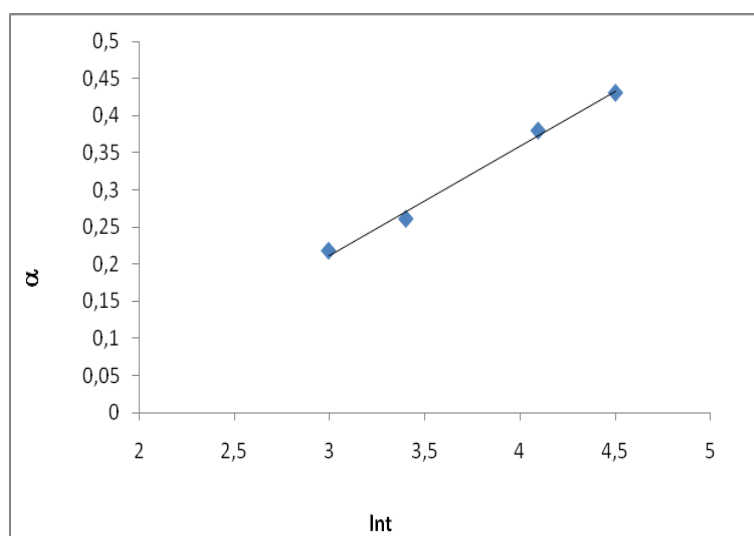
Изследвано е третирането със системата $TAED/H_2O_2$ в последна степен на избелена евкалиптова и широколистна букова целулоза от „Свилоцел”. От данните на Фиг. 35. се вижда, че белотата на евкалиптовата целулоза се увеличава с 1.75% спрямо нулевата проба, докато при широколистната целулоза от „Свилоцел”, нарастването е 1.3% спрямо нулевата.



Фиг. 35. Влияние на вида на целулозата върху степента на белота - 60min, 70°C, 2 kg/t Раа (0-третирана без TAED при дадените условия)

При използването на ECF технологията за избелване В „Свилоцел“, като последна степен включват хлорен диоксид в голямо количество, за което свидетелства и по малко останали НехА киселини 6.1 meq/g, в сравнение с количеството от 25.3 meq/g в евкалиптовата целулоза. Може да се предположи, че избелената ECF широколистна целулоза съдържаща по-голямо количество НехА ще се избели в по-голяма степен в сравнение с целулозата съдържаща по-малко НехА. Въпреки това наблюдаваният ефект върху белотата не кореспондира със значителните различия в съдържанието на НехА. Може да се заключи, че НехА играят важна роля при избелването със системата TAED/H₂O₂, без да са определящи за ефективността на процеса.

Проведени са кинетични изследвания на процеса на избелване на евкалиптова целулоза със системата TAED/ H₂O₂ при установените условия (т. 5.2.) и температура 70°C. Като кинетична променлива е използвана степента на избелване α съгласно у-ние 9, при $k/s_{изх}=3,48 \cdot 10^{-3}$. Приложена е приближената интегрална форма на експоненциално кинетично уравнение (у-ние 10) представена на Фиг. 36.



Фиг. 36. Зависимост на степента на избелване α от $\ln t$ за евкалиптова целулоза при 70°C

Изчислена е началната скорост и коефициента на нееднородност α , които имат стойности съответно $v_0=30,6 \cdot 10^{-3}, \text{min}^{-1}$ и $\alpha=6,85$. Въз основа на тези стойности са изчислени текущите скорости v при различни стойности на α , представени в Таблица 5.

Таблица 5. Скорост на избелване при различни стойности на α

α	0	0.25	0.3	0.35
$v \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$	30.6	5.525	3.923	2.785

При сравнение със скоростите получени при избелване със системата TAED/H₂O₂ на широколистна целулоза от „Свилоцел” и иглолистна (Таблица 6) се вижда, че относително най-високи скорости на избелване в хода на процеса се наблюдават при евкалиптовата целулоза, която съдържа и най-много НехА.

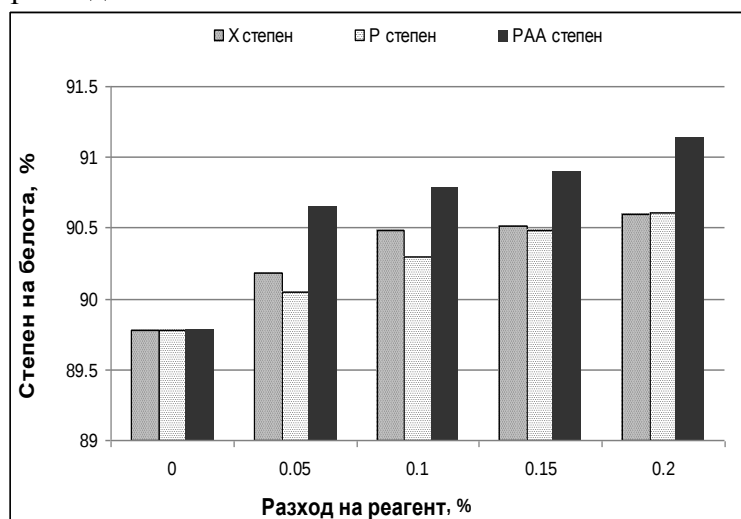
Проведеното кинетично изследване потвърждава ролята на НехА при доизбелването на целулозата със системата TAED/H₂O₂ без да отрича значението на останалите хромофорни структури върху ефективността на процеса.

4. Ефективност на процесите на избелване в последна степен – сравнително изследване

4.1. Сравнително изследване на процесите на избелване на широколистна целулоза в последна степен с ксиланаз, пероцетна киселина и водороден пероксид

Резултатите от финалната, доизбелваща степен на целулоза показват, че най-добър ефект върху белотата има третирането с пероцетна киселина, като при най-високия използван разход на реагент (0.20%) се наблюдава повишение от 1.5% спрямо изходната белота и с около 0.5% спрямо белотата получена след третиране с ксиланаз или с пероксид (Фиг. 37.).

При по-ниски дозировки ксиланазното третиране дава по-добър ефект върху белотата от пероксида.



Фиг. 37. Влияние на вида и разхода на реагента върху белотата на третираните целулози

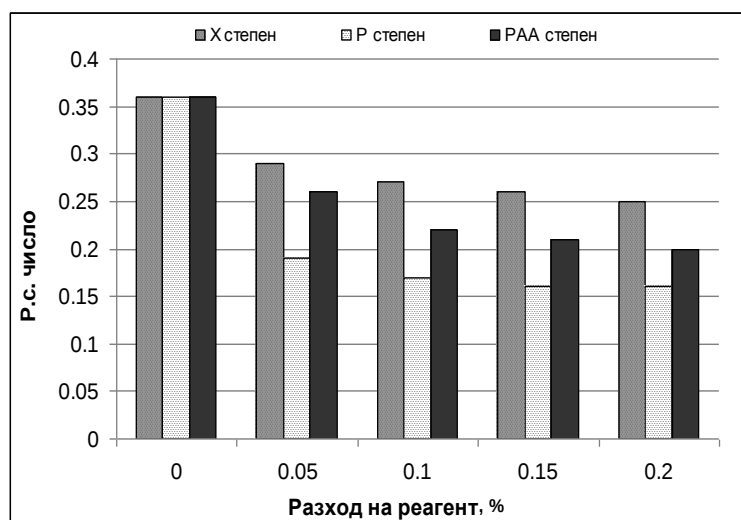
По-ефективното избелване на целулозата с пероцетна киселина може да бъде обяснено с високата ѝ селективност по отношение разрушаването на НехА, каквато

пероксида няма, както и с възможността да се атакуват и вътрешните зони на влакната, които са недостъпни за ензимите.

При ксиланазното третиране ефектът върху белотата се определя от извличането от повърхността на целулозните фибрили на хромофорните структури и хексенуронови киселини, които са свързани с ксилановите вериги и които преминават в разтвора в резултат на ензимното действие.

По отношение на стареенето на целулозата най-голям ефект върху Р.с. числото (до 20% редукция) се наблюдава след избелване с пероксид. Ефектът на ксиланазната степен върху този показател е по-слабо изразен поради индиректното действие на ензимите в процеса на избелване и локализацията им върху повърхността на влакната (Фиг. 38.).

От изследваните избелващи реагенти пероксида се проявява като относително най-неселективен, показател за което е установеното понижение на вискозитета на целулозата (Фиг. 39.). Представените на фигурата резултати показват, че пероцетната киселина и ксиланазата в условията на последна степен на избелване не засягат на практика целулозата.



Фиг. 38. Изменение на Р.с. числото на целулозата при различен разход на реагентите

Наблюдаваното намаление на вискозитета при пероксидното избелване не се отразява върху здравината на целулозата. Физикомеханичните показатели на целулозата при третиране с трите вида избелващи реагента не се изменят съществено, като единствено Индекса на раздирание се подобрява минимално (табл. 6).

Предимство на пероцетната киселина е антибактериалното и действие и намаления разход на химикали в хартиеното производство в резултат на почистващ ефект на целулозните влакна.

Таблица 6. Влияние на ензимното, пероксидното и пероцетно третиране върху физикомеханичните показатели на промишлена избелена целулоза

* оптимални условия на избелване за всяка степен и разход на реагент 0.15%

	Дължина на скъсване, m	Индекс на раздирание, mN.m ² /g	Индекс на спукване, kPa.m ² /g
Х степен	7010	6.6	5.3
Р степен	7100	6.4	5.2
РАА степен	7020	6.5	5.4
Изходна проба	7130	6.1	5.4



Фиг. 39. Изменение на вискозитета на целулозата вследствие от ензимното, пероксидното и пероцетно третиране на целулозата, *оптимални условия на избелване за всяка степен и разход на реагент 0.20%

Съпоставянето на резултатите от избелването в последна степен на целулоза с ксиланаза, пероцетна киселина и водороден пероксид показва, че най-голям ефект върху белотата на целулозата се постига след третиране с пероцетна киселина.

Ефектът върху стареенето на получената целулоза е най-нисък след пероксидно третиране, но и селективността на избелването с този реагент е най-ниска. Използваните реагенти в последна степен на избелване не влияят на физикомеханичните показатели на целулозата.

4.2. Избелване на целулоза от кенаф с водороден пероксид и хлорен диоксид в последна степен

Лабораторно получена избелена по схема O-X-D₀-EOP-D₁ целулоза от кенаф е доизбелена с цел достигане на белота 88+.

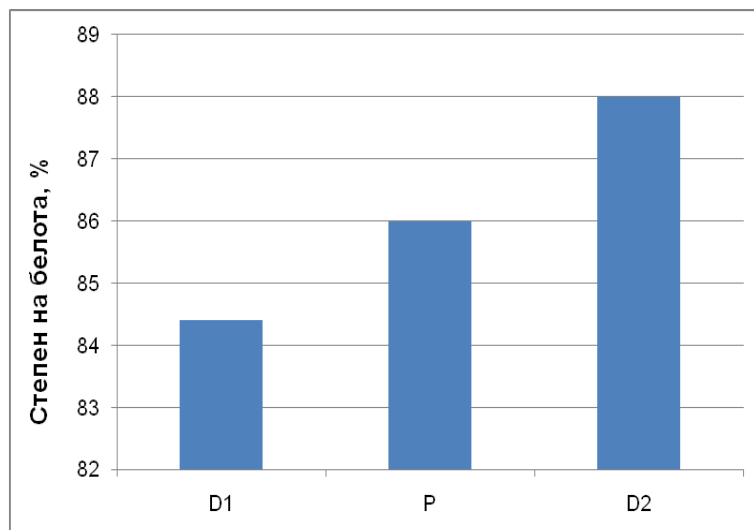
Установено е високо съдържание на тежки метали (Таблица 7.) в целулозата от кенаф и невъзможността за изчистване на Fe и Cu чрез кисела D₀ степен. Тази специфика на целулозата предопределя ниска ефективност на избелване с пероксиди (H₂O₂ и Раа).

Таблица 7. Съдържание на тежки метали в целулоза от кенаф

Съдържание на тежки метали	Fe, ppm	Mn, ppm	Cu, ppm
Преди D ₀ степен	97	46	25
След D ₀ степен	65	8	16

Резултатите от доизбелване на целулозата от кенаф в последна степен с водороден пероксид (P степен) и хлорен диоксид (D₂ степен) представени на Фиг. 40., доказват предимството на хлорния диоксид в този случай.

Получените резултати с целулоза от кенаф показват, че не може еднозначно без да се съобразява с природата и структурата на влакната да се дава оценка коя последна степен на избелване е най-ефективна. Необходимо е за всеки конкретен случай да се проведат задълбочени изследвания и подбере най-ефективния избелващ реагент.



Фиг. III.49. Ефект от P и D₂ степените на избелване на целулоза от кенаф върху белотата (T = 80⁰C, t = 90мин., 0.5% разход на избелващ реагент и 1% разход на NaOH в P степеня)

ИЗВОДИ

В резултат от проведените изследвания могат да се направят следните изводи:

1. Установен е избелващ ефект в резултат на ензимното действие с ксиланази в последна степен, който може да се обясни с хидролиза на повърхностно разположения ксилан съдържащ хромофорни структури.

1.1. Модифицираното топохимично уравнение на Праут – Томпкинс най-точно описва ензимното действие. Остатъчният непрореагирал ксилан в целулозата и неговата достъпност имат определящо влияние върху скоростта на процеса.

1.2. Корелациите от кинетичните изследвания показват, че оптимален ефект от използването на ензима се постига при ниска степен на превръщане на ксилана, съответно при ниски дозировки, които не се отразяват върху добива и физикомеханичните показатели на целулозата.

1.3. Хромофорните структури, от които зависи белотата на целулозата преимуществено са включени в най-достъпния за ензима повърхностен ксилан.

2. Установени са оптималните условия на избелване в последна степен с пероцетна киселина и със системата TAED/H₂O₂ и ролята на pH за ефективното протичане на процеса.

2.1. Кинетиката на избелване се описва с експоненциално кинетично уравнение, приложимо за равномерно-нееднородни повърхности.

2.2. Понижаването на скоростта в хода на процеса се определя от предекспоненциалния множител и може да се обясни с изчерпване на достъпните активни центрове (хромофорни структури) в целулозата и с увеличаване на стеричните затруднения за избелващия реагент.

2.3. НехА играят важна роля при избелването с пероцетна киселина и със системата TAED/H₂O₂, без да са определящи за ефективността на процеса.

3. Съпоставянето на резултатите от избелване в последна степен показва, че не може еднозначно без да се съобразява с природата и структурата на влакната да се даде категорична оценка кой избелващ реагент е най-ефективен и икономически оправдан.

3.1. Най-висока белотата на целулозата се постига след третиране с пероцетна киселина, но това е и най-скъпия избелващ реагент.

3.2. Значително по-ниските цени на системата TAED/ H₂O₂ в сравнение с тези за Раа оправдава използването на този избелващ реагент в последна степен.

3.3. Най-ниски са разходите за третиране с ксиланаза, като процесът слабо зависи от вида на целулозата и методите на предварително избелване.

3.4. Най-стабилна при стареене е целулозата получената след пероксидно третиране, но и селективността на избелването с този реагент е най-ниска.

3.5. Хлорният диоксид е най-подходящ за избелване в последна степен на целулози характеризиращи се с високо съдържание на тежки метали.

3.6. Прилагането в практиката на последна степен на избелване с ксиланази и пероксидни съединения не изисква допълнителни капиталовложения.

Списък на научните публикации по темата на дисертацията

Публикации в списания с IF

1. Valchev, I., Tsekova, P., Lasheva, V. New possibilities for kenaf pulp production, *Cellulose Chemistry and Technology*, 2008, 42 (4-6), 229-234.
2. Valchev, I., Tsekova, P. Xylanase post-treatment as a progress in bleaching processes, *Appita Jour.* 2010, 63(1): 53.

Публикации в пълен текст на международни конференции

1. Tsekova, P., Gaidarov, J., Valchev, I., Blyahovski, V. Progress in post bleaching for highest brightness, *Paper presented at 16th ISWFPC*, 2011, China, 761-765, поддържа се в Engineering Village.
2. Tsekova, P. Valchev, I., Valcheva, E. Kinetic investigation of pulp post bleaching with Tetra Acetyl Ethylene Diamine, *Paper accepted at Anniversary Scientific Conference with international Participation*, UCTM, Sofia 4-5 June, 2013.

Доклади на международни конференции

1. Valchev I., Tsekova P. Xylanase post-treatment as a progress in bleaching processes, presented at the 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP 2008), 26 – 28 August, 2008, Stockholm, Sweden.