

ISSN 0023-1118

# ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

**KHIMICHESKIE VOLOKNA**  
**POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS**

[www.khimvol.su](http://www.khimvol.su)

5

2021



УДК 676.164.3.023.1:546.13

## О ПОВЫШЕНИИ КАЧЕСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОДНОРАЗОВЫХ САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

Е.Д. Софронова, В.А. Липин, Т.А. Суставова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

*В современных условиях созданию материалов для санитарно-гигиенических и медицинских изделий на основе целлюлозы уделяется одно из первостепенных значений. Особенно необходимость развития и совершенствования данного направления стала актуальной в условиях вирусных эпидемий, в том числе пандемии COVID-19. Производство одноразовых нетканых материалов санитарно-гигиенического и медицинского назначения предъявляет к целлюлозному сырью для их производства ряд специфических требований, в том числе по содержанию примесей. Содержание хлорорганических соединений в целлюлозе определяется, главным образом, технологией отбелики. Новая технология отбелики, включающая в себя процессы озонирования и обработку пероксидом водорода, позволяет минимизировать это содержание. На базе ISO 11480:2017 был разработан усовершенствованный метод определения содержания общего хлора и органически связанного хлора в целлюлозных материалах. Сущность метода заключается в поглощении электролитом газообразного хлора, образующегося в процессе сжигания, и измерении микрокулонометрическим титрованием количества ионов хлора с регистрацией их массы в регистрирующем устройстве. Данный метод отличается высокой надежностью и позволяет производить количественные определения в диапазоне концентраций 1-1000 мг/кг.*

Целлюлоза является одним из наиболее широко применяемых природных полимеров, используемых в качестве исходного сырья для производства полимерных композиций в фармацевтике, косметологии, медицине и других областях. Одним из важнейших этапов производства целлюлозы для химической переработки считается отбелика. Грамотно организованная последовательность ступеней отбелики целлюлозной массы определяет качество готовой продукции. Корректный выбор отбельных реагентов и последовательности их применения оказывает значительное влияние на операционные затраты и прибыльность предприятия. Цель отбеливания – удаление нецеллюлозных компонентов и придание целлюлозе определенных физико-химических свойств, что особенно важно в производстве целлюлозы для химической переработки.

Технология отбелики представляет собой сложный многоступенчатый процесс, включающий обработку небеленой массы химическими и биологическими реагентами. При подборе последовательности использования отбеливающих реагентов учитываются химическая стабильность конечного продукта, безопасность производства, транспортировка и хранение реагентов и готовой продукции, экономика про-

изводства, доступность сырья и энергии, географическое положение и инфраструктура, баланс химикатов на целлюлозном заводе, экологичность производства.

В современной мировой практике применение молекулярного хлора и гипохлорита в качестве отбеливающих реагентов сводится к минимуму. Альтернативой выступают диоксид хлора и кислородсодержащие соединения: озон, пероксид водорода и кислород. Варьирование селективных и неселективных химических реагентов позволяет управлять физико-химическими процессами, которые происходят при отбелике целлюлозы. Таким образом достигаются ключевые качественные характеристики конечного продукта: белизна, вязкость и содержание альфа-целлюлозы. Для достижения необходимой степени белизны используют селективные реагенты: хлор, гипохлорит хлора, диоксид хлора, озон, которые вступают в химические реакции с хромофорными группами лигнина, обесцвечивая их. Преимуществом отбелики целлюлозы с использованием диоксида хлора является его избирательное действие на лигнин при максимальном сохранении структуры целлюлозного волокна. Диоксид хлора окисляет альдегидные группы до карбоксильных, способствуя стабилизации белизны. Аналогичными свойствами обладает менее токсичный пероксид водорода.



Целлюлоза для химической переработки, в том числе для получения санитарно-гигиенических и других медицинских изделий, должна обладать высокой чистотой и молекулярной однородностью [1]. Это достигается выделением труднодоступной части гемицеллюлозы и лигнина. Содержание альфа-целлюлозы повышается горячим или холодным облагораживанием. Экономическая целесообразность использования обработки целлюлозы высококонцентрированным раствором щелочи при низких температурах диктуется требованиями к содержанию «чистой» целлюлозы.

При составлении последовательности отбеливания стандартным решением является применение диоксида хлора на первой и последней ступенях отбеливания. На сегодняшний день технико-экономические возможности позволяют добиться высокого качества беленой целлюлозы при замене диоксида хлора на другие окислители: озон, кислород, пероксид.

Для получения целлюлозы с высокими показателями чистоты применяют гидроксид натрия, кислород, пероксид водорода, которые размягчают структуру целлюлозной клетки, способствуя выделению оставшихся нецеллюлозных компонентов.

Существует три современных технологии отбеливания: ECF, ECF-light, TCF. В технологической схеме ECF не используется молекулярный хлор, а в качестве его альтернативы применяется диоксид хлора, образующий токсичные хлорорганические соединения и загрязняющий стоки. По этой причине этот вид отбеливания считается наименее экологичным.

В технологии ECF-light в качестве альтернативы хлорсодержащим отбеливающим реагентам используются озон, пероксид водорода и кислород. Диоксид хлора также участвует в отбеливании, но в небольшом количестве. Данная технология экономически и энергетически выгодна и не наносит большого урона окружающей среде благодаря гораздо меньшему количеству хлорорганических соединений в стоках.

TCF является полностью бесхлорной технологией отбеливания, исключая использование диоксида хлора. Отбеливание проводится с применением озона, кислорода и пероксида водорода и других экологически безопасных реагентов. Такая технология исключает нанесение вреда окружающей среде. Однако данный вид отбеливания достаточно энергоемкий. Чтобы обеспечить высокое качество целлюлозы на выходе, затрачивается большее количество воды, элект-

ричества и пара, что неэффективно и дорого.

Таким образом, технология ECF-light является наиболее оптимальным видом отбеливания.

Авторами была разработана технологическая последовательность на основе технологии ECF-light [2,3], включающая в себя процессы озонирования, отбеливания диоксидом хлора с последующей промывкой от продуктов окисления соединений лигнина, гемицеллюлозы и реагентов, окислительное щелочение и промежуточную промывку, отбеливание пероксидом водорода и кислотой. Введение в систему отбеливания ступеней озонирования и обработки пероксидом водорода продиктовано необходимостью сокращения потребления диоксида хлора. Использование ступеней озонирования позволяет получать высококачественную целлюлозу для химической переработки. Экологичность процесса отбеливания повышается благодаря сокращению образования хлорорганических соединений. Помимо ступеней озонирования в предложенной последовательности технологии ECF-light также присутствует отбеливание диоксидом хлора, отличающегося высокой избирательной способностью окислять лигнин и разрушать красящие вещества, практически не разрушая целлюлозу.

Разработанная технология позволяет сократить потребление гидроксида натрия и диоксида хлора, а также уменьшить количество сбрасываемых хлорорганических соединений с сточными водами благодаря использованию нетоксичных химикатов по сравнению с информацией из справочника НДТ.

Важным достоинством разработанной технологии отбеливания является возможность получения целлюлозы с минимальным содержанием вредных примесей, в том числе хлора.

Если в сырье для получения санитарно-гигиенических изделий содержатся соединения хлора, они могут растворяться в жидкостях организма, например таких, как пот, и проникать через кожу, нарушая работу эпидермиса и оказывая негативное влияние на здоровье человека. В регламентирующих документах предельное содержание хлора в целлюлозе четко не определено. Указывается лишь, что по бесхлорной технологии отбеливания TCF оно составляет менее 30 мг/кг целлюлозы, а по технологии без применения молекулярного хлора ECF – 120-200 мг/кг. Современный потребитель отдает предпочтение беленой целлюлозе с низким содержанием соединений хлора. [4-6].

Нормативные требования к сырью для производства санитарно-гигиенических и медицин-



ских изделий классификации СГИ в странах мира различаются; в зависимости от страны они подлежат обязательному правоприменению или контролю со стороны производителей.

В США требования к производителям беленой целлюлозы регулируются медицинской инструкцией Управления по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов FDA (Food and Drug Administration). Управление занимается контролем качества пищевых продуктов, лекарственных препаратов, косметических средств, табачных изделий и некоторых других категорий товаров, а также осуществляет контроль за соблюдением законодательства и стандартов в этой области. FDA отвечает за сохранение здоровья населения путем регулирования и надзора в области безопасности пищевых продуктов, табачных изделий, пищевых добавок, лекарств (как рецептурных, так и безрецептурных), вакцин, медицинских устройств и ветеринарных препаратов. В задачи агентства входит контроль за соблюдением законодательных норм в области поддержания качества продуктов питания, лекарственных препаратов и косметических средств. Регулирование FDA не имеет юридической силы и рассматривается как руководство или рекомендации для контроля производства. По рекомендациям FDA беленую целлюлозу для санитарно-гигиенических изделий (СГИ) перед отправкой на рынок предлагается добровольно тестировать и предоставлять клинические данные с точки зрения риска для здоровья в соответствии с ISO-10993 (ГОСТ ISO 10993-1-2011 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 1. Оценка и исследования). В первую очередь, это касается новых составов, отличающихся от продававшихся ранее. Согласно FDA, требования для СГИ регламентируются, в частности, кодами федеральной регистрации 21(CFR 884.5425 и CFR 884.5435).

В ЕС на СГИ распространяются менее строгие правила в отношении потребительских товаров. Однако EDANA (Европейская ассоциация производителей нетканых материалов) и глобальная организация IDNA (Ассоциация производителей нетканых материалов) уделяют особое внимание требованиям к материалам для СГИ.

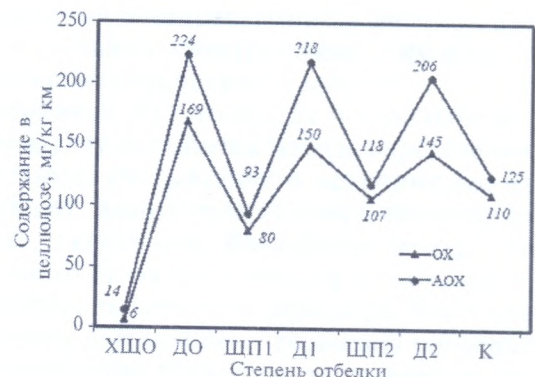
В России жесткие ограничительные нормы по содержанию хлора в производственной целлюлозе в настоящее время отсутствуют, но, учитывая, что существенная часть целлюлозы отправляется на экспорт, ведется контроль за его снижением.

В современных условиях созданию материалов для санитарно-гигиенических и медицинских изделий на основе целлюлозы уделяется одно из первостепенных значений. Необходимость развития и совершенствования данного направления стала актуальной в условиях вирусных эпидемий, в том числе пандемии COVID-19.

Существующие на российских предприятиях схемы отбеливания целлюлозы, в основном, не позволяют обеспечить требуемый международными стандартами уровень содержания органически связанного хлора при достижении высокого качества беленой целлюлозы.

Для соответствия международным стандартам требуется модернизация ныне действующих на российских предприятиях схем отбеливания на схемы ECF-light с увеличением доли кислородо-содержащих белящих реагентов, таких как кислород, пероксид водорода и озон. Другие реагенты недостаточно эффективны: слишком сложны для внедрения в производство либо дороги для их использования. Кроме того, необходимо систематически проводить оценку содержания соединений хлора в выпускаемой продукции [7].

Основным методом определения содержания соединений хлора в целлюлозе является пиролиз. На базе ISO 11480:2017 был разработан усовершенствованный метод определения содержания общего хлора (ОХ) и органически связанного хлора (АОХ) в целлюлозных материалах. Сущность метода заключается в поглощении электролитом газообразного хлора, образующегося в процессе сжигания анализируемой пробы, и измерении микрокулонометрическим титрованием количества ионов хлора с регистрацией их массы в регистрирующем устройстве. Данный метод отличается высокой надежностью и точностью измерения в диапазоне концентраций 1-1000 мг/кг.



Динамика изменения содержания хлора в целлюлозе для технологии ECF с предварительной степенью кислородно-щелочной делигнификации КЩО.



На рисунке представлена динамика изменения содержания хлора в целлюлозе для одной из технологий отбелки, используемой на российских предприятиях. По данной последовательности ступеней отбелки технологии ЕСФ делигнификация проводится в два этапа: кислородно-щелочное облагораживание (КЩО) и отбелка диоксидом хлора (Д0). Этап КЩО отличается высокой эффективностью делигнификации, что позволяет использовать небольшое количество применяемого в отбелке диоксида хлора. После ступени Д0 концентрация хлорорганических соединений в целлюлозной массе несколько повышается, но в дальнейшем уровень содержания ОХ и АОХ на протяжении всего отбельного процесса не превышает 250 мг/кг и в конце процесса достигает минимальных значений.

— Современным целлюлозно-бумажным предприятиям, производящим беленую целлюлозу для санитарно-гигиенических изделий, для дальнейшей химической переработки необходимо систематически оценивать показатели ОХ и АОХ произведенной продукции.

— Действующие на большинстве российских предприятиях технологические последовательности ступеней отбелки целлюлозы не позволяют обеспечить рекомендуемый потребителями уровень содержания соединений хлора при достижении высокого качества получаемой целлюлозы для медицинских и санитарно-гигиенических изделий.

— Для соответствия требованиям отдельных категорий заказчиков по низкому содержанию ОХ и АОХ или его полному отсутствию в беленой целлюлозе необходимо провести модернизацию действующих технологических последовательностей путем увеличения доли кислородосодержащих белящих реагентов, таких как кислород, пероксид водорода и озон.

— Внедрение промежуточного этапа между варочным и отбельным цехом — ступени КЩО — является наиболее технологичным решением совершенствования существующих схем отбелки.

#### Библиографический список

1. *Alekseeva E.D.* // Pulp and Paper Industry. 2016. No. 1. — P. 67-75.
2. *Липин В.А., Софронова Е.Д.* // Изв. вузов. Технол. лег. пром—сти. 2018. Т. 38. № 1. — С. 110-112.
3. *Липин В.А., Софронова Е.Д., Орлова А.В.* Способ отбелки целлюлозы. Пат. 2724362 РФ. Опубл. 23.06.2020. Бюл. № 18.
4. *Ragnar M., Tyrngren A.* // Nordic Pulp a. Paper Res. J. 2002. V.17. No. 3. — P. 234-239.
5. Pat. 20030056295A1. US, PCT/SE01/01262. Reduction of organically bound chlorine formed in chlorine dioxide bleaching: US 2003/0056295 A1: 27.03.2003.
6. *Colodette J.L., Mounteer A. e. a.* Eucalyptus kraft pulp bleaching: State-of-the-art and new developments: TAPPI Engineering, Pulping, Environmental Conference - Conference Proceedings, 2006.
7. *Софронова Е.Д., Липин В.А. и др.* // Изв. С.-Петер. лесотех. акад. 2020. № 230. — С. 215-225.