

УДК 676.163.023.1

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БЕСХЛОРНОЙ ОТБЕЛКИ СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

© *Ф.Х. Хакимова¹*, Ю.В. Шитикова², О.А. Носкова¹, К.А. Синяев¹*

¹ *Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский проспект, 29, Пермь, 614990 (Россия), e-mail: oa-noskova@mail.ru*

² *ООО «Промышленная целлюлоза», ул. Сибирская, 32, Пермь, 614016 (Россия)*

Разработана экологичная бесхлорная технология получения древесной сульфитной растворимой целлюлозы с использованием только одного окислительного отбеливающего реагента – пероксида водорода: нетрадиционная катализируемая пероксидная делигнификация и отбелка пероксидом водорода. Полученные в результате исследований условия варки, делигнификации, облагораживания и отбелки еловой сульфитной целлюлозы, а также удачные сочетания условий всех ступеней, позволили получить по одной технологии два вида растворимой целлюлозы: по короткой схеме, включающей ступень делигнификации и горячего щелочного облагораживания, получена растворимая целлюлоза для нитрования (для пороха); продолжением этой схемы отбелкой пероксидом водорода в две ступени получена вискозная целлюлоза. Использование такой технологии позволит реализовать двойное импортозамещение – по сырью (древесина вместо хлопка) и по готовой продукции (целлюлоза для химической переработки – для нитрования и вискозная, которые в настоящее время импортные).

Ключевые слова: древесина, целлюлоза для нитрования, вискозная целлюлоза, TCF-технология, пероксид водорода, показатели качества, импортозамещение, нормы ГОСТов.

Введение

Целлюлозно-бумажная промышленность вырабатывает волокнистую целлюлозу для производства различных видов бумаги и картона, а также специальные виды растворимой целлюлозы со строго определенными специфическими свойствами, предназначенные для химической переработки (ХП). Целлюлоза эта отличается высоким содержанием альфа-целлюлозы, высокой химической чистотой (минимальным содержанием нецеллюлозных примесей – гемицеллюлоз, лигнина, экстрактивных и минеральных веществ), относительно невысокой степенью полимеризации, небольшой вязкостью растворов целлюлозы, молекулярной однородностью и необходимой реакционной способностью [1, 2].

Требуемые характеристики формируются в процессах варки, отбелки и облагораживания целлюлозы.

Наилучшим сырьем для химической переработки является хлопковая и древесная растворимая целлюлоза. Хлопковая целлюлоза является импортируемым дорогостоящим и дефицитным сырьем и часто не-

Хакимова Фирдавес Харисовна – доктор технических наук, профессор, профессор аэрокосмического факультета, e-mail: oa-noskova@mail.ru

Шитикова Юлия Владимировна – генеральный директор, e-mail: ullila@mail.ru

Носкова Ольга Алексеевна – кандидат технических наук, доцент, доцент факультета химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий, e-mail: oa-noskova@mail.ru

Синяев Константин Андреевич – кандидат технических наук, доцент, доцент химико-технологического факультета, e-mail: oa-noskova@mail.ru

удовлетворительного качества [3]. Производство древесной растворимой целлюлозы в промышленных масштабах в России приостановлено, тогда как в зарубежной практике получение такой целлюлозы востребовано и широко распространено, так как спрос на данный вид целлюлозы велик [4]. Широкий спектр продуктов, производимых из целлюлозы, определяет необходимость постоянного роста ее производства [5].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Соответственно, актуальной является разработка современных технологий получения древесной целлюлозы для химической переработки и возобновление в России производства растворимой целлюлозы.

Сульфитная мягкая целлюлоза из еловой древесины до сих пор остается основным полуфабрикатом при получении растворимой целлюлозы для ХП. Этому способствуют более высокий выход сульфитной мягкой целлюлозы, низкое содержание в ней пентозанов, относительно легкоудаляемых, большая равномерность по молекулярной массе. Небеленая целлюлоза, предназначенная для ХП, в частности для получения вискозной целлюлозы, должна быть глубоко и равномерно проварена с использованием варочной кислоты с пониженным содержанием связанного SO_2 [6].

Мировая тенденция развития технологии целлюлозы – внедрение экономичных и экологически более безопасных способов отбеливания целлюлозы [7, 8]. К настоящему времени этим требованиям в известной мере удовлетворяет получение беленой целлюлозы без применения молекулярного хлора по ECF (Elemental Chlorine Free) – и без хлорсодержащих реагентов по TCF (Total Chlorine Free) – технологиям [7]. Целесообразность использования того или иного варианта оценивается соответственно в первую очередь с точки зрения экономичности и экологической безопасности схемы отбеливания [8, 9].

Традиционно ECF-отбеливание целлюлозы включает кислородно-щелочную делигнификацию (КЩО), использование которой (вместо хлорно-щелочной) в некоторой степени снижает отрицательное воздействие на окружающую среду в результате исключения из отбеливания молекулярного хлора и устранения из отработанных щелоков токсичных соединений хлора и хлорлигнина. Однако при КЩО отмечается появление токсичных веществ в газовых выбросах [10].

Экологически более безопасной представляется делигнификация пероксидом водорода.

В современных схемах отбеливания целлюлозы пероксид водорода часто используется как белящий реагент. Однако известно, что пероксид водорода может быть использован в отбеливании целлюлозы в качестве делигнифицирующего реагента как в щелочной, так и в кислой среде [11, 12], т.е. можно считать, что возможна отбеливание целлюлозы по полной схеме с использованием одного окислительного реагента – пероксида водорода.

В исследованиях по отбеливанию целлюлозы на кафедре «Технология целлюлозно-бумажного производства» (ТЦБП) Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ) для более глубокой делигнификации разработана схема с использованием на первой ступени процесса обработки целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде с обязательной последующей щелочной обработкой (Пк-Щ) [12, 13]. Процесс катализируемый, но значительно проще, чем КЩО, так как проводится при атмосферном давлении. Поэтому делигнифицирующая часть схемы отбеливания целлюлозы для ХП в данной работе принята Пк-Щ.

При получении сульфитной целлюлозы для ХП в схему отбеливания после делигнифицирующих ступеней включается горячее щелочное облагораживание, которое переводит в раствор гемицеллюлозы, низкомолекулярные фракции (продукты распада) целлюлозы, остаточный лигнин, смолы, что приводит к повышению содержания в целлюлозе альфа-целлюлозы и, соответственно, связано с большими химическими потерями волокна – до 25% [14].

Экспериментальная часть

Задача работы – разработка экологичной TCF-технологии получения сульфитной древесной растворимой целлюлозы (вискозной и для нитрования) с целью решения вопросов импортозамещения в производстве этих продуктов по сырью (древесина вместо хлопка) и по целлюлозе для ХП – оба вида целлюлозы в настоящее время импортный продукт; для делигнификации и отбеливания целлюлозы принят один окислительный реагент – пероксид водорода.

Небеленую целлюлозу для исследований и варочную кислоту получали в лабораторных условиях: варки – в автоклавах вместимостью 2 л с электрообогревом из производственной щепы древесины ели; варочную кислоту – поглощением газа SO_2 раствором NaOH . Состав варочной кислоты: массовая доля всего SO_2 8.2–8.4%, связанного SO_2 (основания) 0.81–0.85%.

Условия варки: температура – 140 °С, гидромодуль – 5.2–5.6, общая продолжительность варки – 360 мин. Режим варки целлюлозы для исследования отбеливания и облагораживания целлюлозы для ХП разработан ранее на кафедре ТЦБП ПНИПУ [15].

Целлюлоза для исследований получалась смешением целлюлоз отдельных варок.

Технология отбелки и облагораживания основана на разработанных ранее на кафедре ТЦБП ЕСF- и TCF-технологиях отбелки целлюлозы для бумаги [12, 13].

После предварительных исследований по отбелке сульфитной мягкой целлюлозы с невысокой долей лигнина приняли TCF-схему отбелки и облагораживания целлюлозы для ХП: Пк-Щ-ГО-П₁-П₂-К. Структурная схема (рис.) приняла следующий окончательный вид (с включением различных вариантов доделки целлюлозы).

Все схемы отбелки завершаются ступенью «К» (кисловкой) – ступень традиционная, в число ступеней отбелки не входит.

Особенность разработанной TCF-технологии – использование всего одного окислительного отбеливающего реагента – пероксида водорода.

Необычен и вариант делигнификации целлюлозы (Пк-Щ) – пероксидом водорода в кислой среде с обязательной последующей щелочной обработкой [16].

В кислой среде действие пероксида водорода основано на образовании иона гидроксония HO^+ – сильного окислителя. Однако ступень Пк с целью ускорения процесса и повышения эффективности делигнификации является катализируемым [11, 17, 18]. В качестве катализатора нами применялся молибдат натрия (Na_2MoO_4), который интенсивно катализирует также процесс разложения пероксида водорода [11, 19]. Исходя из этого, на ступени Пк, кроме пероксида водорода и катализатора, для создания кислой среды ($\text{pH}=3.5-4.4$) применялась добавка в отбельный раствор серной кислоты, которая проявляет высокую каталитическую активность в отношении делигнификации и при этом стабилизирует пероксидный раствор, вследствие чего уменьшаются потери пероксида водорода на побочную реакцию разложения. Таким образом, проявляется эффект синергизма в каталитической системе «молибдат натрия – серная кислота» [11, 17].

Условия делигнификации также разработаны на кафедре ТЦБП ранее.

Условия горячего облагораживания целлюлозы – общепринятые.

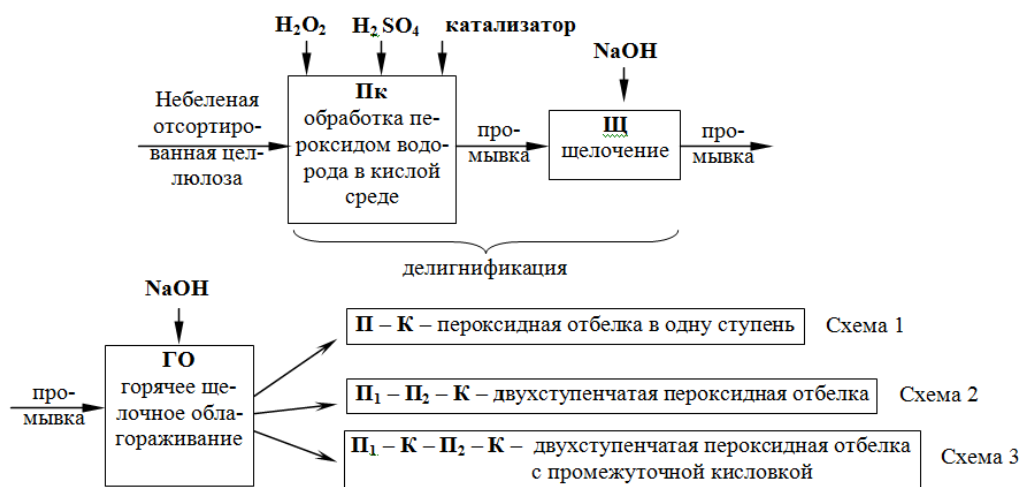
В работе использовали следующие стандартные методы анализа целлюлозы: определение степени провара (перманганатным методом) – ГОСТ 9109, массовой доли лигнина в целлюлозе – ГОСТ 11960, белизны – ГОСТ 30437-96, вязкости 1%-го медно-аммиачного раствора целлюлозы – ГОСТ 14363.2, массовой доли в целлюлозе: альфа-целлюлозы – ГОСТ 6840, смол и жиров – ГОСТ 6841.

Обсуждение результатов

Для исследований отбелки и облагораживания использована сульфитная целлюлоза лабораторных варок после сортирования и отделения небольшого количества мелкого волокна.

Результаты варок целлюлозы для ХП и характеристики полученных образцов целлюлозы приведены в таблице 1.

Получены образцы целлюлозы весьма глубокой степени провара (40–44 п.е.), как это принято при получении целлюлозы для ХП.



Структурная схема отбелки и облагораживания сульфитной еловой целлюлозы для химической переработки

Величины выхода целлюлозы свидетельствуют о весьма мягких условиях варки, т.е. без значительной гидролитической деструкции целлюлозы. Подтверждается это и величинами вязкости полученных образцов целлюлозы.

Массовая доля смол и жиров обычная для хвойной сульфитной целлюлозы.

В целом по степени провара и другим показателям образцы целлюлозы оказались пригодными для исследований отбели и облагораживания с целью получения целлюлозы для ХП.

Следующий этап работы – получение делигнифицированной и облагороженной целлюлозы для исследований условий конечных ступеней отбели целлюлозы с получением показателей качества, удовлетворяющих нормам для вискозной целлюлозы.

Проведены исследования по схеме отбели и облагораживания, по расходам химикатов и условиям обработки целлюлозы применительно к мягкой сульфитной целлюлозе (степень провара 40–45 п.ед.). Условия щелочения целлюлозы (после пероксидной обработки в кислой среде) и горячего щелочного облагораживания – традиционные.

В таблице 2 представлены результаты лабораторных делигнификаций и облагораживания партии образцов целлюлозы в процессе исследования условий делигнификации.

В результате исследований получены оптимальные условия обработки целлюлозы на ступени Пк. Расходы реагентов в процентах от абсолютно сухой целлюлозы: H_2O_2 – 3.0–3.5, H_2SO_4 – 0.30–0.35, катализатора – 0.2; pH отбелочной ванны – 3.24–3.5; температура процесса – 60 °С; продолжительность – 150 мин; концентрация массы – 10%.

Из результатов делигнификации целлюлозы по схеме (Пк-Щ) следует, что процесс протекает при весьма мягких условиях – потери целлюлозы составляют всего 1.5–2.3%, из которых ~1% приходится на лигнин; деструкция углеводов – минимальная; степень делигнификации ~55%. Это говорит о высокой селективности принятого пероксидного способа делигнификации целлюлозы.

Таблица 1. Результаты сульфитных варок целлюлозы для химической переработки

Результаты сульфитных варок и характеристики образцов целлюлозы	Значения показателей
Результаты варок	
Выход целлюлозы, % от древесины:	
– общий	47.5–48.0
– сучков и непровара	1.6–2.3
– сортированной целлюлозы (с учетом отделения мелкого волокна)	44.6–44.3
– отделено мелкого волокна	1.5–1.7
Показатели целлюлозы	
Степень провара, п.ед.	40–44
Массовая доля в целлюлозе, %:	
– смол и жиров	1.37–1.43
– лигнина	1.42–1.70
Вязкость 1.0%-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с	72–80

Таблица 2. Характеристика образцов делигнифицированной и облагороженной целлюлозы

Показатели целлюлозы	Образцы целлюлозы				Требования к целлюлозе для нитрования [20]
	небеленой	после ступени Пк-Щ	отбеленной по схеме Пк-Щ-ГО		
			А	Б	
Выход целлюлозы, %:					
– от небеленой целлюлозы		97.7–98.5	80.2–84.5	83.5	
– от древесины		43.7–44.0	35.8–37.8	37.4	
Степень делигнификации, %	–	54.1–56.3	73.2–83.0	82.1	
Белизна, %	73.8–74.0	73.9	
Вязкость медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с	72–80	39.0–50.8	44.9–59.6	50.8	30–55
Массовая доля в целлюлозе, %:					
– альфа-целлюлозы	80.3–85.0	81.7–86.5	90.7–96.7	94.8	не менее 93
– лигнина	1.42–1.70	0.62–0.78	0.27–0.49	0.28	не более 0.4
– смол и жиров	1.37–1.43	1.11–1.20	0.28–0.33	0.33	не более 0.4

Примечание. Показатели образцов целлюлозы, полученных: А – при различных условиях делигнификации по расходам реагентов и величинам pH; Б – при оптимальных условиях делигнификации.

В процессе горячего щелочного облагораживания потери целлюлозы составили 14.5% вследствие перехода в раствор гемицеллюлоз, низкомолекулярных фракций целлюлозы, смол и жиров, а в нашем случае существенно уменьшается и массовая доля лигнина в целлюлозе. Однако такие потери волокна свидетельствуют о довольно мягком воздействии щелочи на целлюлозу после нетрадиционной пероксидной делигнификации, так как обычно потери волокна выше и могут составлять 20–25%.

В таблице 2 приведены также результаты отбелки и облагораживания целлюлозы в случае делигнификации при оптимальных условиях и нормы требований к целлюлозе для нитрования, сравнение которых ясно показывает, что отбелка и облагораживание мягкой целлюлозы со степенью провара 40–45 п. ед. по разработанной технологии всего за 3 ступени обработки позволяет получить целлюлозу, удовлетворяющую требованиям на целлюлозу для нитрования по всем показателям качества. Белизна целлюлозы – 74%, но требования по этому показателю к целлюлозе для нитрования не предъявляются.

Таким образом, по схеме Пк-Щ-ГО получена древесная сульфитная растворимая целлюлоза с показателями качества, соответствующими нормам к целлюлозе для нитрования «Целлюлоза древесная ЦА марки К» [20].

Задача следующего этапа работы – исследования схемы и условий отбелки (добелки) вискозной целлюлозы пероксидом водорода. Поскольку получение вискозной целлюлозы по TCF-технологии без применения озона и кислорода отбелкой с одним окислительным реагентом – пероксидом водорода – задача весьма сложная, установить, во-первых, вообще возможность получения вискозной целлюлозы отбелкой только пероксидом водорода, и во-вторых, если возможно, то отбелкой в сколько ступеней – в одну или две ступени, т.е. по какому из ожидаемых вариантов, приведенных на рисунке.

Для исследований приняты два варианта схем добелки (отбелки) пероксидом водорода: П-К; П₁-П₂-К.

В результате предварительных исследований традиционные условия отбелки пероксидом водорода (расходы пероксида водорода и других компонентов отбельного раствора, условия температуры и pH) были изменены в соответствии с тем, что отбелке подвергалась целлюлоза после горячего щелочного облагораживания, и в зависимости от числа ступеней отбелки.

Результаты отбелок целлюлозы приведены в таблице 3. Результаты отбелки целлюлозы по схемам 1 и 2 показали недостаточную белизну беленой целлюлозы по схеме 1 (норма для древесной вискозной целлюлозы ≥90%). По схеме 2 отбелка проводилась в две ступени в традиционной щелочной среде, однако в процессе отбелки на второй ступени пероксид водорода расходовался очень плохо (остаточного пероксида водорода 80%), а белизна целлюлозы была на нижнем пределе требований.

Возникла необходимость проводить между ступенями отбелки пероксидом водорода кислотную обработку, т.е. в схеме использовано чередование щелочных и кислых ступеней обработки – прием, часто используемый в отбелке целлюлозы с целью повышения эффективности процесса отбелки (схема 3). В этом случае пероксид водорода на второй ступени отбелки расходовался легко и результаты отбелки оказались положительными.

Величины выхода беленой целлюлозы по всем схемам практически одинаковые и свидетельствуют о мягких условиях отбелки и облагораживания без заметной деструкции целлюлозы.

Белизна целлюлозы, отбеленной по схеме 3, соответствует требованиям для вискозной целлюлозы.

Таблица 3. Результаты отбелок пероксидом водорода делигнифицированной и облагороженной древесной сульфитной целлюлозы

Показатели	Схемы отбелки (добелки) целлюлозы после стадий делигнификации и облагораживания (Пк-Щ-ГО-)			Нормы ГОСТ 5982-84 «Целлюлоза сульфитная вискозная»
	-П-К (схема 1)	-П ₁ -П ₂ -К (схема 2)	-П ₁ -К ₁ -П ₂ -К ₂ (схема 3)	
Выход беленой целлюлозы, % от небеленой	79.6	79.6	79.7	–
Расход пероксида водорода, % от абсолютно сухого волокна	2.0	2.0 + 0.8	2.0 + 0.6	–
Белизна целлюлозы, %	88.8	90.6	91.6	≥90
Вязкость 1% медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с	25.2	23.7	22.6	24.0±2.5
Массовая доля в целлюлозе, %:				
– остаточного лигнина	0.083	0.050	0.030	–
– альфа-целлюлозы	94.5	94.1	94.0	≥92
– смол и жиров	0.13	0.13	0.13	≤0.30

В таблице 3 приведены показатели массовой доли лигнина в готовой целлюлозе. При получении вискозной целлюлозы лигнин должен быть удален возможно полнее. По данным таблицы 3, удаление лигнина в процессе отбелки и облагораживания достаточно полное – остаточное содержание лигнина в готовой целлюлозе может быть охарактеризовано как «следы».

Из данных таблицы 3 следует, что отбелкой облагороженной целлюлозы только пероксидом водорода получена целлюлоза, по всем показателям качества соответствующая требованиям ГОСТ 5982-84 на вискозную целлюлозу I сорта. Облагораживанием целлюлозы после необычной пероксидной делигнификации получены высокие величины содержания в целлюлозе альфа-целлюлозы и весьма низкие доли в целлюлозе смол и жиров. Благоприятные сочетания условий получения (варки), последующей делигнификации, отбелки и облагораживания позволили получить целевые показатели вязкости целлюлозы, которые обычно требуют специального регулирования (традиционно включением в схему отбелки целлюлозы гипохлоритной ступени).

Таким образом, в результате исследований кафедрой ТЦБП разработаны весьма благоприятные условия варки, отбелки и облагораживания сульфитной еловой целлюлозы, удачные сочетания которых на всех этапах получения растворимой целлюлозы привели к получению на этапе первых ступеней обработки (делигнификации и облагораживания) целлюлозы для нитрования, а на дальнейших ступенях отбелки (добелки) – вискозной целлюлозы. Главная особенность разработанной технологии – TCF-технология с использованием только одного экологически безопасного окислительного отбеливающего реагента – пероксида водорода в необычных условиях (в кислой среде) и в традиционной щелочной среде.

Результаты исследований и предлагаемые две экологичные TCF-схемы отбелки и облагораживания целлюлозы для нитрования и вискозной целлюлозы позволяют решить вопрос двойного импортозамещения – по сырью (древесина вместо хлопка) и по целлюлозе для химической переработки, причем по двум видам целлюлозы – вискозной и для нитрования.

Выводы

1. Разработана TCF-технология получения древесной сульфитной растворимой целлюлозы для нитрования с использованием одного окислительного отбеливающего реагента – пероксида водорода. Делигнификация и облагораживание мягкой целлюлозы со степенью провара 40–45 п. ед. всего за три ступени обработки Пк-Щ-ГО-К (ступень К – кисловка в конце схемы не является ступенью отбелки) позволяет получать целлюлозу, удовлетворяющую требованиям к целлюлозе для нитрования по всем показателям качества.

2. Исследования по дополнению схемы отбелки делигнифицированной и облагороженной целлюлозы с целью получения растворимой (вискозной) целлюлозы привели к двухступенчатой добелке пероксидом водорода, и полная схема отбелки и облагораживания составила Пк-Щ-ГО-П₁-К-П₂-К.

3. Разработанные благоприятные условия варки, делигнификации, облагораживания и отбелки еловой сульфитной целлюлозы на всех этапах обработки позволили получить растворимую целлюлозу с показателями качества, соответствующими требованиям ГОСТ 59823 на вискозную целлюлозу I сорта.

4. По TCF-технологии получены древесные сульфитные растворимые целлюлозы вискозная и для нитрования с использованием всего одного окислительного отбеливающего реагента – пероксида водорода.

5. Применение результатов работы на практике в промышленных условиях позволит решить проблему импортозамещения в производстве целлюлозы для химической переработки по сырью (замена хлопка древесиной) и по целлюлозам вискозной и для нитрования.

Список литературы

1. Косая Г.С. Производство сульфатной вискозной целлюлозы. М., 1966. 181 с.
2. Новожилов Е.В., Новожилов Е.В., Пошина Д.Н. Биотехнологии в производстве целлюлозы для химической переработки // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 15–32.
3. Якушева А.А. Нитраты целлюлозы: современное состояние за рубежом // Сборник материалов VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности». Бийск, 2013. С. 139–141.
4. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3-х т. Т. III. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды. Ч. 3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. СПб., 2012. 294 с.

5. Шумный В.К., Колчанов Н.А., Сакович Г.В., Пармон В.Н., Вепрев С.Г., Нечипоренко Н.Н., Горячковская Т.Н., Брянская А.В., Будаева В.В., Железнов А.В., Железнова Н.Б., Золотухин В.Н., Митрофанов Р.Ю., Розанов А.С., Сорокина К.Н., Слынько Н.М., Яковлев В.А., Пельтек С.Е. Поиск возобновляемых источников целлюлозы для многоцелевого использования // Информационный вестник ВОГиС. 2010. Т. 14. №3. С. 569–577.
6. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Т. 3. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы: учебное пособие для вузов. М., 1994. 592 с.
7. Аким Г.Л. Бесхлорная отбелка целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2001. №5-6. С. 24–28.
8. Сергеев А.Д., Атьман О.П., Сергеева И.В. Технико-экономическое и экологическое обоснование выбора оптимальных технологий ЕСФ отбелки хвойной и лиственной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2008. №2. С. 58–62.
9. Шпаков Ф.В., Неволин В.Ф. Основные направления совершенствования технологии производства беленых полуфабрикатов в России на пороге XXI века // Научно-техническая конференция PAF-FOR 98. СПб, 1998. С. 74–79.
10. Федорова Э.И., Кузванова А.В. Проблемы отбелки сульфатной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. №5. С. 52–54.
11. Полотов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. Технология целлюлозы. Экологически чистое производство: учеб. пособие. Красноярск, 2012. 294 с.
12. Хакимова Ф.Х., Синяев К.А. Отбелка сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и хлоритом натрия // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 57–62.
13. Хакимова Ф.Х., Нагимов Д.Р., Хакимов Р.Р., Носкова О.А. Новые решения в технологии бесхлорной отбелки целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, вып. 10. С. 1565–1570.
14. Пен Р.З. Технология целлюлозы. Т. 2. Сульфитные способы получения, очистка, отбелка, сушка целлюлозы: учебное пособие для вузов. Красноярск, 2002. 358 с.
15. Хакимова Ф.Х., Носкова О.А., Котельников С.А., Синяев К.А. Получение природного полимерного материала для использования в энергонасыщенных композициях // Вестник Пермского национального политехнического университета. Аэрокосмическая техника. 2019. №1(56). С. 72–82.
16. Хакимова Ф.Х., Синяев К.А. Бесхлорная отбелка сульфатной лиственной целлюлозы пероксидом водорода // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 287–294.
17. Пен Р.З., Пен В.Р. Теоретические основы делигнификации. Красноярск, 2007. 348 с.
18. Демин В.А. Активация и окисление лигнина в процессах отбелки сульфатной целлюлозы. 1. Механизм активации и окисления пероксидом водорода // Химия древесины. 1994. №3. С. 29–37.
19. Парен А., Якара Й. Использование пероксомолибдата при ЕСФ-отбелке сульфатной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1999. №1-2. С. 20–23.
20. Жегров Ф.Х., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллиститных порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Т. 2. Технология: монография. М., 2011. 551 с.

Поступила в редакцию 19 января 2022 г.

Принята к публикации 3 февраля 2022 г.

Для цитирования: Хакимова Ф.Х., Шитикова Ю.В., Носкова О.А., Синяев К.А. Разработка технологии бесхлорной отбелки сульфитной целлюлозы для химической переработки // Химия растительного сырья. 2022. №3. С. 283–290. DOI: 10.14258/jcrpm.20220310900.

Khakimova F.Kh.^{1}, Shitikova Yu.V.², Noskova O.A.¹, Sinyayev K.A.¹* DEVELOPMENT TECHNOLOGY OF SULFITE PULP TCF BLEACHING FOR CHEMICAL PROCESSING

¹ Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky Prospect, 29, Perm, 614990 (Russia),

e-mail: oa-noskova@mail.ru

² Promyshlennaya Tselulosa, Ltd., ul. Sibirskaya, 32, Perm, 614016 (Russia)

An environmentally friendly chlorine-free technology for producing wood sulfite soluble pulp using only one oxidizing bleaching agent – hydrogen peroxide has been developed: unconventional catalyzed peroxide delignification and hydrogen peroxide bleaching. The conditions of cooking, delignification, extraction and bleaching of spruce sulfite pulp obtained as a result of studies, as well as successful combinations of conditions of all stages made it possible to obtain two types of soluble pulp by one technology: soluble pulp for nitration (for gunpowder) was obtained under a short scheme including a delignification step and hot alkaline extraction; by continuing this scheme with hydrogen peroxide bleaching in two steps, viscose pulp was obtained. The use of this technology will make it possible to implement a double import substitution – in raw materials (wood instead of cotton) and in finished products (pulp for chemical processing - for nitration and viscose pulp, which are currently imported).

Keywords: wood, pulp for nitration, viscose pulp, TCF-technology, hydrogen peroxide, quality indicators, import substitution, GOST standards.

References

1. Kosaya G.S. *Proizvodstvo sul'fatnoy viskoznoy tsellyulozy*. [Production of sulfate viscose pulp]. Moscow, 1966, 181 p. (in Russ.).
2. Novozhilov Ye.V., Novozhilov Ye.V., Poshina D.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2011, no. 3, pp. 15–32. (in Russ.).
3. Yakusheva A.A. *Sbornik materialov VI Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh s mezhdunarodnym uchastiyem «Tekhnologii i oborudovaniye khimicheskoy, biotekhnologicheskoy i pishchevoy promyshlennosti»*. [Collection of materials of the VI All-Russian scientific-practical conference of students, graduate students and young scientists with international participation "Technologies and equipment of the chemical, biotechnological and food industry"]. Biysk, 2013, pp. 139–141. (in Russ.).
4. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Spravochnyye materialy. V 3-kh t. T. III. Avtomatizatsiya, standartizatsiya, ekonomika i okhrana okruzhayushchey sredy. Ch. 3. Nailuchshiy dostupnyye tekhnologii v tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti*. [Technology of pulp and paper production. Reference materials. In 3 volumes. Vol. III. Automation, standardization, economics and environmental protection. Part 3. Best available technologies in the pulp and paper industry]. St. Petersburg, 2012, 294 p. (in Russ.).
5. Shumnyy V.K., Kolchanov N.A., Sakovich G.V., Parmon V.N., Veprev S.G., Nechiporenko N.N., Goryachkovskaya T.N., Bryanskaya A.V., Budayeva V.V., Zheleznov A.V., Zheleznova N.B., Zolotukhin V.N., Mitrofanov R.Yu., Rozanov A.S., Sorokina K.N., Slyn'ko N.M., Yakovlev V.A., Pel'tek S.Ye. *Informatsionnyy vestnik VOGiS*, 2010, vol. 14, no. 3, pp. 569–577. (in Russ.).
6. Nepenin N.N., Nepenin Yu.N. *Tekhnologiya tsellyulozy. T. 3. Ochistka, sushka i otbelka tsellyulozy. Prochiye sposoby polucheniya tsellyulozy: Uchebnoye posobiye dlya vuzov*. [Pulp Technology. Vol. 3. Cleaning, drying and bleaching of pulp. Other methods of obtaining cellulose: Textbook for universities]. Moscow, 1994, 592 p. (in Russ.).
7. Akim G.L. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2001, no. 5-6, pp. 24–28. (in Russ.).
8. Sergeev A.D., At'man O.P., Sergeeva I.V. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2008, no. 2, pp. 58–62. (in Russ.).
9. Shpakov F.V., Nevolin V.F. *Nauchno-tehnicheskaya konferentsiya RAR-FOR 98*. [Scientific and technical conference PAP-FOR 98]. St. Petersburg, 1998, pp. 74–79. (in Russ.).
10. Fedorova E.I., Kuzivanova A.V. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2007, no. 5, pp. 52–54. (in Russ.).
11. Polyutov A.A., Pen R.Z., Byvshev A.V. *Tekhnologiya tsellyulozy. Ekologicheskii chistoye proizvodstvo: ucheb. po-sobiye*. [Cellulose technology. Environmentally friendly production: textbook. allowance]. Krasnoyarsk, 2012, 294 p. (in Russ.).
12. Khakimova F.Kh., Sinyayev K.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 2, pp. 57–62. (in Russ.).
13. Khakimova F.Kh., Nagimov D.R., Khakimov R.R., Noskova O.A. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2013, vol. 86, no. 10, pp. 1565–1570. (in Russ.).
14. Pen R.Z. *Tekhnologiya tsellyulozy. T. 2. Sul'fitnyye sposoby polucheniya, ochistka, otbelka, sushka tsellyulozy: uchebnoye posobiye dlya vuzov*. [Cellulose technology. Vol. 2. Sulfite methods for obtaining, cleaning, bleaching, drying of cellulose: a textbook for universities]. Krasnoyarsk, 2002, 358 p. (in Russ.).
15. Khakimova F.Kh., Noskova O.A., Kotelnikov S.A., Sinyayev K.A. *Vestnik Permskogo natsional'nogo politekhnicheskogo universiteta. Aerokosmicheskaya tekhnika*, 2019, no. 1(56), pp. 72–82. (in Russ.).
16. Khakimova F.Kh., Sinyayev K.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 287–294. (in Russ.).
17. Pen R.Z., Pen V.R. *Teoreticheskiye osnovy delignifikatsii*. [Theoretical foundations of delignification]. Krasnoyarsk, 2007, 348 p. (in Russ.).
18. Demin V.A. *Khimiya drevesiny*, 1994, no. 3, pp. 29–37. (in Russ.).
19. Paren A., Yaakara Y. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 1999, no. 1-2, pp. 20–23. (in Russ.).
20. Zhegrov F.Kh., Milekhin Yu.M., Berkovskaya Ye.V. *Khimiya i tekhnologiya ballistitnykh porokhov, tverdykh raketnykh i spetsial'nykh topliv. T. 2. Tekhnologiya: Monografiya*. [Chemistry and technology of ballistic powders, solid rocket and special propellants. Vol. 2. Technology: Monograph]. Moscow, 2011, 551 p. (in Russ.).

Received January 19, 2022

Accepted February 3, 2022

For citing: Khakimova F.Kh., Shitikova Yu.V., Noskova O.A., Sinyayev K.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 3, pp. 283–290. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpm.20220310900.

* Corresponding author.