

УДК 676.164.3.023.1

БЕСХЛОРНАЯ ОТБЕЛКА СУЛЬФАТНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© *Ф.Х. Хакимова**, *К.А. Синяев*

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Комсомольский пр., 29, Пермь, 614000 (Россия), e-mail: tcbp@pstu.ru*

Работа посвящена исследованию возможности и целесообразности экологически безопасной отбелики сульфатной лиственной целлюлозы по TCF-технологии без применения в качестве делигнифицирующего реагента традиционных кислорода и озона.

Разработана технология отбелики сульфатной лиственной целлюлозы по TCF-технологии с применением только одного окисляющего реагента – пероксида водорода. Предлагается делигнификацию целлюлозы проводить пероксидом водорода в кислой среде, дополнительную делигнификацию и отбелку – пероксидом водорода в щелочной среде.

Мягкое окислительное действие применяемого на всех ступенях отбелики пероксида водорода обеспечивает наряду с экологичностью схемы селективность процесса. Показатели механической прочности целлюлозы изменяются в ходе отбелики в соответствии с изменением степени делигнификации и весьма умеренно, а общие потери волокна составляют всего 6.1%.

Производство лиственной сульфатной целлюлозы, как и сульфитной, связано со смоляными затруднениями, вызываемыми при незначительной доле экстрактивных веществ «вредной» смолой. Отбелка по предложенной схеме обеспечивает высокую степень обессмоливания целлюлозы по общей и «вредной» смоле, что способствует устранению смоляных затруднений, т.е. решению весьма важной проблемы сульфатного производства лиственной целлюлозы.

Ключевые слова: сульфатная лиственная целлюлоза, отбелка, пероксид водорода, TCF-технология, выход целлюлозы, прочностные свойства, обессмоливание.

Введение

В последние годы во всем мире существенно изменились требования к технологиям отбелики целлюлозы и их оценке. Ужесточение требований к качеству стоков отбелики промышленных предприятий поставило вопрос о необходимости отказа от технологии с использованием молекулярного хлора и соединений хлора. Это стимулировало поиски альтернативных путей делигнификации и отбелики целлюлозы, более безвредных для окружающей среды [1].

Внедрение экономичных и экологически более безопасных способов отбелики целлюлозы является в современных условиях одним из важнейших требований к разрабатываемым схемам и технологиям отбелики сульфитной и сульфатной целлюлозы [1–3].

К настоящему времени этим требованиям в известной мере удовлетворяет получение беленой целлюлозы по ECF (Elemental Chlorine Free) и TCF (Total Chlorine Free)-технологиям [4, 5].

Целесообразность использования того или иного варианта оценивается, соответственно, в первую очередь с точки зрения экономичности и экологической безопасности схемы отбелики [5, 6]. Отбелка без использования любых хлорсодержащих реагентов (TCF) – наиболее дорогостоящая. Есть сведения о том, что себестоимость целлюлозы, полученной по технологии TCF, на 30–50 долларов выше по сравнению с технологией ECF с использованием диоксида хлора [7]. Однако сопоставление капитальных затрат показывает,

Хакимова Фирдавес Харисовна – профессор кафедры технологии полимерных материалов и порохов, доктор технических наук, e-mail: oa-noskova@mail.ru
Синяев Константин Андреевич – доцент кафедры химических технологий, кандидат технических наук, e-mail: sinyayev83@mail.ru

что при строительстве нового целлюлозного завода отбелка TCF оказывается более экономичной. При модернизации и расширении действующего завода переход к схемам отбелики ECF требует в 1.5–2 раза меньше инвестиций, чем переход на полностью бесхлорную отбелку [8].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Традиционная ЕСF-отбелка целлюлозы включает в себя последовательные стадии кислородно-щелочной делигнификации (КЩО), обработки диоксидом хлора (Д), щелочью (Щ) и пероксидом водорода (П) или диоксидом хлора. Использование кислородно-щелочной делигнификации (вместо хлорно-щелочной) в некоторой степени снижает отрицательное воздействие на окружающую среду в результате исключения из отбелки молекулярного хлора и устранения из отработанных щелоков токсичных соединений хлора и хлорлигнина. Однако при КЩО отмечается появление токсичных веществ в газовых выбросах [9].

Экологически более безопасной представляется делигнификация пероксидом водорода.

В современных схемах отбелки целлюлозы пероксид водорода используется как белящий реагент, на заключительных стадиях отбелки вместо гипохлорита и диоксида хлора или в качестве добавки на стадиях КЩО и окислительного щелочения. Однако известно, что пероксид водорода может быть использован в отбелке целлюлозы и как делигнифицирующий реагент как в щелочной, так и в кислой среде [10–12], т.е. пероксид водорода является эффективным и делигнифицирующим, и отбеливающим реагентом. Таким образом, можно считать, что возможна отбелка целлюлозы по полной схеме с использованием одного окислительного реагента – пероксида водорода.

Авторами разработана схема отбелки сульфитной целлюлозы по TCF-технологии ЩП – Пд – Кук – П – К (схема 1, где Пд – делигнификация целлюлозы пероксидом водорода в щелочной среде, Кук – обработка целлюлозы уксусной кислотой) с использованием на стадиях делигнификации и отбелки целлюлозы пероксидом водорода в щелочной среде [13]. Однако этот способ делигнификации эффективен при отбелке только сульфитной целлюлозы.

В разработанной далее ЕСF-схеме отбелки показана делигнификация целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде с последующей обработкой щелочью (Пк–Щ) при отбелке сульфатной хвойной целлюлозы с получением весьма положительных результатов [14, 15]. В полной схеме отбелки – Пк – Щ – Хт₁ – ЩП – Хт₂ – К (схема 2) по сравнению с традиционной (КЩО – Д – Щ – Д – К) диоксид хлора заменен хлоритом натрия, отбеливающим агентом которого также является диоксид хлора.

В данной работе исследована отбелка сульфатной лиственной целлюлозы. Поскольку лиственная целлюлоза отбеливается легче, чем хвойная, мы попытались получить схему отбелки лиственной сульфатной целлюлозы по TCF-технологии на основе пероксида водорода. В основе схемы отбелки использована TCF-отбелка сульфитной целлюлозы только пероксидом водорода (схема 1). В работе [13] было показано, что пероксид водорода в щелочной среде обладает ограниченной делигнифицирующей способностью, исходя из чего в исследовании принят более эффективный вариант пероксидной делигнификации целлюлозы – в кислой среде с последующей щелочной обработкой, т.е. как при отбелке хвойной сульфатной целлюлозы по ЕСF-технологии [14].

В результате исследований получена следующая TCF-схема отбелки сульфатной лиственной целлюлозы – Пк – ЩП – Пд – Кук – П – К. Основное преимущество схемы по сравнению с применяемыми в настоящее время технологиями в том, что используемые реагенты не представляют опасности для окружающей среды.

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, 16, 17]. В качестве катализатора нами применялся молибдат натрия (Na_2MoO_4), который интенсивно катализирует также процесс разложения пероксида водорода [11, 16]. Исходя из этого, на ступени Пк, кроме пероксида водорода и катализатора, для создания кислой среды ($\text{pH}=3.5\text{--}4.4$) 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, 16].

Щелочная обработка – обязательная ступень отбелки целлюлозы после Пк в процессе делигнификации. Щелочная экстракция эффективно удаляет окисленный лигнин, позволяя значительно сократить расходы пероксида водорода на стадии делигнификации и на дальнейшую отбелку. Для повышения эффекта щелочения процесс проводился с добавлением пероксида водорода (окислительное щелочение).

В работах [13, 14] авторами показано, что совместное воздействие указанных реагентов на небеленую целлюлозу повышает эффективность процессов делигнификации и их селективность, что, соответственно, приводит к сохранению показателей механической прочности при довольно высоком выходе беленой целлюлозы.

Ступени Пд и П предлагаемой схемы отбелки TCF – это делигнификация в щелочной среде (Пд) и традиционная отбелка пероксидом водорода (П) [13].

Важное преимущество рассматриваемой схемы – пероксид водорода, активированный молибдатом, сравнительно недорогой метод делигнификации, который может быть внедрен на существующих отбельных установках без значительных капитальных затрат [12].

Экспериментальная часть

Для исследований использована листовая сульфатная целлюлоза производства АО «Монди СЛПК».

Исходя из вышеизложенного, для отбелки сульфатной лиственной целлюлозы была принята схема Пк – ЩП – Пд – Кук – П – К.

Назначения различных ступеней обработки целлюлозы: (Пк – Щ) – делигнификация; Пд – продолжение делигнификации и I-я ступень отбелки; П – 2-я ступень отбелки; Кук и К – нейтрализация щелочи предыдущих ступеней Пд и П, проводимых в щелочной среде, в том числе Кук – обработка целлюлозы уксусной кислотой (принята по результатам предыдущих исследований как более эффективная), К – традиционная обработка сернистой кислотой.

Для повышения эффективности отбелки целлюлозы проведена оптимизация условий обработки целлюлозы на всех ступенях отбелки. В данной работе оптимизированы условия обработки целлюлозы пероксидом водорода на ступени делигнификации (Пк–Щ) с применением математического планирования эксперимента. Поставлен план эксперимента по плану Бокса (при $m=3$); изучалось влияние на свойства целлюлозы: расхода отбеливающего реагента (H_2O_2), температуры и продолжительности процесса.

В качестве выходных параметров выбраны: выход и степень провара целлюлозы – показатели, достаточно полно характеризующие процесс делигнификации.

Для анализа полученных результатов, а также для расчета оптимальных режимов обработки целлюлозы использовался программный пакет статистического анализа данных Statgraphics Plus Version 5.0 [18].

В работе использовали следующие стандартные методы анализа целлюлозы: определение степени провара (перманганатным методом) – ГОСТ 9109, массовой доли лигнина в целлюлозе – ГОСТ 11960, белизны – ГОСТ 7690.

Показатели механической прочности отливок целлюлозы определяли после размола в мельнице ЦРА до степени помола 60 °ШР. Степень помола массы определяли на аппарате СР-2 [19]. Образцы бумаги с массой 75 г/м² получали на листоотливном аппарате ЛА-2 с вакуум-сушильной камерой.

Подготовку образцов к испытаниям (кондиционирование) проводили согласно ГОСТ 13523. Показатели механической прочности целлюлозы определены на вертикальной разрывной машине TS модели F81838 по международному стандарту JSO 1924-3.

Массовая доля в целлюлозе экстрактивных веществ (смола и жиры) определяли по ГОСТ 6841, а «вредной» смолы – по методике источника [20].

Обсуждение результатов

Полная схема отбелки целлюлозы: Пк – ЩП – Пд – Кук – П – К. В такой схеме реализован принцип чередования кислых и щелочных ступеней, который позволяет создать так называемый «насосный» эффект и интенсифицировать процесс отбелки благодаря набуханию волокна в щелочной среде и контракции – в кислой [4].

Производственная сульфатная листовая целлюлоза для исследований получена из смешанного сырья – осины и березы. Отобрана целлюлоза из потока до сушки. Характеристика целлюлозы приведена в таблице 1.

В таблице 2 представлены план эксперимента и результаты его реализации.

Поскольку ступень делигнификации (Пк–Щ) включает как неотъемлемую стадию щелочную обработку, в таблице 2 приведены результаты обработки всех образцов целлюлозы по схеме (Пк–Щ) с обработкой щелочью при постоянных условиях.

Таблица 1. Характеристика образца исходной небеленой сульфатной лиственной целлюлозы

Показатели целлюлозы	Значения показателей
Степень провара, п.е.	73
Белизна, %	44,7
Массовая доля лигнина в целлюлозе, %	2,82
Показатели механической прочности:	
– разрывная длина, м	9610
– сопротивление продавливанию, кПа	410
– сопротивление излому, ч.д.п.	730

Расход катализатора молибдата натрия составил 0.5%, серной кислоты – 0.75% от абсолютно сухого волокна (по результатам предварительных исследований).

Программная обработка полученных данных позволила рассчитать коэффициенты уравнений регрессии по показателям: степень провара и выход целлюлозы, обработанной по схеме Пк – Щ. Произведена оценка значимости основных эффектов и парных эффектов взаимодействия, отражающих характер влияния переменных факторов на ход процесса. Наиболее наглядно значимость эффектов можно продемонстрировать с помощью карт Парето, представленных на рисунке 1.

Длина горизонтальных полос равна частному от деления величины эффектов на их стандартные ошибки. Вертикальная линия соответствует границе статистической значимости эффектов при уровне значимости 5%.

Все эффекты, пересекающие границу статистической значимости, принимаются как значимые.

Ниже представлен окончательный вид уравнений регрессии, описывающих ход процесса при перексидно-щелочной делигнификации по отношению к каждому из выходных параметров:

для степени провара:

$$Y_1 = 38.875 - 7.55 \cdot X_1 - 2.9 \cdot X_2 - 3.25 \cdot X_3 + 4.375 \cdot X_1^2$$

Для выхода:

$$Y_2 = 96.7375 - 0.72 \cdot x_1 - 0.52 \cdot x_2 - 0.3 \cdot x_3 + 0.3625 \cdot x_1^2 - 0.025 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0.2625 \cdot x_2^2 - 0.05 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0.3375 \cdot x_3^2.$$

Рассчитаны также соответствующие коэффициенты детерминации (R^2). Величина их соответственно: $R^2_1 = 93.8$, $R^2_2 = 99.9\%$.

Близость рассчитанных коэффициентов детерминации к 100% говорит о хороших прогностических свойствах полученных моделей процессов.

Таблица 2. План эксперимента для условий Пк и результаты его реализации

Точки эксперимента	Значения переменных факторов						Выходные параметры	
	в кодированном виде			в натуральном виде				
	x_1	x_2	x_3	X_1 (расход H_2O_2 , % от абс. сух. волокна)	X_2 (температура процесса, °C)	X_3 (продолжительность процесса, мин)	Степень провара целлюлозы, п.е. (y_1)	Выход целлюлозы, % (y_2)
1	1	1	1	5	80	130	30	95.4
2	-1	1	1	2	80	130	45	96.9
3	1	-1	1	5	50	130	34	96.6
4	-1	-1	1	2	50	130	51	98.0
5	1	1	-1	5	80	90	36	96.1
6	-1	1	-1	2	80	90	50	97.6
7	1	-1	-1	5	50	90	42	97.1
8	-1	-1	-1	2	50	90	58	98.5
9	1	0	0	5	65	110	32	96.4
10	-1	0	0	2	65	110	45	97.8
11	0	1	0	3,5	80	110	35	96.5
12	0	-1	0	3,5	50	110	40	97.5
13	0	0	1	3,5	65	130	34	96.1
14	0	0	-1	3,5	65	90	42	96.7

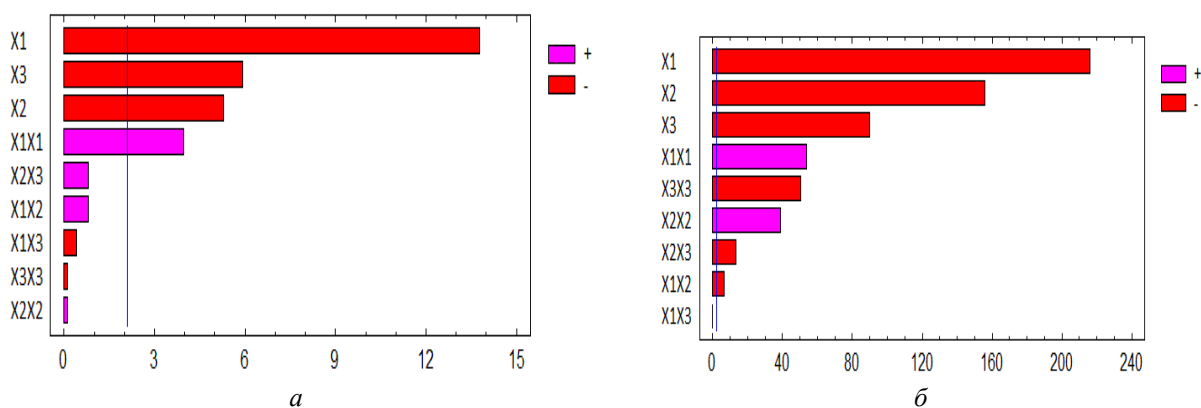


Рис. 1. Стандартизованные карты Парето для показателей: a – «степень провара», b – «выход»

На основе полученных математических моделей был произведен компьютерный расчет оптимального режима проведения ступени Пк (с последующей щелочной обработкой). Так как данная стадия процесса отбелки предполагает делигнификацию целлюлозы, то целью оптимизации было максимально возможное снижение степени провара целлюлозы с одновременным ограничением потерь волокна.

Условия оптимизации: степень провара $\rightarrow \min$; выход – не менее 96%.

В таблице 3 приведены оптимальные условия отбелки целлюлозы на ступени Пк, а также расчетные и экспериментальные результаты делигнификации по оптимальному режиму.

Результаты делигнификации целлюлозы по оптимальному режиму соответствуют расчетным.

Далее проведена отбелка сульфатной лиственной целлюлозы по TCF-технологии по полной схеме: Пк – ЩП – Пд – Кук – П – К. Ступень Пк проведена при разработанных в данной работе оптимальных условиях. Условия остальных ступеней ЩП, Пд, П приняты по результатам предыдущих исследований кафедры.

Результаты отбелки по полной схеме приведены в таблице 4.

Из данных таблицы 4 и рисунка 2 следует, что в наибольшей степени делигнификация протекает на ступени Пк – ЩП.

Показатели механической прочности целлюлозы изменяются в ходе отбелки в соответствии с изменением степени делигнификации и весьма умеренно, что тоже указывает на мягкое окислительное воздействие пероксида водорода на углеводную часть целлюлозы даже в кислой среде.

Одной из важных характеристик сульфатной лиственной целлюлозы, предназначенной для производства бумаги, является массовая доля «вредной» смолы, вызывающая смоляные затруднения в производственных условиях. Доля экстрактивных веществ в лиственной сульфатной целлюлозе невелика и в результате отбелки уменьшается на 70%. Поскольку отбелка целлюлозы проводится с использованием пероксида водорода и щелочи, массовая доля «вредной» смолы также уменьшается на 60% и в беленой целлюлозе остается всего 5.5 мг/100 г целлюлозы. При таких низких показателях смолистости беленой целлюлозы практически исключается проблема «смоляных» затруднений в производственных условиях. В таблице 5 приведены данные по обессмоливанию целлюлозы в процессе отбелки.

Таблица 3. Оптимальные условия отбелки целлюлозы на ступени Пк, расчетные и экспериментальные результаты делигнификации по оптимальному режиму

Факторы процесса отбелки	Значения факторов	
	расчетные	экспериментальные
Расход H ₂ O ₂ , % от абсолютно сухого волокна	3.7	3.7
Температура процесса, °С	74.3	74.0
Продолжительность обработки, мин	124.7	125.0
Выходные параметры	Величины выходных параметров	
	расчетные	экспериментальные
Выход, %	96.0	96.2
Степень провара, п.е.	34.0	33.8

Таблица 4. Сравнительная характеристика небеленой и отбеленных при оптимальных условиях образцов целлюлозы

Показатели целлюлозы	Величины показателей целлюлозы			
	исходной	после отбелки по схемам		
		Пк – ЩП	Пк – ЩП – Пд – Кук	Пк – ЩП – Пд – Кук – П – К
Степень провара, п.е.	73	30	20	18
Массовая доля лигнина, %	2.82	1.07	0.83	0.56
Степень делигнификации, %	–	62	71	78
Белизна, %	44.7	60.9	73.3	84.0
Выход беленой целлюлозы, % от небеленой	–	96.4	95.0	93.9
Показатели механической прочности (60 °ШР, 75 г/м ³):				
– разрывная длина, м	9610	9280	9060	8620
– максимальное усилие при растяжении, Н	106.0	102.5	101.4	94.7
– сопротивление разрыву при растяжении, Н/м	7070	6830	6760	6240
– поглощение энергии при растяжении, Дж/м ²	119.3	105.5	101.7	91.8
– удлинение при разрушении, %	2.43	2.19	2.19	2.08
– сопротивление продавливанию, кПа	445	361	353	323

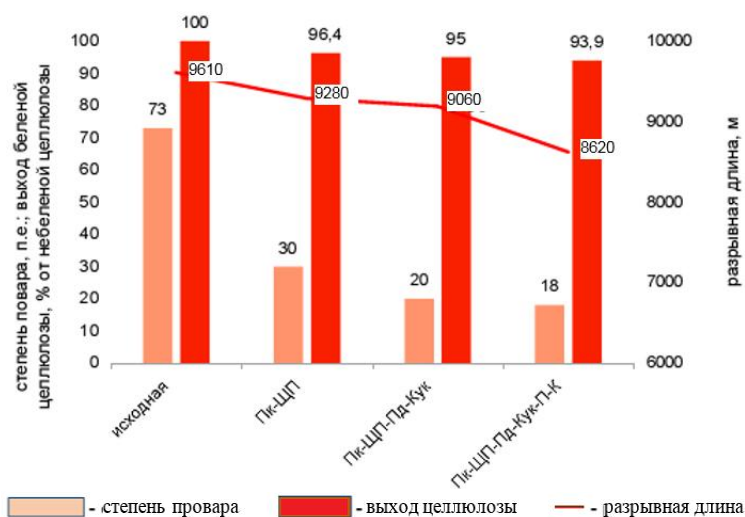


Рис. 2. Изменение степени делигнификации, выхода и разрывной длины сульфатной целлюлозы в процессе отбелки по полной схеме

Таблица 5. Обессмоливание целлюлозы в результате отбелки пероксидом водорода по TCF-технологии

Показатели целлюлозы	Величины показателей целлюлозы			
	исходной	после отбелки по схемам		
		Пк – ЩП	Пк – ЩП – Пд – Кук	Пк – ЩП – Пд – Кук – П – К
Массовая доля в целлюлозе экстрактивных веществ, %	0.56	0.37	0.21	0.16
Обессмоливание, %	–	34	64	72
Массовая доля в целлюлозе «вредной» смолы, мг/100 г целлюлозы	14.0	10.2	7.3	5.5
Снижение «вредной» смолистости, %	–	27	48	61

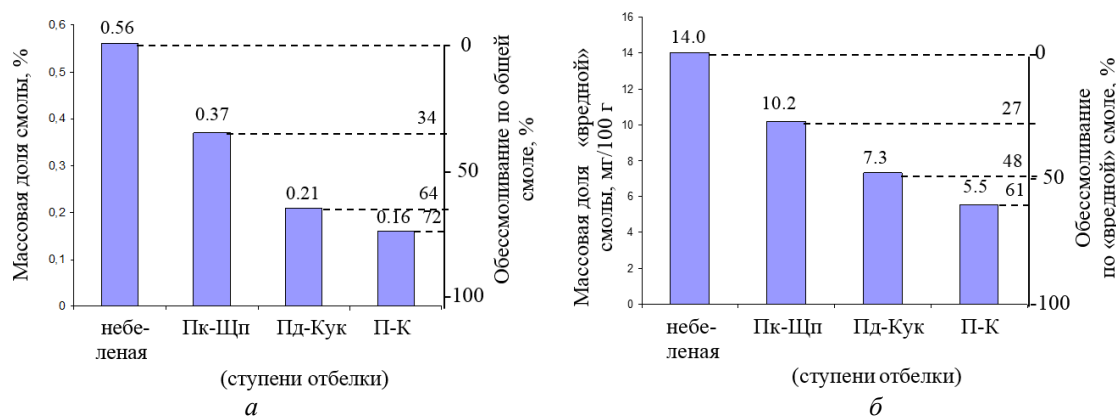


Рис. 3. Изменение в процессе отбелки целлюлозы: а – смолистости; б – массовой доли «вредной» смолы

При переработке лиственной древесины в сульфатцеллюлозном производстве, как и в производстве сульфитной целлюлозы, возникает проблема смоляных затруднений. Разработанная нами схема отбелки целлюлозы является весьма эффективной с точки зрения ее обессмоливания как по общей, так и по «вредной» смоле. Считается, что при таком низком содержании смолы в беленой целлюлозе «смоляные затруднения» в производстве отсутствуют, т.е. в данном случае решается весьма сложная проблема в производстве сульфатной лиственной целлюлозы – устраняются «смоляные затруднения».

Таким образом, отбелку сульфатной лиственной целлюлозы по TCF-технологии с применением только одного окисляющего реагента – пероксида водорода – следует считать возможной и целесообразной.

Выводы

1. Разработана бесхлорная схема отбелки сульфатной лиственной целлюлозы по TCF-технологии – Пк – ЩП – Пд – Кук – П – К.

2. Отбелку сульфатной лиственной целлюлозы по TCF-технологии с применением только одного окисляющего реагента – пероксида водорода – следует считать возможной и целесообразной.

3. Мягкое окислительное действие применяемого на всех ступенях отбелки пероксида водорода обеспечивает наряду с экологичностью схемы селективность процесса – сохранение механических показателей целлюлозы при нормальной делигнификации и низких потерях волокна.

4. Отбелка сульфатной лиственной целлюлозы по предложенной схеме обеспечивает высокую степень обессмоливания целлюлозы по общей и «вредной» смоле, что способствует устранению смоляных затруднений, т.е. решению весьма сложной проблемы сульфатного производства лиственной целлюлозы.

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. III. Ч. 3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. СПб., 2012. 294 с.
2. Боголицын К.Г. Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII, №6. С. 105–123.
3. Неволин В.Ф., Шпаков Ф.В., Зарудская О.Л., Звездина Л.К., Стебунов О.Б. Снижение образования хлорорганических соединений при переходе на отбелку ECF // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2000. №5-6. С. 18–19.
4. Аким Г.Л. Бесхлорная отбелка целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2001. №5-6. С. 24–28.
5. Шпаков Ф.В., Неволин В.Ф. Основные направления совершенствования технологии производства белых полуфабрикатов в России на пороге XXI века // Научно-техническая конференция PAP-FOR 98. СПб, 1998. С. 74–79.
6. Сергеев А.Д., Атьман О.П., Сергеева И.В. Техничко-экономическое и экологическое обоснование выбора оптимальных технологий ECF отбелки хвойной и лиственной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2008. №2. С. 58–62.
7. Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Королева Т.А., Севастьянова Ю.В., Казаков Я.В., Белоглазов В.И. Промывка и отбелка целлюлозы. Архангельск, 2013. 212 с.
8. Steffes F., Germgard U. ECF, TCF upgrade choices key on world market // Pulp & Paper. 1995. №6. Pp. 83–92.
9. Федорова Э.И., Кузванова А.В. Проблемы отбелки сульфатной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. №5. С. 52–54.
10. Гляд В.М., Политова Н.К., Пономарев Д.А. Качественные показатели целлюлозы и состав фильтратов при «мягкой» ECF отбелке // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 27–30.
11. Полкутов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. Технология целлюлозы. Экологически чистое производство: учеб. пособие. Красноярск, 2012. 294 с.
12. Парен А., Яакара Й. Использование пероксомолибдата при ECF-отбелке сульфатной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1999. №1-2. С. 20–23.
13. Хакимова Ф.Х., Нагимов Д.Р., Хакимов Р.Р. Новые решения в технологии бесхлорной отбелки целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, №10. С. 1565–1570.
14. Хакимова Ф.Х., Синяев К.А. Отбелка сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и хлоритом натрия // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 57–62. DOI: 10.14258/jcrpm.1302057.
15. Патент 2445415 (РФ). Способ отбелки сульфатной целлюлозы / Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, К.А. Синяев, О.А. Носкова. 2012.
16. Пен Р.З., Пен В.Р. Теоретические основы делигнификации. Красноярск, 2007. 348 с.
17. 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.
18. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgrahics. Красноярск, 2003. 246 с.
19. Дубовой В.К., Гурьев А.В., Казаков Я.В., Комаров В.И., Коновалова Г.Н., Смолин А.С., Хованский В.В. Лабораторный практикум по технологии бумаги и картона, 2006. 230 с.
20. Старостенко Н.П., Непенин Н.Н. Сравнительное изучение способов определения вредной смолистости целлюлозы и их характеристика // Сборник трудов ЛТА. Л., 1980. №80. С. 3–18.

Поступила в редакцию 9 ноября 2018 г.

После переработки 11 января 2019 г.

Принята к публикации 11 января 2018 г.

Для цитирования: Хакимова Ф.Х., Синяев К.А. Бесхлорная отбелка сульфатной лиственной целлюлозы пероксидом водорода // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 287–294. DOI: 10.14258/jcrpm.2019014591.

*Hakimova F.H.**, *Sinyayev K.A.* TOTAL CHLORINE-FREE BLEACHING OF SULFATE HARDWOOD PULP WITH HYDROGEN PEROXIDE

Perm national research polytechnic university, Komsomolsky prospekt, 29, Perm, 614000 (Russia), e-mail: tcbp@pstu.ru

The work is devoted to the study of the possibility and feasibility of environmentally safe bleaching of sulfate hardwood pulp by TCF-technology without the use of traditional oxygen and ozone as a delignifying reagent.

The TCF-technology of sulphate hardwood pulp bleaching (scheme Pa-EP-Pd-Aac-P-A) was developed with only one oxidizing reagent – hydrogen peroxide. It is proposed to carry out of pulp delignification with hydrogen peroxide in an acid medium conditions, additional delignification and bleaching – with hydrogen peroxide in an alkaline medium conditions.

Soft oxidizing effect of hydrogen peroxide used at all stages of bleaching provides selectivity of the process along with ecological compatibility of the scheme. The mechanical strength of pulp varies during bleaching in accordance with the change of the degree of delignification and is very moderate, and the total loss of pulp fibers is only 6.1%.

Production of hardwood sulfate pulp, as well as sulfite, is associated with difficulties caused by a "harmful" resin at a small proportion of extractives. The proposed scheme of bleaching provides a high degree of resin removal and contributes to the depitching, i.e. decision of very important problems in sulphate hardwood pulp production.

Keywords: *sulphate hardwood pulp, bleaching, hydrogen peroxide, TCF-technology, ecology, synergy, pulp yield, mechanical indicators, resin removal.*

References

1. *Tekhnologiya tselliulozno-bumazhnogo proizvodstva*. [The technology of pulp and paper production]. St.Petersburg, 2012, vol. III, part. 3, 294 p. (in Russ.).
2. Bogolicyn K.G. *Rossiyskij himicheskij zhurnal*. 2004, vol. XLVIII, no. 6, pp. 105-123. (in Russ.).
3. Nevolin V.F., Shpakov F.V., Zarudskaya O.L., Zvezdina L.K., Stebunov O.B. *Cellyuloza. Bumaga. Karton*, 2000, no. 5-6, pp. 18–19. (in Russ.).
4. Akim G.L. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2001, no. 5-6, pp. 24–28. (in Russ.).
5. Shpakov F. V., Nevolin V.F. *Nauchno-tehnicheskaya konferenciya RAR-FOR 98*, [Scientific and technical conference RAP-FOR 98]. St.Petersburg, 1998, pp. 74–79. (in Russ.).
6. Sergeev A.D., At'man O.P., Sergeeva I.V. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2008, no. 2, pp. 58–62. (in Russ.).
7. Milovidova L.A., Komarova G.V., Koroleva T.A., Sevast'yanova YU.V., Kazakov YA.V., Beloglazov V.I. *Promyvka i otbelka cellyulozy*. [Washing and bleaching pulp]. Arhangel'sk, 2013, 212 p.
8. Steffes F., Germgard U. *Pulp & Paper*, 1995, no. 6, pp. 83–92. (in Russ.).
9. Fedorova E.H.I., Kuzivanova A.V. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2007, no. 5, pp. 52–54. (in Russ.).
10. Glyad V.M., Politova N.K., Ponomarev D.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2009, № 4, pp. 27–30. (in Russ.).
11. Polyutov A.A., Pen R.Z., Byvshev A.V. *Tekhnologiya cellyulozy. Ehkologicheskii chistoe proizvodstvo*. [Pulp technology. Environmentally friendly production]. Krasnoyarsk, 2012, 294 p. (in Russ.).
12. Paren A., YAakara J. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 1999, no. 1–2, pp. 20-23. (in Russ.).
13. Hakimova F.H., Nagimov D.R., Hakimov R.R. *Zhurnal prikladnoj khimii*, 2013, vol. 86, no. 10, pp. 1565–1570. (in Russ.).
14. Hakimova F.H., Sinyayev K.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 2, pp. 57-62. (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.1302057>.
15. Patent 2445415 (RU). (in Russ.).
16. Pen R.Z., Pen V.R. *Teoreticheskie osnovy delignifikacii*. [Theoretical basis of delignification]. Krasnoyarsk, 2007, 348 p. (in Russ.).
17. Demin V.A. *Khimiya drevesiny*, 1994, № 3, pp. 29–37. (in Russ.).
18. Pen R.Z. *Planirovaniye eksperimenta v Statgrahics*. [Planning an experiment in Statgrahics]. Krasnoyarsk, 2003, 246 p. (in Russ.).
19. Dubovoj V.K., Gur'ev A.V., Kazakov YA.V., Komarov V.I., Konovalova G.N., Smolin A.S., Hovanskij V.V. *Laboratornyy praktikum po tekhnologii bumagi i kartona*. [Lab Workshop on Paper and Cardboard Technology]. St.Petersburg, 2006, 230 p. (in Russ.).
20. Starostenko N.P., Nepenin N.N. *Sbornik trudov Lesotekhnicheskoy akademii*. [Collected Works of the Forestry Academy]. Leningrad, 1980, no. 80, pp. 3–18. (in Russ.).

Received Noveber 9, 2018

Revised January 11, 2019

Accepted January 11, 2019

For citing: Hakimova F.H., Sinyayev K.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 287–294. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019024591.

* Corresponding author.