

УДК 676.16

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ОТБЕЛКА ДРЕВЕСНОЙ СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И ХАРАКТЕРИСТИКА СТОЧНЫХ ВОД

© *Ф.Х. Хакимова**, *О.А. Носкова*, *К.А. Синяев*

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

Цель работы – экологическая оценка отбелки и облагораживания целлюлозы для химической переработки. Образцы исходной небеленой целлюлозы: промышленная жесткая бисульфитная с высокой массовой долей лигнина, применяемая традиционно для получения бумаги, и мягкая сульфитная с невысокой долей лигнина, используемая обычно при получении целлюлозы для химической переработки. С целью снижения нагрузки на окружающую среду отбелки и облагораживания проводили по разработанным авторами оригинальным технологиям: бисульфитной целлюлозы – по ЕСF-технологии с использованием двух окислительных отбеливающих реагентов по схеме Пк-Щ-Хт₁-ГО-Хт₂-К; сульфитной целлюлозы – по ТСF-технологии с использованием одного окислительного отбеливающего реагента по схеме Пк-Щ-ГО-П-К всего в 4 ступени. Полученные образцы беленой и облагороженной бисульфитной и сульфитной целлюлозы по нормируемым показателям качества соответствуют требованиям норм для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П (для нитрования). Экологические характеристики сточных вод отбелки и облагораживания обоих образцов целлюлозы после биологической очистки по основным показателям (ХПК, БПК, АОХ) соответствуют нормативам ЕС.

Ключевые слова: целлюлоза сульфитная, отбелка, облагораживание, показатели качества, химическая переработка, нитрование, сточные воды, характеристика, нормы ЕС.

Введение

Непрерывный рост требований к качеству беленой целлюлозы со стороны потребителей и планомерное ужесточение законодательства в области охраны окружающей среды вызывают необходимость в постоянном совершенствовании существующей технологии отбелки целлюлозы.

Применение наилучших доступных технологий является наиболее эффективным решением для обеспечения общего высокого уровня охраны окружающей среды, сбережения материальных и энергетических ресурсов [1]. Основные проблемы отбелки целлюлозы связаны с образованием в процессе отбелки большого количества высокозагрязненных стоков.

Нормирование сброса хлорорганических соединений направлено не на выделение их в окружающую среду, а на технологические процессы, позволяющие минимизировать или предотвратить образование и попадание токсичных устойчивых соединений в готовую продукцию и окружающую среду [2, 3].

Нормирование по качеству и количеству загрязняющих веществ в сточных водах проводится по нескольким показателям, основными из которых являются БПК, ХПК и АОХ, характеризующие токсичность сточных вод. Эти показатели наиболее полно отражают влияние загрязняющих веществ на водоем.

В главных мировых регионах-производителях целлюлозы наблюдается интенсивный переход на отбелку целлюлозы по ЕСF

Хакимова Фирдавес Харисовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии полимерных материалов и порохов,
e-mail: oa-noskova@mail.ru

Носкова Ольга Алексеевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химических технологий,
e-mail: oa-noskova@mail.ru

Синяев Константин Андреевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химических технологий,
e-mail: oa-noskova@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

(Elemental Chlorine Free) и TCF (Total Chlorine Free) технологиям. Обе технологии эффективны и позволяют получать высококачественную беленую целлюлозу.

Отбелка по ECF-технологии приводит к существенному снижению в сточных водах отбелки целлюлозы величины АОХ, а отбелка по TCF-технологии исключает образование АОХ [4].

Наиболее удачной и экономически целесообразной сегодня считается ECF-технология [5].

Экспериментальная часть

Традиционно беленую облагороженную целлюлозу для химической переработки получают из мягкой небеленой сульфитной целлюлозы с низкой долей лигнина.

В настоящее время на целлюлозно-бумажных предприятиях России в основном получается бисульфитная жесткая целлюлоза с высокой долей лигнина. Ранее в работе [6] авторами показана возможность получения целлюлозы для ХП из жесткой бисульфитной целлюлозы повышенного выхода отбелкой и облагораживанием по новой технологии.

В разработанных авторами технологиях ECF- и TCF-отбелки и облагораживания целлюлозы для делигнифицирующей ступени используется весьма экологичный реагент – пероксид водорода в кислой среде (ступень Пк) для отбелки и бисульфитной, и сульфитной целлюлозы. Из положительных моментов данного способа делигнификации целлюлозы можно выделить его относительно невысокую стоимость, возможность снижения показателя АОХ в сточных водах, более низкую по сравнению с традиционной пероксидной обработкой в щелочной среде коррозионную активность отбельного раствора [7, 8].

Таким образом, пероксид водорода является эффективным делигнифицирующим и обесцвечивающим реагентом. При оптимальном подборе технологических параметров на различных ступенях обработки можно получить хорошо делигнифицированную, прочную целлюлозу с высокой и стабильной белизной. Применение пероксида водорода позволяет качественно изменить состав сточных вод и значительно сократить общий сброс загрязнений после отбелки [7, 9].

Для ступеней отбелки (добелки) бисульфитной целлюлозы (ECF-технология) принят хлорит натрия, отбеливающим агентом которого является диоксид хлора (ClO_2). В мировой практике ClO_2 широко применяется в отбелке целлюлозы, особенно сульфатной. ClO_2 – хлорсодержащий реагент, но образующиеся при отбелке хлорорганические соединения хорошо удаляются, так как легко разлагаются при биологической очистке сточных вод [10].

Однако вследствие высокой взрывоопасности ClO_2 и невозможности его транспортировки производство ClO_2 сосредоточено на целлюлозно-бумажных предприятиях.

С целью устранения данного недостатка в предлагаемых технологиях диоксид хлора заменили на хлорит натрия (ступень Хт), который по окислительному потенциалу и избирательности близок к диоксиду хлора, к тому же транспортабелен [11].

Из преимуществ отбелки хлоритом натрия отмечают отсутствие влияния на результат качества используемой воды (жесткости и присутствия ионов металлов), возможность достижения высокой степени белизны целлюлозы, незначительную деградацию углеводной части, низкий уровень АОХ и ХПК промывных вод [12].

Для отбелки сульфитной целлюлозы как на стадии делигнификации, так и на стадии отбелки авторами использован один окислительный отбеливающий реагент – H_2O_2 (ступень П).

Цель работы – экологическая оценка отбелки и облагораживания древесной сульфитной и бисульфитной целлюлозы для химической переработки (ХП) по новым оригинальным ECF- и TCF-технологиям.

Исходя из изложенного, в качестве исходного сырья для отбелки и облагораживания принята производственная бисульфитная целлюлоза (Соликамского ЦБК) с высоким содержанием лигнина и сульфитная целлюлоза, полученная варками промышленной щепы в лабораторных автоклавах с варочной кислотой (лабораторного приготовления) состава 8.2–8.4% всего SO_2 ; 0.81–0.84% связанного SO_2 .

В работе использовали следующие стандартные методы анализа целлюлозы: определение степени провара (перманганатным методом) – ГОСТ 6845, массовой доли лигнина в целлюлозе – ГОСТ 11960, белизны – ГОСТ 7690, вязкости 1%-го медно-аммиачного раствора целлюлозы – ГОСТ 14363.2, массовой доли в целлюлозе: альфа-целлюлозы – ГОСТ 6840, золы – ГОСТ 18461, смол и жиров – ГОСТ 6841.

Для характеристики промывных и сточных вод использованы следующие методы анализа: определение биохимического потребления кислорода по методике [13] и химического потребления кислорода по ускоренному методу [14].

Отбор промывных вод и подготовка их к анализам. После каждой ступени отбелки проводили промывку целлюлозы и отбор промывных вод для анализа. Промывку всех образцов целлюлозы осуществляли в установке из воронки Бюхнера и колбы Бунзена до нейтральной реакции (контроль – по индикаторам фенолфталеину и метилоранжу), измеряли объем каждого образца промывных вод.

Для определения суммарных показателей промывных вод (сточных вод) по полной схеме отбелки анализированы суммарные потоки промывных вод со всех ступеней отбелки целлюлозы.

Обсуждение результатов

Исходя из изложенного, для отбелки и облагораживания бисульфитной целлюлозы принята ECF-технология по схеме: Пк – Щ – ХТ₁ – ГО – ХТ₂ – К, а для отбелки и облагораживания сульфитной целлюлозы – TCF-технология по схеме: Пк – Щ – ГО – П₁ – П₂ – К, где ГО – горячее щелочное облагораживание.

Обе схемы отбелки, как принято традиционно, заканчиваются кислоткой (не является ступенью отбелки). Характеристики использованных для исследований образцов целлюлозы приведены в таблице 1. Из данных таблицы 1 следует, что бисульфитная целлюлоза жесткая с высокой массовой долей лигнина.

Результаты отбелок и изменения показателей целлюлозы в процессе отбелки приведены в таблицах 2 и 3, а характеристики промывных вод по ступеням отбелки – в таблицах 4 и 5.

Во всех схемах делигнификация принята экологически безопасная – пероксидом водорода в кислой среде с обязательной последующей щелочной обработкой (Пк – Щ). На ступени Пк используется, кроме H₂O₂, катализатор молибдат натрия (Na₂MoO₄) и серная кислота (H₂SO₄) для создания кислой среды. При этом одновременно проявляется эффект синергизма в каталитической системе «молибдат натрия – серная кислота» – серная кислота промотирует активность пероксокомплексов, одновременно стабилизируя пероксидный раствор [15–17].

На ступенях обработки хлоритом натрия (ХТ₁ и ХТ₂) используется еще HCl, так как отбеливающий агент ClO₂ выделяется из хлорита в кислой среде.

Получение сульфитной целлюлозы для химической переработки обязательно включает горячее щелочное облагораживание (ГО), расход NaOH на которую принят традиционный – 13% от а.с. волокна при облагораживании бисульфитной целлюлозы и 12% – для сульфитной целлюлозы.

Образец сульфитной целлюлозы – низкой жесткости (45 п.е.) с невысоким содержанием лигнина. Поэтому отбелка принята по еще более экологически безопасной TCF – технологии с использованием только одного окислительного отбеливающего реагента – H₂O₂.

Из таблиц 2 и 3 следует, что наибольшие потери волокна – на ступени ГО, так как на этой ступени в раствор переходят лигнин, гемицеллюлозы, низкомолекулярные фракции целлюлозы.

Потери на ступени ГО при отбелке бисульфитной и сульфитной целлюлозы отличаются незначительно (соответственно 15.8 и 15.0%), а данные по выходу беленой и облагороженной целлюлозы различаются существенно – при отбелке мягкой сульфитной целлюлозы выход выше на ~5%, то есть практически на разницу в содержании лигнина в исходной небеленой целлюлозе.

Целлюлоза для ХП характеризуется большим набором свойств в зависимости от назначения, а спектр использования целлюлоз для ХП широк. В задачи нашей работы входила экологическая оценка отбелки и облагораживания древесной целлюлозы для нитрования с целью получения пороха.

Таблица 1. Характеристика образцов исходных небеленых бисульфитной и сульфитной целлюлоз

Показатели целлюлоз	Вид целлюлозы	
	бисульфитная (промышленная)	сульфитная (лабораторных варок)
Степень провара, п.е.	125	45
Массовая доля в целлюлозе, %:		
– лигнина	5.6	1.4
– смол и жиров	1.6	1.4
Белизна, %	60.0	61.8
Вязкость, мПа·с	...	76.0

Таблица 2. Изменение показателей бисульфитной целлюлозы в процессе отбелки по схеме Пк – Щ – ХТ₁ – ГО – ХТ₂ – К

Показатели целлюлозы	Небеленая целлюлоза	Ступени отбелки				Нормы для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П (для нитрования) [18]
		Пк-Щ	ХТ ₁	ГО	ХТ ₂ -К	
Степень провара, п.е.	125	78	31	15	8	...
Массовая доля в целлюлозе, %:						
– лигнина	5.6	3.3	1.2	0.55	0.2	не более 0.4
– смол и жиров	1.57	0.25	0.24	не более 0.6
– золы	0.21	не более 0.3
– альфа-целлюлозы	92.6	не менее 92.0
Степень делигнификации, %	...	41.1	78.6	88.4	96.4	...
Выход беленой и облагороженной целлюлозы, % от небеленой	...	94.7	92.8	77.0	74.8	...
Динамическая вязкость целлюлозы, мПа·с	76.5	45.2	30–55
Белизна целлюлозы, %	60.0	60.3	83.0	...	89.7	...

Таблица 3. Изменение показателей сульфитной целлюлозы (лабораторных варок) в процессе отбелки по схеме Пк – Щ – ГО – П₁ – П₂ – К

Показатели целлюлозы	Небеленая целлюлоза	Ступени отбелки				Нормы для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П (для нитрования) [18]
		Пк-Щ	Пк-Щ-ГО	П ₁	П ₁ -П ₂ -К	
Степень провара, п.е.	45	18	10	4	2	...
Степень делигнификации, %	...	65.3	80.0	94.3	96.4	...
Вязкость медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с	75.0	45.6	50.8	40.8	38.68	30–55
Массовая доля в целлюлозе, %:						
– альфа-целлюлозы	...	85.7	94.8	94.0	92.7	не менее 92.0
– лигнина	1.40	0.48	0.28	0.08	0.05	не более 0.4
– смол и жиров	1.32	1.15	0.33	0.13	0.14	не более 0.6
– золы	0.104	0.084	не более 0.3
Белизна целлюлозы, %	61.8	...	73.9	86.6	88.7	...
Выход беленой и облагороженной целлюлозы, % от небеленой	...	97.8	82.8	79.6	79.6	...

В таблицах 2 и 3 приведены (для сравнения) требования к древесной целлюлозе ЦА [18]. Из данных таблиц 2 и 3 следует, что все образцы беленой облагороженной бисульфитной и сульфитной целлюлозы по нормируемым показателям качества соответствуют нормам для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П (для нитрования). Обращает на себя внимание, что из мягкой сульфитной целлюлозы (табл. 3) при отбелке по схеме Пк – Щ – ГО – П₁ – П₂ – К уже после ступени П₁ (т.е. по короткой схеме Пк – Щ – ГО – П₁) получается беленая облагороженная целлюлоза с показателями качества, соответствующими свойствам целлюлозы для пороха.

Качественные характеристики сточных вод, сбрасываемых на внеплощадочные очистные сооружения или в природные водоемы, являются одним из основных аспектов, позволяющих обосновать необходимость внедрения в производство ЕСФ и ТСФ технологий отбелки. Согласно нормативам ЕС, загрязнение биологически очищенных сточных вод при производстве беленой целлюлозы не должно превышать следующих уровней, кг/т воздушно-сухой целлюлозы [19]:

– БПК₅ 0.3–1.5;

– ХПК 10–23;

– АОХ 0.25, где АОХ – адсорбированные органические галогены, характеризуют образующееся при отбелке количество хлорорганических соединений.

В таблице 4 приведены основные характеристики промывных вод, образующихся при отбелке жесткой бисульфитной хвойной целлюлозы по схеме: Пк – Щ – ХТ₁ – ГО – ХТ₂ – К.

Таблица 4. Значения показателей промывных вод по ступеням отбели бисульфитной целлюлозы

Показатели воды	Значение показателей по ступеням отбели					Суммарные показатели (сточные воды)	
	Пк	Щ	Хт ₁	ГО	Хт ₂	до БО	после БО
ХПК, мгО ₂ /л	36.0	16.0	24.0	56.0	16.0	148.0; 92.0*	66.6; 41.4*
БПК ₅ , мгО ₂ /л	2.73	8.78	1.08	8.29	3.36	24.24	0.24
pH	6.7	8.0	5.3	10.2	6.18
Показатели на 1 т воздушно-сухой целлюлозы							
ХПК, кг/т	17.69	7.94	12.27	27.12	7.14	72.16; 45.04*	32.47; 20.25*
БПК ₅ , кг/т	1.34	4.35	0.55	4.02	1.50	11.76	0.12
АОХ	0.837					0.837	0.251

Примечание. Показатели с * рассчитаны без учета промывных вод ступени ГО, так как эти воды не сбрасываются в сток, а используются для получения варочной кислоты (в них много щелочи).

Наиболее загрязненные промывные воды с высоким значением ХПК получены со ступени ГО, что связано с содержанием в этой воде большого количества активной щелочи и растворенной органики.

Отработанный щелок от горячего облагораживания после промывки облагороженной целлюлозы имеет концентрацию общей щелочи 8–12%, 15–20% которой составляет свободную щелочь; остальная связана с кислыми продуктами деградации полисахаридов.

На сульфитцеллюлозных заводах, использующих для варки целлюлозы Na – основание, примерно 50% свежей щелочи на приготовление варочной кислоты можно заменить щелочью из отработанного щелока после горячего облагораживания. Для удаления из этого щелока летучих кислот его предварительно следует продувать паром [11].

Из ступеней делигнификации и отбели более высокие показатели ХПК – у промывных вод со ступеней Пк и Хт₁, что также связано с удалением лигнина на этих ступенях и, соответственно, со снижением выхода целлюлозы.

Для показателя ХПК промывных и сточных вод большое значение имеет процесс делигнификации и облагораживания целлюлозы, на которых в раствор переходит большое количество лигнина и углеводов. В нашем случае для исследований использована целлюлоза высокого выхода с высокой долей лигнина (табл. 1). В процессе отбели в щелок и, следовательно, в промывные воды переходит 5.4% лигнина и 18% углеводных компонентов древесины.

После биологической очистки в сточных водах остается в основном лигнин; все остальные органические соединения окисляются, минерализуются и переходят в раствор (в стоки). Лигнин практически не поддается биологическому окислению.

Учитывая, что биологическая очистка сточных вод позволяет снизить показатели ХПК и АОХ на 55 и 70% соответственно [20, 21], а БПК₅ (по данным ООО «ЦБК Кама») – на 99%, биологически очищенные сточные воды после отбели целлюлозы по разработанной схеме будут характеризоваться значениями качественных показателей на хорошем уровне, а показатели качества сточных вод отбели жесткой целлюлозы с высокой долей лигнина при отбели по ЕСF-технологии соответствуют нормативам ЕС.

Показатель АОХ рассчитан по эмпирической формуле Гермгарда [22]:

$$AOX = (0.07...0.1) \left[X + \frac{\Gamma}{2} + \frac{D}{5} \right],$$

где X – расход молекулярного хлора, кг/т целлюлозы (в ед. акт. хлора); Γ – расход гипохлорита, кг/т (в ед. акт. хлора); D – расход диоксида хлора, кг/т (в ед. акт. хлора).

В нашем случае для отбели целлюлозы из хлорсодержащих реагентов использован только хлорит натрия, который в кислой среде гидролизует с образованием ClO₂. Расход ClO₂ (в ед. акт. хлора) составил: на ступени Хт₁ – 4.5%, на Хт₂ – 2.3% от (абсолютно сухого волокна). Исходя из этого, на 1 т воздушно-сухой целлюлозы величина АОХ составит 0.837 кг/т целлюлозы. После биологической очистки величина АОХ составит 0.251 кг/т целлюлозы. Для большинства стран, имеющих развитую целлюлозно-бумажную промышленность, уровень сброса АОХ ограничен 0.25 кг/т [22].

При использовании для отбели целлюлозы диоксида хлора образующиеся хлорорганические соединения являются нестойкими и на 90% усваиваются активным илом на станциях биологической очистки сточных вод [12].

Таблица 5. Значения показателей промывных вод по ступеням отбелки сульфитной целлюлозы по схеме Пк – Щ – ГО – П₁ – П₂ – К

Показатели целлюлозы	Значения показателей по ступеням					Суммарные показатели сточных вод	
	Пк	Щ	ГО	П ₁	П ₂	до биологической очистки	после биологической очистки
ХПК, мгО ₂ /л	32.0	32.0	63.64	32.0	24.0	183.64; 120.00*	82.64; 54.00*
БПК ₅ , мгО ₂ /л	1.38	5.95	5.77	0.28	8.31	21.69	0.22
pH	6.84	7.99	9.28	8.47	8.77
Показатели на 1 т воздушно-сухой целлюлозы							
ХПК, кг/т	11.88	13.01	27.07	14.04	8.71	74.02; 46.95*	13.31; 21.13*
БПК ₅ , кг/т	0.48	2.42	2.46	0.12	3.02	8.5	0.09
АОХ	0					0	0

Примечание. Показатели с * рассчитаны без учета промывных вод ступени ГО, так как эти воды не сбрасываются в сток, а используются для получения варочной кислоты (в них много щелочи).

Характеристики промывных вод от отбелки сульфитной целлюлозы (табл. 5) показывают, что промывные воды от всех ступеней отбелки (кроме ступени ГО) имеют близкие показатели. Такая равномерность качества промывных вод по ступеням отбелки целлюлозы объясняется тем, что на всех ступенях отбелки используется H₂O₂ (сильный окислитель).

Итоговые характеристики сточных вод от всех ступеней отбелки (т.е. общего потока стоков) после биологической очистки соответствуют по основным показателям (ХПК и БПК₅) нормативам ЕС.

Отличительная особенность сточных вод от отбелки по схеме TCF – отсутствие АОХ.

По экологической характеристике сточные воды отбелки и облагораживания сульфитной целлюлозы по полной схеме и по короткой схеме Пк – Щ – ГО – П₁ практически равноценны. Таким образом, отбелка сульфитной делигнифицированной и облагороженной целлюлозы как по показателям качества целлюлозы, так и по экологическим показателям может быть проведена по короткой схеме в четыре ступени, то есть достаточно одной ступени отбелки H₂O₂.

В нашей работе отбелки бисульфитной и сульфитной целлюлоз проведены с целью получения характеристик промывных и сточных вод и их анализа. Отбелки были проведены по разработанным авторами технологиям и были направлены на получение целлюлозы для нитрования.

Экологическая характеристика сточных вод отбелки и облагораживания и бисульфитной, и сульфитной целлюлозы после биологической очистки по основным показателям (ХПК, БПК₅ и АОХ) соответствуют нормативам ЕС.

Важное преимущество рассматриваемой ECF-схемы отбелки бисульфитной целлюлозы – пероксид водорода, активированный молибдатом, сравнительно недорогой метод делигнификации, который может быть внедрен на существующих отбельных установках без значительных капитальных затрат [7].

Выводы

1. С целью оценки экологических характеристик промывных и сточных вод отбелки и облагораживания бисульфитной и сульфитной целлюлоз для химической переработки проведены отбелки по разработанным авторами оригинальным ECF- и TCF-технологиям.

2. Бисульфитная промышленная жесткая целлюлоза с высокой долей лигнина, предназначенная для производства бумаги, отбелена и облагорожена по ECF-технологии с использованием двух окислительных отбеливающих реагентов по схеме Пк – Щ – Х_{т1} – ГО – Х_{т2} – К с получением целлюлозы для ХП, по всем основным показателям удовлетворяющей нормам для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П (для нитрования).

3. Для отбелки и облагораживания сульфитной мягкой целлюлозы лабораторной варки предлагается короткая схема (в 4 ступени) технологии TCF с использованием только одного окислительного отбеливающего реагента – H₂O₂, а именно Пк – Щ – ГО – П – К; особенность этой схемы – отсутствие АОХ в сточных водах отбелки.

4. Экологическая характеристика сточных вод отбелки и облагораживания бисульфитной и сульфитной целлюлоз для химической переработки по предлагаемым ECF- и TCF-технологиям после биологической очистки по основным показателям (ХПК, БПК₅ и АОХ) соответствуют нормативам ЕС.

Список литературы

1. Бегак М.В., Гусева Т.В., Боровская Т.В., Рутт Ю., Молчанова Я.П., Захаров А.И., Сивков С.П. Наилучшие доступные технологии и комплексные экологические разрешения: перспективы применения в России: монография. М., 2010. 220 с.
2. Гляд В.М., Политова Н.К., Понамарев Д.А. Качественные показатели целлюлозы и состав фильтратов при «мягкой» ЕСФ отбелке // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 27–30.
3. Троянская А.Ф. Научно-технические и правовые аспекты предотвращения негативного воздействия производства беленой целлюлозы на окружающую среду // Региональная экология. 2018. №3 (53). С. 111–124. DOI: 10.30694/1026-5600-2018-3-111-124.
4. Шпаков Ф.В., Неволин В.Ф. Основные направления совершенствования технологии производства белых полуфабрикатов в России на пороге XXI века // Научно-техн. конф. PAP-FOR 98. СПб., 1998. С. 74–79.
5. Сергеев А.Д., Атьман О.П., Сергеева И.В. Техничко-экономическое и экологическое обоснование выбора оптимальных технологий ЕСФ отбелки хвойной и лиственной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2008. №2. С. 58–62.
6. Хакимова Ф.Х., Синяев К.А., Андраковский Р.Э. Разработка технологии получения древесной целлюлозы для химической переработки // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 333–343. DOI: 10.14258/jcprgm.2020026677.
7. Парен А., Якара Й. Использование пероксомолибдата при ЕСФ-отбелке сульфатной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1999. №1–2. С. 20–23.
8. Steffes F., Germgard U. ECF, TCF upgrade choices key on world market // Pulp&Paper. 1995. Vol. 6. Pp. 83–92.
9. Пен Р.З. Технология целлюлозы: в 2 томах. Т.2. Сульфитные способы получения, очистка, отбелка, сушка целлюлозы: учеб. пособие. Красноярск, 2002. 358 с.
10. Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы: в 3 т. Т. III. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды. Ч. 3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. СПб., 2012. 294 с.
11. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Т. 3. Очистка, сушка, отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. М., 1994. 587 с.
12. Мюллер Л. Возможности снижения содержания АОХ в стоках. Отбелка целлюлозы без элементарного хлора и полностью бесхлорная отбелка // Науч.-техн.коференция PAP-FOR 93. СПб., 1993. С. 186–208.
13. Руководящий документ РД 52.24.420-2006. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. Ростов-на-Дону, 2006. 26 с.
14. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984. 448 с.
15. Полютов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. Технология целлюлозы. Экологически чистое производство: монография. Красноярск, 2012. 294 с.
16. Пен Р.З., Пен В.Р. Теоретические основы делигнификации. Красноярск, 2007. 348 с.
17. Tofani G., Cornet I., Tavernier S. Estimation of hydrogen peroxide effectivity during bleaching using the Kappa number // Chemical Papers. 2021. Vol. 75(11). Pp. 5749–5758. DOI: 10.1007/s11696-021-01756-y.
18. 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.
19. Боголицын К.Г., Соболева Т.В., Гусакова М.А., Почтовалова А.С., Личутина Т.Ф. Научные основы эколого-аналитического контроля промышленных сточных вод ЦБП: монография. Екатеринбург, 2010. 167 с.
20. Неволин В.Ф., Шпаков Ф.В., Стебунов О.Б. Результаты исследований для установления нормативов при сбросе хлорорганических соединений // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2003. №3-4. С. 36–38.
21. Неволин В.Ф., Шпаков Ф.В. Об устойчивости хлорорганических соединений в технологических средах и сточных водах ЦБП // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. №9. С. 38–43.
22. Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Королева Т.А., Севастьянова Ю.В., Казаков Я.В., Белоглазов В.И. Промывка и отбелка целлюлозы: учеб. пособие. Архангельск, 2013. 212 с.

Поступила в редакцию 17 августа 2021 г.

После переработки 24 октября 2021 г.

Принята к публикации 10 ноября 2021 г.

Для цитирования: Хакимова Ф.Х., Носкова О.А., Синяев К.А. Экологически безопасная отбелка древесной сульфитной целлюлозы для химической переработки и характеристика сточных вод // Химия растительного сырья. 2022. №1. С. 299–307. DOI: 10.14258/jcprgm.2022019990.

*Khakimova F.Kh.**, *Noskova O.A.*, *Siniaev K.A.* ENVIRONMENTALLY FRIENDLY BLEACHING OF DISSOLVING CHEMICAL SULPHITE WOOD PULP AND CHARACTERIZATION OF WASTE WATER

*Perm National Research Polytechnic University, Komsomolskiy pr., 29, Perm, 614000 (Russia),
e-mail: oa-noskova@mail.ru*

The aim of the work is the environmental assessment for bleaching and alkali treatment of dissolving chemical pulp. Samples of the original unbleached pulp: industrial hard bisulfite pulp with a high mass fraction of lignin, traditionally used for the production of paper, and soft sulfite pulp with a low content of lignin, usually used to produce dissolving chemical pulp. In order to reduce the environmental impact, bleaching and alkali treatment were carried out according to the original technologies developed by the authors: bisulfite pulp - according to the ECF technology using two oxidizing bleaching reagents by scheme Pa-E-Ch₁-HE-Ch₂-A; sulfite pulp - according to the TCF-technology using one oxidizing bleaching agent by scheme Pa-E-HE-P-A in just 4 stages. Produced samples of pulp according to the standardized quality indicators, meet the requirements of the norms for wood sulphite pulp CA grade P (for nitration). The environmental characteristics of wastewater from bleaching and alkali treatment of both samples using the developed ECF and TCF technologies after biological treatment in terms of the main indicators (COD, BOD, AOX) comply with EU standards.

Keywords: sulfite pulp, bleaching, alkali treatment, quality indicators, dissolving chemical pulp, nitration, waste water, characteristics, EU standards.

References

1. Begak M.V., Guseva T.V., Boravskaya T.V., Rutt Yu., Molchanova Ya.P., Zakharov A.I., Sivkov S.P. *Nailuchshiyе dostupnyye tekhnologii i kompleksnyye ekologicheskiye razresheniya: Perspektivy primeneniya v Rossii* [Best Available Technologies and Integrated Environmental Permits: Prospects for Application in Russia]. Moscow, 2010. 220 p. (in Russ.).
2. Glyad V.M., Politova N.K., Ponomarev D.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2009, no. 4, pp. 27–30 (in Russ.).
3. Troyanskaya A.F. *Regional'naya ekologiya*, 2018, no. 3 (53), pp. 111–124. DOI: 10.30694/1026-5600-2018-3-111-124. (in Russ.).
4. Shpakov F.V., Nevolin V.F. *Nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya RAR-FOR 98*. [Scientific and Technical Conference PAP-FOR 98]. St. Petersburg, 1998, pp. 74–79. (in Russ.).
5. Sergeev A.D., At'man O.P., Sergeeva I.V. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2008, no. 2, pp. 58–62. (in Russ.).
6. Khakimova F.Kh., Sinyayev K.A., Andrakovskiy R.E. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 333–343. DOI: 10.14258/jcprm.2020026677. (in Russ.).
7. Paren A., Yaakara J. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 1999, no. 1–2, pp. 20–23. (in Russ.).
8. Steffes F., Germgard U. *Pulp&Paper*, 1995, vol. 6, pp. 83–92.
9. Pen R.Z. *Tekhnologiya tsellyulozy. T. 2. Sul'fitnyye sposoby polucheniya, ochistka, otbelka, sushka tsellyulozy* [Cellulose technology. Vol. 2. Sulphite methods of obtaining, cleaning, bleaching, drying of cellulose]. Krasnoyarsk, 2002, 358 p. (in Russ.).
10. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Spravochnyye materialy. T. III. Avtomatizatsiya, standartizatsiya, ekonomika i okhrana okruzhayushchey sredy. Ch. 3. Nailuchshiyе dostupnyye tekhnologii v tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti*. [Pulp and paper technology. Reference materials. Vol. III. Automation, standardization, economics and environmental protection. Part 3. The best available technologies in the pulp and paper industry]. St. Petersburg, 2012, 294 p. (in Russ.).
11. Nepenin N.N., Nepenin Yu.N. *Tekhnologiya tsellyulozy. T. 3. Ochistka, sushka, otbelka tsellyulozy. Prochiye sposoby proizvodstva tsellyulozy*. [Cellulose technology. Vol. 3. Cleaning, drying, bleaching of cellulose. Other methods of cellulose production]. Moscow, 1994, 587 p. (in Russ.).
12. Muller L. *Nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya RAR-FOR 93*. [Scientific and Technical Conference PAP-FOR 93]. St. Petersburg, 1993, pp. 186–208. (in Russ.).
13. *Rukovodyashchiy dokument RD 52.24.420-2006. Biokhimicheskoye potrebleniye kisloroda v vodakh. Metodika vypolneniya izmereniy sklyanochnym metodom*. [Guiding document RD 52.24.420-2006. Biochemical oxygen demand in waters. Method for performing measurements by the bottle method]. Rostov-on-Don, 2006, 26 p.
14. Lur'ye Yu.Yu. *Analiticheskaya khimiya promyshlennykh stochnykh vod*. [Analytical chemistry of industrial wastewater]. Moscow, 1984, 448 p. (in Russ.).
15. Polyutov A.A., Pen R.Z., Byvshev A.V. *Tekhnologiya cellyulozy. Ehkologicheski chistoye proizvodstvo*. [Pulp technology. Environmentally friendly production]. Krasnoyarsk, 2012, 294 p. (in Russ.).
16. Pen R.Z., Pen V.R. *Teoreticheskiye osnovy delignifikatsii*. [Theoretical basis of delignification]. Krasnoyarsk, 2007, 348 p.
17. Tofani G., Cornet I., Tavernier S. *Chemical Papers*, 2021, vol. 75(11), pp. 5749–5758. DOI: 10.1007/s11696-021-01756-y.
18. Zhegrov E.F., 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 fuels. Vol. 2. Technology: Monograph]. Moscow, 2011, 551 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

19. Bogolitsyn K.G., Soboleva T.V., Gusakova M.A., Pochtovalova A.S., Lichutina T.F. *Nauchnyye osnovy ekologo-analiticheskogo kontrolya promyshlennykh stochnykh vod TSBP*. [Scientific foundations of ecological and analytical control of industrial waste water PPI]. Yekaterinburg, 2010, 167 p. (in Russ.).
20. Nevolin V.F., Shpakov F.V., Stebunov O.B. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2003, no. 3–4, pp. 36–38. (in Russ.).
21. Nevolin V.F., Shpakov F.V. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2007, no. 9, pp. 38–43. (in Russ.).
22. Milovidova L.A., Komarova G.V., Koroleva T.A., Sevastyanova Yu.V., Kazakov Ya.V., Beloglazov V.I. *Promyvka i otbelka tsellyulozy: uchebnoye posobiye*. [Washing and bleaching of pulp: a training manual]. Arkhangelsk, 2013, 212 p. (in Russ.).

Received August 17, 2021

Revised October 24, 2021

Accepted November 10, 2021

For citing: Khakimova F.Kh., Noskova O.A., Siniaev K.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 299–307. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2022019990.

