

УДК 676.019.264

*У.О. Цибульски, Т.Б. Печурина*

Печурина Татьяна Борисовна родилась в 1979 г., окончила в 2001 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства АГТУ. Имеет более 10 печатных работ в области совершенствования технологии производства полуфабрикатов.



## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ**

Представлен обзор литературных данных по способам интенсификации кислородно-щелочной делигнификации.

*Ключевые слова:* кислородно-щелочная обработка, целлюлоза, лигнин, число Каппа.

Назначение процесса кислородно-щелочной обработки целлюлозы (КЩО) – удаление остаточного лигнина (т.е. снижение числа Каппа) перед отбелкой и частичное растворение экстрактивных веществ.

Снижение числа Каппа обеспечивается протеканием двух процессов: окислительной деструкции лигнина и последующего растворения остаточного лигнина в щелочи. Теоретически степень делигнификации хвойной целлюлозы на ступени КЩО может достигать 90 %, однако существующие технологии КЩО ограничиваются 40 %-й степенью делигнификации для одноступенчатых схем или 50 ... 60 %-й для двухступенчатых. Для лиственной целлюлозы эти показатели еще ниже. Причиной пониженной эффективности КЩО является невысокая избирательность этого процесса по отношению к углеводной части технической целлюлозы, а для лиственной целлюлозы – особенности химического состава, а именно: повышенное содержание групп гексенуроновых кислот.

Избирательность процесса может быть либо повышена за счет проведения предварительных обработок, либо использованием различных добавок, в том числе катализаторов, повышающих избирательность процесса непосредственно на стадии обработки.

Цель предварительных обработок – окисление лигнина для повышения его гидрофильности, а следовательно, и растворимости в водных средах.

Одним из первых способов, предложенных для повышения избирательности процесса КЩО, был «Prenox», который заключался в обработке небеленой целлюлозы окислами азота [25, 26, 30, 31].

Проведение обработок окислами азота лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы повышает степень делигнификации после КЩО с 50 ... 55 до 75 % (2 – 3 ед. Каппа) без снижения вязкости целлюлозы и разрывной длины. Основные условия обработки: температура – 25 ... 30 °С;

концентрация массы – 30 ... 35 %. Из-за токсичности азотсодержащих газов выбросов этот способ не нашел промышленного применения.

Более перспективным вариантом предварительных обработок являются обработки перокси- или надкислотами [11, 12, 14, 17, 18].

Как известно, надкислоты относятся к классу гидропероксидов и представляют собой кислоты (органические и неорганические), в которых гидроксильная группа (-О-Н) замещена на гидропероксидную (-О-О-Н). Наиболее часто применяют надуксусную кислоту (CH<sub>3</sub>COOOH)(НУК) и надсерную кислоту (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>), или кислоту Каро, и ее соли – пероксимонсульфаты [12].

Обработка целлюлозы кислотой Каро или ее солями снижает число Каппа на 2–3 ед. на каждый процент расхода реагента, однако степень достаточно эффективна только при условии удаления металлов переменной валентности [11]. Недостаток кислоты Каро – необходимость промывки целлюлозы перед КЩО. Более удобным вариантом в этом случае является использование ее натриевых солей, но их промышленное производство не налажено.

Использование НУК обеспечивает не только снижение содержания лигнина, но и прирост белизны на 2 ... 3 % [17]. Однако во избежание деструкции углеводов под действием пероксида водорода в кислых средах для обработок следует использовать дистиллированную НУК, что существенно увеличивает ее стоимость.

Для повышения экономичности использования НУК и сохранения высокой эффективности делигнификации предложена другая последовательность обработок: КЩО – Q – НУК (где Q – хелатирование) [17].

Повышение эффективности КЩО может быть достигнуто также при проведении предварительных обработок хлором или диоксидом хлора с расходами химикатов до 10 кг/т [15, 21, 24]. Опытная выработка, проведенная на заводе «Нусум» (Швеция), показала (табл. 1), что предварительная обработка хлором обеспечивает существенное повышение белизны без снижения вязкости при сокращении количества ступеней отбелки.

Таблица 1

**Влияние предварительной обработки хлором на свойства целлюлозы [24]**

Показатель	Значение показателя для схемы отбелки	
	КЩО – X – Щ – Д	X – КЩО – Д
Число Каппа небеленой целлюлозы	35,0	32,5
Вязкость целлюлозы, см <sup>3</sup> /г:		
после КЩО	1000	965
конечная	955	950
Белизна целлюлозы, %:		
после КЩО	–	54,4
конечная	85,5	89,0

Недостатком предварительной обработки хлором является его токсичность и возникновение затруднений при замыкании водооборота.

Для повышения избирательности процесса КЩО используют пероксид водорода, а также добавки, полученные на основе лигнина, – азопроизводные лигнина (АПЛ).

Промышленное применение получил пероксид водорода [9, 19, 20]. Предполагают, что механизм действия пероксида водорода в этом случае следующий: в щелочной среде на стадии КЩО протекают реакции, результатом которых является образование радикалов, обладающих высокой окислительной способностью, в том числе пероксидных радикалов лигнина [9]. Из-за высокого окислительного потенциала продолжительность жизни образующихся радикалов короткая, и они вступают в реакцию практически мгновенно на месте образования. В результате имеет место интенсивная деструкция целлюлозы и конденсация лигнина. Добавка  $H_2O_2$  подавляет образование радикалов лигнина, снижая степень деструкции целлюлозы и конденсации лигнина. Расход пероксида водорода колеблется от 3 ... 5 до 10 кг/т [1, 7].

Чрезвычайно высокую эффективность при использовании их на стадии КЩО показали азопроизводные лигнина (АПЛ), которые ингибируют окислительную деструкцию целлюлозы и взаимодействуют с молекулами остаточного лигнина, способствуя его деструкции и растворению в щелочной среде. АПЛ добавляют непосредственно на ступень КЩО [8]. В качестве добавок на стадии КЩО исследованы следующие АПЛ: лигнин-азобензол, лигнин-азо-*n*-метилбензол, лигнин-азо-*m*-метилбензол, лигнин-азо-*n*-нитробензол, лигнин-азо-*o*-карбоксобензол, лигнин-азо-*n*-сульфобензол, лигнин-азо-1-нафталин, лигнин-1-азо-4-аминодифенил, лигнин-азо-*n*-метоксибензол.

Условия лабораторных испытаний: температура обработки – 110 ... 115 °С, давление – 1 МПа, концентрация массы – 9 %, продолжительность – 60 мин, расход щелочи – 4 % от массы абс. сухого волокна [8]. Результаты исследований показали, что добавка АПЛ на ступень КЩО обеспечивает повышение избирательности делигнификации для различных видов технической целлюлозы. В этом случае не только снижается содержание остаточного лигнина, но и возрастает белизна целлюлозы при одновременном увеличении выхода полуфабриката (табл. 2, 3).

В работах [22, 23] показана возможность повышения эффективности делигнификации целлюлозы при обработке по схеме КЩО – П при активации ступени пероксидной обработки пероксомолибдатом (mP). Использование пероксида водорода при добавке молибдата на ступень П обеспечивает степень делигнификации 40 ... 50 % при температуре обработки 80 °С и продолжительности 180 мин [22]. Количество активатора зависит от числа Каппа и схемы использования. Обычная дозировка составляет 0,2 ... 0,4 кг/т на стадии делигнификации и 0,2 кг/т на стадии активации. Молибден может быть восстановлен в процессе реакции, поэтому количество вновь добавляемого активатора составляет только 20 % от первоначальной дозы [22].

Таблица 2

## Характеристика сульфатной целлюлозы после КЩО в присутствии АПЛ [8]

Сульфатная целлюлоза	Добавка, % от м.в.	Выход, %	Степень полимеризации	Белизна, %	Содержание лигнина, %
Братского ЛПК	Контроль	92,32	1112	53,6	0,98
	Лигнин-азо-бензол, 1,0	93,01	1202	54,6	0,91
Сыктывкарского ЛПК	Лигнин-азо- <i>o</i> -карбокисбензол, 1,0	92,94	1052	55,0	0,90
	Контроль	94,31	908	54,2	0,70
	Лигнин-азо-бензол: 0,1	94,30	915	54,3	0,69
	0,5	94,75	966	57,1	0,51
	1,0	95,28	950	57,2	0,50
	2,0	95,80	1010	55,0	0,62
Кордная Братского ЛПК	Контроль	92,59	800	60,0	0,60
	Лигнин-азо-бензол, 1,0	94,04	836	62,7	0,48
	Лигнин-азо- <i>o</i> -карбокисбензол, 1,0	94,33	853	63,1	0,55

Таблица 3

## Характеристика кордной сульфатной целлюлозы после КЩО в присутствии АПЛ [8]

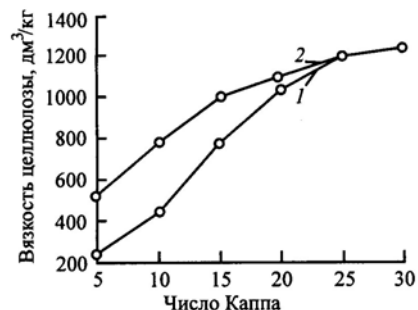
Добавка, % от м.в.	Выход, %	Степень полимеризации	Белизна, %	Содержание лигнина, %
Контроль	93,50	986	55,0	0,83
Лигнин-азо- <i>m</i> -метилбензол, 1,0	95,27	1265	62,9	0,45
Лигнин-азо- <i>n</i> -метилбензол, 1,0	94,91	1059	66,1	0,39
Лигнин-азо- <i>n</i> -нитробензол, 0,5	93,59	1047	54,3	0,90
Лигнин-азо- <i>n</i> -нитробензол, 1,0	95,02	1107	63,2	0,47
Лигнин-азо- <i>n</i> -сульфобензол, 0,1	94,94	980	63,2	0,40
Лигнин-азо- <i>n</i> -метоксибензол, 0,5	94,36	970	63,0	0,41
Лигнин-1-азо-4'-аминодифенил, 0,5	93,55	1105	67,4	0,40
Лигнин-азо-1-нафталин, 0,3	94,57	1057	57,1	0,70

Сама по себе mP-стадия не очень чувствительна к металлам с переменной валентностью (Fe, Mn).

Для того, чтобы предотвратить деградацию пероксида водорода на последующих стадиях, включают стадию хелатирования. Дополнительное преимущество использования перкомоблибата – эффективное удаление около 70 % групп гексенурановой кислоты из лиственной сульфатной целлюлозы при существенном снижении числа Каппа [22].

При отбелке целлюлозы с исходным значением числа Каппа 24 п.ед. при суммарном расходе диоксида хлора 40 кг/т, пероксида водорода 10 кг/т по схеме O-mP-D-E-D белизна и вязкость соответственно выше

Влияние добавки сульфата магния на свойства целлюлозы после КЦО: 1 – без добавки ингибитора; 2 – с добавкой  $MgSO_4$



88 % и  $700 дм^3/кг$  при сопротивлении разрыву  $14,5 мН·м^2/г$  [23]. Некоторым недостатком полученного результата можно считать пониженную вязкость целлюлозы. Обработки молибденом могут быть использованы в схемах ЕСФ и ТСФ при отбелке хвойной и лиственной целлюлозы [23]. Однако высокая стоимость молибдатов также не позволяет сегодня реализовать этот способ в промышленных масштабах.

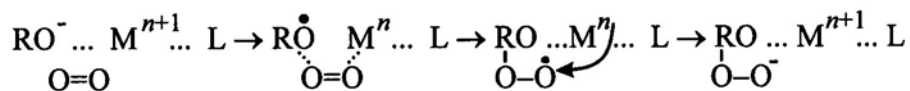
Поскольку процессы, протекающие на стадии КЦО, являются радикальными, и основное разрушающее действие на углеводную часть оказывают пероксидные радикалы лигнина, то на этой стадии хороший эффект обеспечивается добавкой так называемых ингибиторов, которые устраняют влияние солей жесткости воды и металлов переменной валентности, инициирующих процессы образования радикалов [28]. Наиболее дешевыми и распространенными ингибиторами являются соли магния ( $MgCO_3$ ,  $MgSO_4$ ).

На рисунке показано влияние добавки сульфата магния на вязкость целлюлозы после КЦО при расходе сульфата магния – 20 моль/т абс. сухой целлюлозы [16].

В работе [27] представлены результаты, которые подтверждают эффективность использования ингибиторов: сульфат магния на ступени КЦО обеспечивает повышение белизны целлюлозы от 58,3 до 68,0 ... 75,0 %. Условия обработки при этом следующие: давление кислорода – 8 атм, концентрация массы – 10 %, расход сульфата магния – 1 % от целлюлозы, температура – 90 ... 120 °С.

Помимо добавок, повышающих избирательность делигнификации на стадии КЦО, предложен также ряд веществ, которые оказывают каталитический эффект на процесс. Катализ КЦО, как и катализ процессов оксигенирования в органической химии, осуществляется, в основном, соединениями металлов переменной валентности (МПВ).

Исследования, выполненные в России в 80-х годах XX в. [2, 3, 10], показали высокую эффективность катализатора – фенантролина. Добавка 1, 10-фенантролина в количестве 0,1 ... 0,5 % от массы целлюлозы ускоряет делигнификацию в 1,6–2,0 раза и более при сохранении или небольшом повышении прочностных свойств и выхода целлюлозы. Фенантролин образует комплексы с металлами переменной валентности, находящимися в лигноцеллюлозных материалах и соединенными с лигнином координационными или другими типами связей [5]:



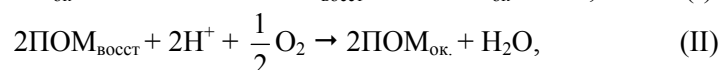
где RO – фенолят-ион в составе макромолекулы лигнина;  
M – металл переменной валентности; L – лиганд

В результате образуется комплекс типа  $[\text{RO}^- \dots \text{M}^{n+1} \dots \text{L}]$ , способный во внешней среде координировать кислород. Структура  $\text{RO}^-$ , входящая в состав этого комплекса, – ионизированная в щелочной среде фенольная структура лигнина. При образовании такого комплекса легче, чем при обработке в отсутствие катализатора, происходит активация фенольных структур лигнина с образованием фенокси-радикала, который легко взаимодействует с кислородом до пероксидных, эпоксидных, диоксирановых интермедиатов. Их разрушение приводит к фрагментации лигнина и ускорению делигнификации [4].

В работе Э.И. Чупки с сотрудниками [13] представлены результаты, свидетельствующие о возможности создания способов делигнификации, в которых совмещается процесс делигнификации с непрерывной генерацией  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Генерация пероксида водорода происходит за счет трансформации молекулярного кислорода. Выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  соизмерим с добавкой этого реагента, обеспечивающей концентрацию его в системе на уровне 3 %. При этом процесс идет непрерывно на протяжении длительного времени, в то время как дискретные добавки  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводят к его значительному самопроизвольному распаду. Этот вариант аналогичен добавке  $\text{H}_2\text{O}_2$  на ступень КЩО, но более эффективен, поскольку в этом случае  $\text{H}_2\text{O}_2$  непрерывно генерируется в системе. В данной работе [13] использовали такие каталитические системы, как  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , порфирины Fe, Cu, Co, Zn, Mn и салькомин. Эффективность генерации пероксида водорода порфиринами и салькомином зависит от вида металла. Наиболее эффективными, по данным [13], являются порфирин Co и салькомин, увеличивающие в сравнимых условиях концентрацию  $\text{OH}^-$  в 27 и 7 раз соответственно [13].

В работах [6, 29] предложено использование на стадии КЩО так называемых полиоксиметалатов (ПОМ), которые устойчивы в широком диапазоне температур, имеют способность обратного окисления кислородом и могут повторно применяться в технологических процессах.

Базовые принципы работы ПОМ в процессе КЩО могут быть представлены двумя последовательными реакциями [29]:



где  $\text{ПОМ}_{\text{ок}}$  и  $\text{ПОМ}_{\text{восст}}$  – окисленный и восстановленный катализатор;  
 $\text{Лигнин}_{\text{ок}}$  – окисленный лигнин.

В промышленности ПОМ как катализатор в процессе кислородно-щелочной делигнификации предложено использовать в конце 90-х годов XX в. По данным [6] при добавке ПОМ на ступень КЩО в количестве, обеспечивающем концентрацию 1... 3 ммоль/л, в течение 1,5 ... 2,0 ч достигается высокая степень делигнификации (более 60 %) лиственной сульфатной целлюлозы.

Однако исследования, проведенные К. Ruuttunen [29], показали более низкую эффективность ПОМ. Возможно, снижение эффекта обусловлено нехарактерными для КЩО условиями обработки: концентрация – 10 %, pH – 5, продолжительность – 90 мин, температура – 90 °С, давление – 0,5 МПа, расход ПОМ – 0,3 ммоль/л или 10 г/кг абс. сухой целлюлозы, расход SiMo – 0,6 ммоль/л из расчета ~ 0,5 г Мо /кг абс. сухой целлюлозы. В качестве катализаторов использовали  $K_6[AlMn(H_2O)W_{11}O_{39}]$  – ПОМ 1 и  $(NH_4)_5H_4[PV_6Mo_6O_{40}]$  – ПОМ 2. Стадия основной делигнификации проходила при щелочной экстракции. При этом максимальная эффективность делигнификации достигалась в том случае, если имела место добавка пероксида водорода (табл. 4).

Таким образом, предложен ряд способов, позволяющих повысить эффективность кислородно-щелочной делигнификации без снижения избирательности процесса.

Эти способы можно разделить на три группы:  
 предварительные окислительные обработки;  
 добавки на ступень КЩО веществ, подавляющих образование пероксидных радикалов;  
 использование окислительно-восстановительных катализаторов.

Таблица 4

**Свойства целлюлозы после кислородной обработки  
в присутствии катализатора и последующей щелочной экстракции**

Добавка	Целлюлоза после кислородной обработки			Целлюлоза после щелочной экстракции		
	Число Каппа	Вязкость, мл/г	Содержание НехА, мкг/кг	Число Каппа	Вязкость, мл/г	Содержание НехА, мкг/кг
Контроль	29,9	1188	26,4	25,9	1176	25,7
ПОМ 1	26,4	1098	24,0	26,7	1166	24,7
ПОМ 1*	26,9	1143	25,6	25,5	1176	23,3
ПОМ 2	26,3	960	26,3	26,3	964	25,3
SiMo	28,8	1127	25,2	26,6	1128	24,2
SiMo+0,2% $H_2O_2$	26,8	1068	23,2	25,5	1062	21,3
SiMo+0,5% $H_2O_2$	26,1	991	19,6	24,0	994	17,4
ПОМ 1+SiMo	27,6	1123	25,0	25,6	1093	23,8
ПОМ 2+SiMo	27,6	980	27,9	25,9	976	25,8
ПОМ 1*+ SiMo	26,9	1112	24,3	25,2	1147	21,0

\* Расход ПОМ – 1,5 ммоль/л (~50 г/кг абс. сухой целлюлозы).

Из всех рассмотренных способов практическое применение нашли только два: добавка пероксида водорода и использование в качестве ингибиторов солей магния. Другие способы, в том числе использование катализаторов, в настоящее время не могут быть реализованы из-за высокой стоимости химикатов и их отсутствия на рынке в требуемых количествах. Поэтому проблему повышения эффективности кислородно-щелочной делигнификации нельзя считать полностью решенной. Кроме того, предлагаемые способы интенсификации КЩО не решают вторую, особенно острую для переработки лиственной древесины проблему – снижение содержания экстрактивных веществ на стадии КЩО. Хотя и существуют химикаты, которые могли бы ее решить, однако опыт их использования недостаточен и необходима их проверка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аким, Г.Л.* Современные методы отбелки сульфитной целлюлозы [Текст] / Г.Л. Аким // ЦБК. – 1994. – № 1–2. – С. 22–23.
2. *Гермер, Э.И.* Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации целлюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 3. О химизме и механизме действия *o*-фенантролина [Текст] / Э.И. Гермер, Ю.Г. Бутко // Химия древесины. – 1983. – № 5. – С. 32–37.
3. *Гермер, Э.И.* Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 4. Влияние pH на кинетику делигнификации [Текст] / Э.И. Гермер // Химия древесины. – 1992. – № 4–5. – С. 46–55.
4. *Гермер, Э.И.* Катализ кислородной делигнификации при получении целлюлозы из древесины [Текст] / Э.И. Гермер // Междунар. научно-техн. конф. PAF-FOR (21 – 23 сент. 1992 г.): информ. сообщения. – СПб, Россия. – С. 38–40.
5. *Гермер, Э.И.* Катализ кислородно-щелочной делигнификации древесного сырья и пути его реализации [Текст] / Э.И. Гермер // Междунар. научно-техн. конф. PAF-FOR (10–12 октября 1994 г.): информ. сообщения. – СПб, Россия. – С. 31–32.
6. *Евтугин, Д.В.* Использование полиокиметалатов в качестве вспомогательной добавки в процессе кислородной делигнификации [Текст] / Д.В. Евтугин, К.П. Нетто // Сб. докл. Междунар. конф. по отбелке, 1–5 июня 1998 г., Хельсинки (Финляндия). – С. 487–492.
7. *Киреева, С.А.* Отбелка сульфитной целлюлозы композициями на основе перуксусной кислоты [Текст]: дисс. ... канд. техн. наук / С.А. Киреева. – Екатеринбург, 2003. – 141 с
8. *Красюк, Л.А.* КЩО технических целлюлоз в присутствии азопроизводных лигнина [Текст] / Л.А. Красюк, В.М. Альбицкая, Н.Е. Рихтер // Химическая переработка древесного сырья: межвуз. сб. науч. тр. / ЛТА. – Л.: ЛТА, 1984. – 136 с.
9. *Кряжев, А.М.* Схемы отбелки сульфитной целлюлозы для бумаг [Текст] / А.М. Кряжев, Ф.В. Шпаков, С.В. Мусинский // ЦБК. – 1998. – № 7–8. – С. 34–38.
10. *Онохин, С.А.* Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации с помощью фенантролина [Текст] / С.А. Онохин, Э.И. Гермер, Ю.Г. Бутко // Безотходные технологические процессы химической переработки древесины и охрана окружающей среды: тез. докл. – Рига, 1981. – С. 39–44.



11. *Спрингер, Э.* Обработка хвойной сульфатной целлюлозы пероксимонсульфатом перед ступенью кислородной делигнификации [Текст] / Э. Спрингер // Tappi. – 1993. – № 8. – С. 194–199.
12. *Хек, Я.* Альтернативные технологии в разработке полностью бесхлорных схем отбелки [Текст] / Я. Хек // Svensk Papperstidn. – 1995. – № 2. – С. 16–18.
13. *Чупка, Э.И.* Проблемы катализа и активации кислорода при делигнификации древесины [Текст] / Э.И. Чупка // PAP-FOR (4–6 октября 1993 г.): пленарные докл. – СПб, Россия. – С. 78–93.
14. *Anderson, J.R.* On-site generation and use of peroxyacids in chemical pulp bleaching [Text] / J.R. Anderson, W. Wilkinson, B. Amini // 81<sup>st</sup> Annu. Meet. Techn. Sec. Can. Pulp and Paper Assoc., Montreal, Febr. 2–3, 1995. – Montreal, 1995. – P. 59–67.
15. *Chakar, F.S.* Extending the limits of oxygen delignification [Text] / F.S. Chakar, L.F. Lucia, A.J. Ragauskas // International Pulp Bleaching Conference Proceed. – Halifax, Nova Scotia, 2000. – P. 123–130.
16. *Dance, C.W.* Pulp Bleaching, Principle and Practices [Text] / C.W. Dance, D.W. Reeve. – Atlanta, Georgia: Tappi Press, 1996. – 868 p.
17. *Desperz, F.* Материалы фирмы «Solvay» (Бельгия) [Text] / F. Desperz, J. Devenys.
18. *Furmann, A.* Influence of TCF and ECF bleaching chemicals on softwood kraft pulp components [Text] / A. Furmann [et al.] // Paperi ja Puu. – 1996. – N 4, Vol. 78. – P. 172–179.
19. *Gellerstedt, G.* The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part 3. The oxidation of conjugated carbonyl structures [Text] / G. Gellerstedt, R. Agnemo // Acta Chem. Scand. B 34. – 1980. – P. 275–280.
20. *Gellerstedt, G.* The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part 5. The formation of stilbenes [Text] / G. Gellerstedt, R. Agnemo // Acta Chem. Scand. B 34. – 1980. – P. 461–462.
21. *Histed, J.* Simplified Bleaching; Environmental Advantages for existing Bleach Plants [Text] / J. Histed // Pulp & Paper Canada. – 1977. – Vol. 98, N 10. – P. 77–80.
22. *Jakara, J.* Activated acidic peroxide delignification of softwood and hardwood kraft pulps [Text] / J. Jakara, J. Patola // Japan Tappi Journal. – 1995. – N 50. – P. 375–381.
23. *Jakara, J.* The use of activated peroxide in ECF and TCF bleaching of kraft pulp [Text] / J. Jakara, J. Patola, S. Martikainen // International nonchlorine bleaching conference. – 1995.
24. *Jamieson, A.* Advances in oxygen bleaching. III. Oxygen bleaching pilot plant operation [Text] / A. Jamieson, S. Noreus, B. Pattersson // Tappi. – 1971. – Vol. 54, N 11. – P. 1903–1908.
25. *Libergott, N.* An overview of new development in pulping & bleaching [Text] / N. Libergott, B. Van Lierop // Pulp & Paper. – 1987.
26. *Lindqvist, B.* Nitrogen dioxide preoxidation before oxygen delignification. – A process for a future? [Text] / B. Lindqvist, A. Marlund, L. Lindstrom // International pulp bleaching conference preprints. – 1985. – P. 221
27. *Makkonen, H.* Oxygen bleaching of a sulphite pulp of easy – bleach grade, with subsequent peroxide bleaching [Text] / H. Makkonen, M. Pitkanen, M. Nikki // Paperi ja Puu. – 1973. – Vol. 55, N 12. – P. 947 – 958.

28. *Robert, A.* questions an answers on O<sub>2</sub> / NaOH bleaching and its practicality [Text] / A. Robert, A. Viallet, P. Rerolle, J.P. Andreolety // Paper Trade J. – 1968. – N 33. – Vol. 152. – P. 40–41.

29. *Ruuttunen, K.* Distribution and reaction of certain polyoxometalate anions in chemical pulp suspensions [Text] / K. Ruuttunen // Dissertation for degree of Doctor of Science in Technology to be presented with due permission of the Department of Forest Products Technology for public examination and debate in PUU 2 Auditorium at Helsinki University of Technology (Espoo, Finland) on the 6<sup>th</sup> of October, 2006. – 48 p.

30. *Samuelson, O.* Treatment of kraft pulp with nitrogen dioxide before oxygen bleaching [Text] / O. Samuelson, U. Ojted // Cellulose Chem. Technol. –1987. – N 21. – P. 129–136.

31. Thompson N., Corbett H. Effect of nitrogen dioxide pretreatment of some properties of oxygen – bleaching kraft pulps [Text] / N. Thompson, H. Corbett // Cellulose Chem. Technol. – 1988. – N 22. – P. 623–631.

BIM Finland OY

Архангельский государственный  
технический университет

Поступила 27.01.07

*U.O. Zibulski<sup>1</sup>, T.B. Pechurina<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>BIM Finland Oy

<sup>2</sup>Arkhangelsk State Technical University

### **Oxygen-alkaline Treatment Stimulation**

Literature data review related to stimulation of oxygen-alkaline delignification is provided.

Keywords: oxygen-alkaline treatment, pulp, lignin, Kappa number.

---