

ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (online)



ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

1 • 2018

СПбГУПТД
НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ
ЦЕНТР
С-Петербург, ул.Ивана Черных, 4

УДК 676.15.017.6

ИК-СПЕКТРЫ И ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ ОЗОНИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© И.И. Осовская^{1*}, В.С. Антонова¹, О.Ю. Деркачева¹, А.В. Авакумова²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: iraosov@mail.ru

² АО Всероссийский научно-исследовательский институт бумаги, 2-й Муринский проспект, 49, Санкт-Петербург, 194021 (Россия)

Снижение расхода диоксида хлора при отбелке целлюлозы является одной из основных проблем технологии получения беленой целлюлозы на российских предприятиях. Разработан модифицированный способ отбелки сульфатной лиственной целлюлозы со ступенью озонирования. Новым в работе является выявление механизма озонирования на структуру целлюлозы на различных ступенях отбелки целлюлозы. Для оценки структурных изменений целлюлозы в процессе отбелки был применен метод ИК-Фурье спектроскопии. Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили калориметрический метод и метод равновесной сорбции.

Показано преимущество совместного использования диоксида хлора и озона при отбелке сульфатной целлюлозы лиственных пород древесины. Полученные результаты физико-химических исследований сопоставлены с физико-механическими параметрами беленой и небеленой целлюлоз на различных ступенях отбелки. Показано влияние озонирования на механизм взаимодействия целлюлозы с отбеливающими реагентами. Эффективная делигнификация при совместном использовании озона и диоксида хлора, позволяет сократить расходы на отбеливающие реагенты. При этом уровень белизны соответствует мировым стандартам. Снижение расхода диоксида хлора способствует уменьшению загрязненности сточных вод, снижая содержание хлорорганических соединений (АОХ).

Ключевые слова: целлюлоза, отбелка, озон, диоксид хлора, ИК-спектры, калориметрия, физико-химические и физико-механические параметры.

Введение

Данное исследование является частью систематических исследований процесса отбелки целлюлозы по новейшим технологиям [1–11]. Выбор схемы отбелки зависит от многих факторов: породы древесины; способа варки; требуемого качества беленой целлюлозы; допустимого содержания загрязняющих веществ в сточной воде; используемого оборудования. В процессе обычной сульфатной варки целлюлоза из хвойной древесины имеет число Каппа 28–32, целлюлоза из лиственной древесины 15–22. Более низкое число Каппа связано с модификацией сульфатного способа варки. Образование и сброс хлорированных органических соединений (АОХ) [12–16] зависит от ряда факторов, в частности, от снижения числа Каппа перед отбелкой и содержания диоксида хлора при отбелке целлюлозы.

Осовская Ираида Ивановна – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии, e-mail: iraosov@mail.ru

Антонова Вероника Сергеевна – ассистент кафедры физической и коллоидной химии, e-mail: iraosov@mail.ru
Деркачева Ольга Юрьевна – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики, e-mail: iraosov@mail.ru

Авакумова Альбина Васильевна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полуфабрикатов, e-mail: iraosov@mail.ru

Целью данного исследования является совершенствование ECF отбелки целлюлозы путем введения в схему отбелки стадии озонирования [1, 2] и выявления механизма влияния озонирования на свойства целлюлозного композита. Новым в работе является выявление механизма озонирования на структуру целлюлозы на различных стадиях отбелки целлюлозы.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

В работе использованы следующие методы исследования: вискозиметрический – для оценки влияния различных степеней отбелки на вязкость целлюлозы, погрешность измерений – 3,0%; растворимость целлюлозы в водных растворах гидроксида натрия и определение количества водорастворимых фракций по стандартным методикам [17], погрешность измерений – 3,0%; фотометрический – для определения уровня белизны целлюлозы, погрешность измерений – 0,1%; аналитический – для определения числа Каппа; физико-механический – для определения разрывной прочности, сопротивления раздиранию [17]. Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили калориметрический метод и метод равновесной сорбции [6]. Структура целлюлозы изучена методом ИК-Фурье спектроскопии.

Объектом исследования служили промышленные образцы сульфатной небеленой целлюлозы из лиственных пород древесины. В таблице 1 представлены свойства целлюлозы после кислородно-щелочной обработки (КЩО).

Таблица 1. Физико-химические свойства сульфатной лиственной целлюлозы после кислородно-щелочной обработки

| Показатели | Целлюлоза после кислородно-щелочной обработки |
|--|---|
| Содержание α -целлюлозы, % | 87,6 |
| Вязкость 1% медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с | 65 |
| Число Каппа | 11,1 |
| Разрывная длина, км | 8,8 |
| Сопротивление излому, число двойных перегибов | 472 |
| Сопротивление раздиранию, Нм/г | 85,9 |
| Массовая доля смол и жиров, масс. % | 0,38 |
| Белизна, % ISO | 55,2 |
| Растворимость в 10% растворе NaOH, масс. % | 12,6 |
| Содержание фракции, экстрагируемой водой ($T = 95^{\circ}\text{C}$), масс. % | 1,5 |
| Сорбция паров воды при $P/P_0=0,975$ | 0,23 |

В основном на предприятиях отрасли отбелка целлюлозы проводится с большим расходом диоксида хлора (более 20 кг/т ц.) по схеме 1:



КЩО – кислородно-щелочная обработка, ЩОП – щелочение с кислородом и пероксидом водорода, Д0, Д1, Д2 – отбелка диоксидом хлора на соответствующих стадиях.

В данной работе сокращение содержания диоксида хлора при отбелке целлюлозы проводили путем введения дополнительной ступени – озонирование целлюлозы (схема 2):



O_3 – озонирование, ЩП – щелочение с пероксидом водорода, П – отбелка пероксидом водорода.

Для оценки структурных изменений целлюлозы был применен метод ИК-Фурье спектроскопии. Ранее на основе ИК-спектров образцов целлюлозы различного происхождения [18–21] была развита модель надмолекулярной структуры целлюлозы, в которой показано, что углеводная часть природных волокон состоит из трех основных компонентов: $\text{ЦI}_{\text{уп}}$ – упорядоченных и $\text{ЦI}_{\text{неуп}}$ – неупорядоченных областей, образованных макромолекулами природной целлюлозы с конформацией ЦI , и неупорядоченных областей $\text{ЦII}_{\text{неуп}}$, образованных макромолекулами, имеющими конформацию, отличную от конформации нативной целлюлозы. Компонент $\text{ЦI}_{\text{неуп}}$ представляет собой области, образованные макромолекулами природной конформации, в которых, в отличие от упорядоченных областей $\text{ЦI}_{\text{уп}}$, строго заданный порядок в структуре цепей частично нарушен различными включениями или другими дефектами, типа концевых групп макромолекул. Компонент $\text{ЦII}_{\text{неуп}}$ представляет собой неупорядоченные области, образованные макромолекулами поверхностных областей. Их цепи не имеют возможности полностью воспроизвести систему водородных связей, характерную для макромолекул внутренних областей. Это приводит к тому, что такие макромолекулы имеют конформацию, отличающуюся от конформации макромолекул областей $\text{ЦI}_{\text{уп}}$ и $\text{ЦII}_{\text{неуп}}$.

Близость спектров гемицеллюз и спектров $\text{ЦП}_{\text{нейп}}$ позволяет считать, что этот спектральный компонент включает в себя также области, образованные гемицеллюозными составляющими. С использованием интенсивностей ряда полос поглощения целлюлозы чувствительных к фазовому и конформационному состоянию целлюлозы была создана компьютерная программа, которая позволяет по ИК-спектру определять для технических целлюлоз и других образцов, не подвергнутых сильным щелочным обработкам, содержание трех компонентов – $\text{ЦП}_{\text{уп}}$, $\text{ЦП}_{\text{нейп}}$ и $\text{ЦП}_{\text{нейп}}$. Модель надмолекулярного строения неоднократно применялась для описания фазовых и конформационных переходов, происходящих с целлюлозой при различных физико-химических воздействиях [22, 23].

Результаты исследования и их обсуждение

Методом ИК-Фурье спектроскопии получены спектры поглощения (рис. 1) и отражения образцов целлюлозы после различных ступеней отбелки. По ИК-спектрам поглощения исследованных образцов целлюлозы были рассчитаны значения параметров надмолекулярной структуры исходной целлюлозы (после КЩО) и после различных стадий отбелки (табл. 2). Как видно из таблицы 2 изменения структурных параметров целлюлозы $\text{ЦП}_{\text{уп}}$ и $\text{ЦП}_{\text{нейп}}$, $\text{ЦП}_{\text{нейп}}$ незначительны на всех ступенях отбелки и связаны с вымыванием растворимых областей в стеклообразной составляющей целлюлозы и гемицеллюлозы в результате частичной деструкции углеводной составляющей.

Для оценки изменения содержания функциональных групп при отбелке целлюлозы были использованы спектры поглощения в области валентных колебаний сопряженных и несопряженных $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ связей в диапазоне частот 1500–1800 cm^{-1} (рис. 2).

По спектрам в области частот 1500–1820 cm^{-1} рассчитаны интегральные интенсивности трех полос поглощения с максимумами при 1595, 1642 и 1728 cm^{-1} , значения которых даны в таблице 3. Параметры I1595 и I1728 – интегральные интенсивности полос поглощения валентных колебаний сопряженных $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ связей при 1595 cm^{-1} и несопряженных $\text{C}=\text{O}$ связей при 1728 cm^{-1} . Параметр I1642 отражает интенсивность полосы поглощения воды с максимумом около 1642 cm^{-1} .

Как видно из таблицы 3 озонирование повышает содержание несопряженных карбонильных и карбоксильных групп, снижая при этом до нуля содержание гексенуроновых кислот (ГУК), являющихся центром сорбции металлов переменной валентности, о чем свидетельствует исчезновение полосы поглощения при 1595 cm^{-1} . Можно отметить отсутствие влияния озонирования на углеводную часть целлюлозы, т.е. конформация ЦП без изменения. Частично наблюдается переход ГУК в несопряженные карбоксильные или карбонильные группы, о чем свидетельствует появившаяся полоса при 1728 cm^{-1} . Однако содержание ГУК на следующей стадии щелочения с пероксидом водорода увеличивается до 5 отн. ед. и снижается до 0 при отбелке диоксидом хлора.

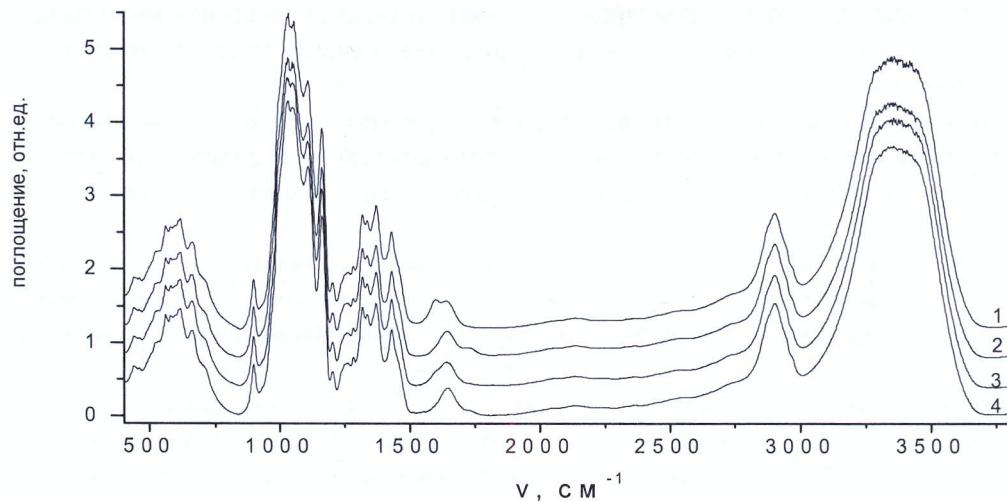


Рис. 1. ИК-спектры поглощения исследованных образцов (4 стадии) в области частот 400–3800 cm^{-1} : 1 – исходный, 2 – после озонирования, 3 – после ЦП, 4 – после диоксида хлора

Таблица 2. Параметры надмолекулярной структуры целлюлозы после различных стадий отбелки по данным ИК-спектроскопии поглощения

| Образцы | $\Pi_{\text{уп}}$ | $\Pi_{\text{нейп}}$ | $\Pi\Pi_{\text{нейп}}$ |
|-------------|-------------------|---------------------|------------------------|
| Исходная | 0,258 | 0,256 | 0,486 |
| Озон | 0,250 | 0,274 | 0,477 |
| ЩП | 0,252 | 0,254 | 0,494 |
| ДХ | 0,267 | 0,268 | 0,465 |
| Погрешность | 0,005 | 0,005 | 0,005 |

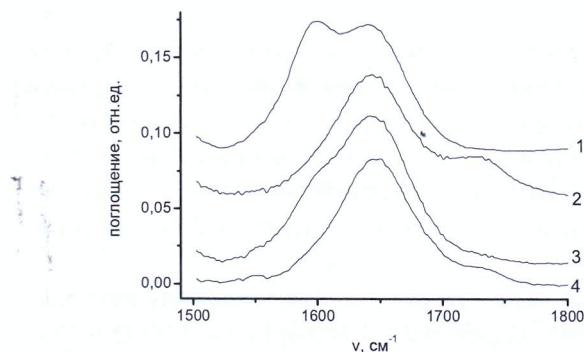


Рис. 2. ИК-спектры поглощения исследованных образцов (4 стадии) в области частот 1500–1820 cm^{-1} :
1 – исходный, 2 – после озонирования, 3 – после ЩП, 4 – после диоксида хлора

Таблица 3. Параметры целлюлозы после различных стадий отбелки по данным спектров поглощения в области 1800–1550 cm^{-1}

| Образцы | $\Pi 1728$, отн.ед. | $\Pi 1642$, отн.ед. | $\Pi 1595$, отн.ед. |
|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Исходная | 0 | 19,43 | 16,34 |
| Озон | 4,8 | 27,7 | 0 |
| ЩП | 0 | 29,23 | 4,96 |
| ДХ | 1,25 | 29,21 | 0 |
| Погрешность | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

Наряду со спектрами поглощения были проанализированы ИК-спектры отражения образцов целлюлозы после различных ступеней отбелки (рис. 3). На рисунке 4 для наглядности представлены спектры поглощения после преобразования спектров отражения исследованных образцов в области поглощения функциональных групп, показывая изменение интенсивностей полос при 1595, 1642 и 1728 cm^{-1} (табл. 4). Данные рисунков 3–4 и таблицы 4 свидетельствуют о сильной корреляции спектров поглощения и отражения исследованных образцов. Спектры отражения важны для оценки влияния последней стадии П, которая показала снижение ГУК и снижение СО и СООН групп, что указывает на селективность воздействия пероксида водорода.

Полученные данные дополнены результатами калориметрических измерений взаимодействия целлюлозы с жидкой водой (теплоты смачивания). Термодинамические измерения целлюлозы до и после озонирования выполнены на калориметре типа Кальве C80 (Setaram). Результаты измерений представлены в таблице 5, погрешность измерений – 0,5%.

Как видно из таблицы 5, полученные теплоты смачивания и сорбция паров воды при $P/P_0=0,975$ согласуются с результатами ИК-спектроскопии. Некоторое повышение теплот смачивания беленой целлюлозы и сорбции паров воды в сравнении с целлюлозой после озонирования связано с незначительной аморфизацией целлюлозы при щелочении с пероксидом водорода.

В таблице 6 представлены данные суммарного расхода отбеливающих реагентов, из которых видно, что использование ступени озонирования позволяет снизить расход диоксида хлора до 15 кг/т, в то время как по технологии по схеме 1 расход составляет 22 кг/т. При этом уровень белизны соответствует мировым стандартам (89,5% ISO), а содержание хлорогранических соединений АОХ в сточных водах снизилось на 30% и составляет 0,21 кг/т.ц. и не превышает нормы, которые соответствуют мировым стандартам. Также из таблицы 6 следует, что отбелка целлюлозы по разработанной технологии не приводит к заметному снижению механических показателей опытных отливок.

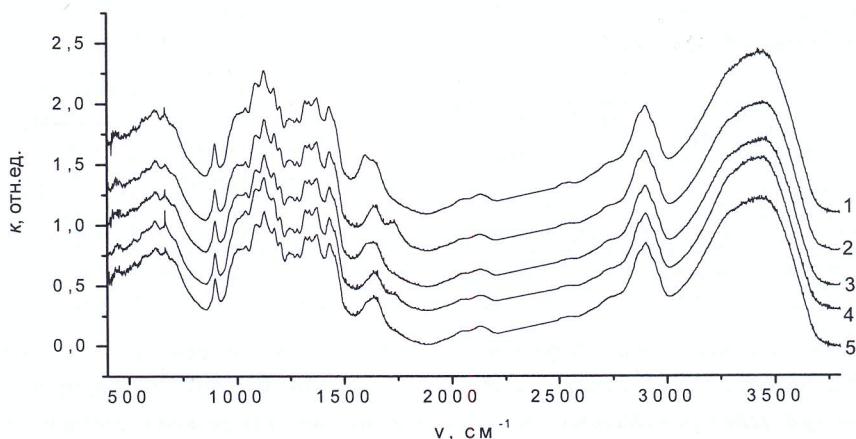


Рис. 3. ИК-спектры поглощения после преобразования спектров отражения функцией Кубелки-Мунка (k) исследованных образцов (5 стадий) в области частот $400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$: 1 – исходный, 2 – после озонирования, 3 – после ЩП, 4 – после диоксида хлора, 5 – после пероксида водорода

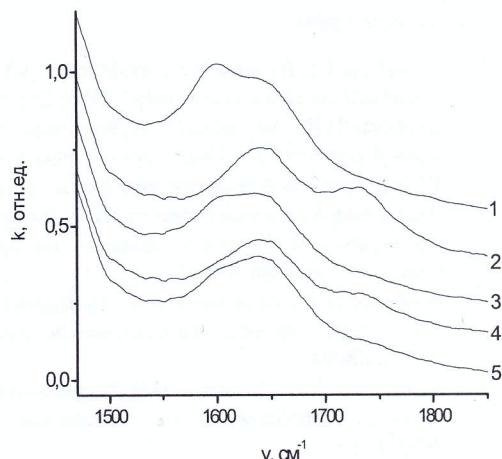


Рис. 4. ИК-спектры поглощения исследованных образцов (5 стадий) в области частот $1480\text{--}1850\text{ см}^{-1}$, пересчитанные из спектров отражения: 1 – исходный, 2 – после озонирования, 3 – после ЩП, 4 – после диоксида хлора, 5 – после пероксида водорода

Таблица 4. Параметры целлюлозы после различных стадий отбелки по данным ИК-спектров отражения в области $1800\text{--}1550\text{ см}^{-1}$

| Образцы | I1728, отн.ед. | I1642, отн.ед. | I1595, отн.ед. |
|-------------|----------------|----------------|----------------|
| Исходная | 0,00 | 25,2 | 5,38 |
| Озон | 9,33 | 25,0 | 0,80 |
| ЩП | 0,00 | 21,8 | 3,00 |
| ДХ | 2,42 | 20,7 | 1,05 |
| П | 0,00 | 24,3 | 2,42 |
| Погрешность | 0,1 | 0,5 | 0,1 |

Таблица 5. Интегральные теплоты взаимодействия целлюлозы с водой и сорбция паров воды при $P/P_0=0,975$

| Целлюлоза | ΔH кДж/кг ц | A, г H_2O /г ц |
|---|---------------------|------------------|
| Исходная целлюлоза после ступени КЦО | 50,93 | 0,23 |
| Целлюлоза после озонирования | 49,14 | 0,20 |
| Целлюлоза после щелочения с пероксидом водорода | 50,30 | 0,23 |
| Целлюлоза после обработки диоксидом хлора | 48,10 | 0,19 |
| Целлюлоза после добрелки пероксидом водорода | 52,50 | 0,25 |

Таблица 6. Расход диоксида хлора по разработанной схеме и показатели качества беленой лиственной сульфатной целлюлозы

| Схема отбелки | Расход диоксида хлора, кг/т в.с.ц. | Показатели качества беленой целлюлозы | | | | | |
|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|---|-----------------|-------------|--------------|
| | | Белизна, % ISO | Разрывная длина, км | Индекс сопротивления при растяжении, Нм/г | Вязкость, мПа·с | Число Каппа | АОХ, кг/т.ц. |
| O ₃ – ШП – Д – П | 15 | 89,5 | 8,1 | 76,8 | 38,5 | 0,9 | 0,21 |
| Исходный образец | – | 55,2 | 8,8 | 85,9 | 65,0 | 11,1 | – |

Выходы

1. Разработана схема отбелки сульфатной лиственной целлюлозы со ступенью озонирования при низком расходе диоксида хлора и получены физико-химические и физико-механические параметры целлюлозы, которые показали преимущество совместного использования диоксида хлора и озона.
2. На основании данных ИК-спектроскопии и калориметрии рассмотрен механизм взаимодействия отбеливающих реагентов с целлюлозой на всех стадиях отбелки.
3. Эффективная делигнификация при совместном использовании озона и диоксида хлора, позволяет сократить расход диоксида хлора. Снижение расхода диоксида хлора способствует уменьшению загрязненности сточных вод. Показатель АОХ снижается с 0,27 кг/т. ц. до 0,21 кг/т. ц.

Список литературы

1. Osovskaya I.I., Baikova V.S., Avakumova A.V. Effectiveness of ozone and chlorine dioxide treatment on the properties of sulfonated deciduous pulp // Fibre Chemistry. 2015. Vol. 47. N3. Pp. 161–165.
2. Осовская И.И., Антонова В.С., Деркачева О.Ю., Авакумова А.В. Теплоты гидратации и ИК-спектры озонированной целлюлозы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конференции. Барнаул, 2017. С. 56.
3. Авакумова А., Баста Ю., Быстрова Т., Вакерберг Э., Дейк Г., Дельбрю У., Лундгрин П., Пузырев С. Современная технология отбелки волокнистых полуфабрикатов. Т. 1. Отбеливающие реагенты. Теоретические основы отбелки. СПб, 1998. 131 с.
4. Осовская И.И., Авакумова А.В., Полторацкий Г.М. Исследование влияния ксиланазных ферментов на свойства сульфатной лиственной целлюлозы // Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. 2012. Т. 17. №3. С. 88–90.
5. Авакумова А.В., Осовская И.И. Гидрофильтные свойства целлюлозы после ферментативной обработки // Современные проблемы науки о полимерах: тезисы докладов научной конференции молодых ученых. СПб, 2005. С. 12.
6. Байкова В.С., Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Влияние размола на термодинамические свойства целлюлозы // Химия растительного сырья. 2015. №1. С. 175–180.
7. Байкова В.С., Осовская И.И., Ракитина Г.В. Сорбционные свойства неразмолотых целлюлозных волокон // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. №6. С. 74–78.
8. Синяв К.А. Технология отбелки целлюлозы пероксидом водорода и хлоритом натрия: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2012. 16 с.
9. Хакимова Ф.Х., Синяв К.А. Отбелка сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и хлоритом натрия // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 57–62.
10. Милovidova L.A., Komarova G.B., Sевастьянова Ю.В. и др. Особенности делигнификации при варке и отбелке в современных технологических схемах производства сульфатной беленой целлюлозы // Физикохимия лигнина: Материалы международной конференции. Архангельск, 2005. С. 114–118.
11. Патент № 2445415 (РФ). Способ отбелки сульфатной целлюлозы / Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, К.А. Синяв, О.А. Носкова / 20.03.2012.
12. Мандре Ю.Г., Аким Э.Л. Вступление России в ВТО и проблемы водосбережения на целлюлозно-бумажных предприятиях // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. №3. С. 66–71.
13. Ковалева Н.Е., Авакумова А.В., Кряжев А.М., Зорина А.И., Николаева Т.А. Удаление металлов переменной валентности из целлюлозы в схемах отбелки ECF и TCF // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1997. №5–6. С. 12–17.
14. Jean-Christophe Hostachy. Ozone-enhanced bleaching of softwood kraft pulp // TAPPI Journal. 2010. Pp. 14–21.
15. 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.
16. Медведева Е.Н., Вершаль В.В., Бабкин В.А. Пероксид водорода – перспективный реагент для создания экологически чистой технологии производства целлюлозы // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. №4. С. 343–354.
17. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 512 с.

18. Sukhov D.A., Zhilkin A.N., Valov P.M., Terentiev O.A. Cellulose structure in relation to paper properties // TAPPI Journal. 1991. Vol. 74. N3. Pp. 201–204.
19. Sukhov D.A. Hydrogen bonds in natural and mercerized cellulose fibers based on Raman spectroscopic data // Fiber Chemistry. 2003. Vol. 35. N4. Pp. 277–282.
20. Сухов Д. А. Систематизация целлюлоз различного происхождения по их строению // Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. 2012. Т. 17. №3. С. 53–56.
21. Деркачева О.Ю. Определение структуры волокон целлюлозы по инфракрасным спектрам отражения бумаги // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. №6. С. 947–953.
22. Fiskari J., Derkacheva O., Kulomaa T., Sukhov D. Quick non-destructive analysis of lignin condensation and precipitation by FTIR // Cellulose Chemistry and Technology. 2016. Vol. 50. N2. Pp. 213–217.
23. Деркачева О.Ю., Сухов Д.А. Применение ИК-спектроскопии для анализа изменения структуры целлюлозы при механическом воздействии // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2014. №20. С. 85–90.

Поступило в редакцию 10 июля 2017 г.

После переработки 17 октября 2017 г.

Osovskaja I.I.^{1}, Antonova V.S.¹, Derkacheva O.Ju.¹, Avakumova A.V.² IR SPECTRA AND HEATS OF HYDRATION OF THE OZONATED PULP*

¹ Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Ivana Chernykh st., 4, St. Petersburg, 198095 (Russia), e-mail: iraosov@mail.ru

² JSC All-Russian Scientific Research Institute of Paper, 2nd Murinsky prospekt, 49, St. Petersburg, 194021 (Russia)

Reduce the consumption of chlorine dioxide in the bleaching of pulp is one of the main problems of technology of production of bleached pulp at Russian enterprises. We have developed a modified method of bleaching of sulphate hardwood pulp with a degree of ozonation. The new in work is the identification of the mechanism of ozonation on the structure of cellulose at different stages of the pulp bleaching. To assess structural changes of cellulose in the process of bleaching was used technique for IR spectroscopy. To characterize the hydrophilic properties of the cellulose used a calorimetric method and the method equilibrium sorption.

Showed an advantage of using both chlorine dioxide and ozone in the bleaching of sulphate hardwood pulp. The obtained results of physical and chemical research associated with physico-mechanical properties of bleached and unbleached cellulose at different stages of bleaching. Shows the effect of ozonation on the mechanism of interaction of cellulose with bleaching agents. Effective delignification in the joint use of ozone and chlorine dioxide, can reduce the cost of bleaching chemicals. The brightness level corresponds to the world standards. and the content of organochlorine compounds (AOH) decreased by 30%. Reduce the consumption of chlorine dioxide helps to reduce contamination of waste water, reducing the content of organochlorine compounds (AOH).

Keywords: cellulose, bleaching, ozone, chlorine dioxide, IR spectra, calorimetry, physico-chemical and physico-mechanical parameters.

* Corresponding author.

References

1. Osovskaya I.I., Baikova V.S., Avakumova A.V. *Fibre Chemistry*, 2015, vol. 47, no. 3, pp. 161–165.
2. Osovskaya I.I., Antonova V.S., Derkacheva O.Iu., Avakumova A.V. *Novye dostizheniya v khimii i khimicheskoi tekhnologii rastitel'nogo syr'ia: materialy VI Vserossiiskoi konferentsii*. [New achievements in chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the VI All-Russian Conference]. Barnaul, 2017, p. 56. (in Russ.).
3. Avakumova A., Basta Iu., Bystrova T., Vakerberg E., Deik G., Del'bro U., Lundgrin P., Puzyrev S. *Sovremennaia tekhnologiya otbelki voloknistykh polufabrikatov. T. 1. Otbelivaiushchie reagenty. Teoreticheskie osnovy otbelki*. [Modern technology of bleaching fibrous semi-finished products. Vol. 1. Whitening reagents. Theoretical basis of bleaching]. St. Petersburg, 1998, 131 p. (in Russ.).
4. Osovskaya I.I., Avakumova A.V., Poltoratskii G.M. *Izvestiya VUZov. Tekhnologiya legkoi promyshlennosti*, 2012, vol. 17, no. 3, pp. 88–90. (in Russ.).
5. Avakumova A.V., Ososkaia I.I. *Sovremennye problemy nauki o polimerakh: tezisy dokladov nauchnoi konferentsii molodykh uchenykh*. [Modern problems of the science of polymers: abstracts of the scientific conference of young scientists]. St. Petersburg, 2005, p. 12. (in Russ.).
6. Baikova V.S., Ososkaia I.I., Poltoratskii G.M. *Khimia rastitel'nogo syr'ia*, 2015, no. 1, pp. 175–180. (in Russ.).
7. Baikova V.S., Ososkaia I.I., Rakitina G.V. *Izvestiya VUZov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologii*, 2015, no. 6, pp. 74–78. (in Russ.).
8. Siniaev K.A. *Tekhnologija otbelki tselliulozy peroksidom vodoroda i khloritom natriia: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk*. [Technology bleaching of cellulose with hydrogen peroxide and sodium chloride: author's abstract. dis. ... cand. tech. science]. Ekaterinburg, 2012, 16 p. (in Russ.).
9. Khakimova F.Kh., Siniaev K.A. *Khimia rastitel'nogo syr'ia*, 2013, no. 3, pp. 57–62. (in Russ.).
10. Milovidova L.A., Komarova G.V., Sevast'yanova Iu.V. i dr. *Fizikokhimiia lignina: Materialy mezhdunarodnoi konferentsii*. [Physicochemistry of lignin: Proceedings of the International Conference]. Arkhangelsk, 2005, pp. 114–118. (in Russ.).
11. Patent 2445415 (RU). 20.03.2012. (in Russ.).
12. Mandre Iu.G., Akim E.L. *Tselliuloza. Bumaga. Karton*, 2012, no. 3, pp. 66–71. (in Russ.).
13. Kovaleva N.E., Avakumova A.V., Kriahev A.M., Zorina A.I., Nikolaeva T.A. *Tselliuloza. Bumaga. Karton*, 1997, no. 5–6, pp. 12–17. (in Russ.).
14. Jean-Christophe Hostachy. *TAPPI Journal*, 2010, pp. 14–21.
15. Gliad V.M., Politova N.K., Ponomarev D.A. *Khimia rastitel'nogo syr'ia*, 2009, no. 4, pp. 27–30. (in Russ.).
16. Medvedeva E.N., Vershal' V.V., Babkin V.A. *Khimia v interesakh ustochivogo razvitiia*, 1996, no. 4, pp. 343–354. (in Russ.).
17. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tselliulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 512 p. (in Russ.).
18. Sukhov D.A., Zhilkin A.N., Valov P.M., Terentiev O.A. *TAPPI Journal*, 1991, vol. 74, no. 3, pp. 201–204.
19. Sukhov D.A. *Fiber Chemistry*, 2003, vol. 35, no. 4, pp. 277–282.
20. Sukhov D. A. *Izvestiya VUZov. Tekhnologija legkoi promyshlennosti*, 2012, vol. 17, no. 3, pp. 53–56. (in Russ.).
21. Derkacheva O.Iu. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*, 2014, vol. 81, no. 6, pp. 947–953. (in Russ.).
22. Fiskari J., Derkacheva O., Kulomaa T., Sukhov D. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2016, vol. 50, no. 2, pp. 213–217.
23. Derkacheva O.Iu., Sukhov D.A. *Fiziko-khimia polimerov: sintez, svoistva i primenenie*, 2014, no. 20, pp. 85–90. (in Russ.).

*Received July 10, 2017**Revised October 17, 2017*