

УДК 676.022.1:668

РЕКУПЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ВАРОЧНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫХ ВАРКАХ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

© *А.В. Вураско**, *А.Р. Минакова*, *Е.И. Симонова*

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия), e-mail: vurasko2010@yandex.ru

Показана возможность рекуперации отработанного варочного раствора с восполнением недостающего количества делигнифицирующих реагентов при окислительно-органосольвентной варке недревесного растительного сырья (рисовой шелухи) с предварительной щелочной обработкой и получением технической целлюлозы с заданными свойствами. Анализ научно-патентной информации выявил, что для регенерации отработанных варочных растворов при окислительно-органосольвентных варках используют два способа регенерации: азеотропную перегонку и возврат части отработанного варочного раствора на повторную варку с восполнением недостающего количества реагентов. Для окислительно-органосольвентных варок недревесного растительного сырья наиболее перспективным является второй вариант. Во избежание сохранения минеральных компонентов в технической целлюлозе недревесное растительное сырье подвергают щелочной обработке. Для достижения цели решены следующие задачи: проведена щелочная обработка шелухи риса с получением волокнистого материала; проведена окислительно-органосольвентная варка волокнистого материала в стандартных условиях с получением технической целлюлозы как эталонного образца; отработанные варочные растворы укреплены свежей равновесной перуксусной кислотой до необходимого содержания варочных компонентов с учетом жидкостного модуля; с полученными варочными композициями проведены окислительно-органосольвентные варки волокнистого материала. Установлено, что для получения технической целлюлозы с рекуперацией отработанного варочного раствора требуется в два раза меньше уксусной кислоты и в 1.7 раза свежей воды по сравнению с окислительно-органосольвентной варкой в стандартных условиях при неизменном количестве едкого натра.

Ключевые слова: окислительно-органосольвентная делигнификация, недревесное растительное сырье, целлюлоза, лигнин, регенерация отработанных варочных растворов.

Введение

Недревесное растительное сырье, в частности, солому злаковых культур перерабатывают преимущественно традиционными щелочными способами варки – натронным и сульфатным. В связи с высокой зольностью сырья, короткой длиной волокон, неоднородностью макро- и микроструктуры при переработке недревесного растительного сырья возникают технологические трудности [1, 2]. При щелочных способах варки рисовой соломы практически весь минеральный компонент переходит в черный щелок и из-за этого возникают затруднения при выпарке щелоков [3], каустизации и при обжиге известкового шлама [4], отбелке технической целлюлозы [5].

Вураско Алеся Валерьевна – заведующая кафедрой технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, доктор технических наук, профессор, e-mail: Vurasko2010@yandex.ru

Минакова Анастасия Рашитовна – доцент кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, кандидат технических наук, доцент, e-mail: galimova_ar@mail.ru

Симонова Елена Игоревна – старший преподаватель кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, e-mail: bliznyakova1989@mail.ru

Активное изучение делигнификации древесины органическими перекислотами началось с 1979–1980 гг., о чем свидетельствует ряд статей [6-9] и авторских свидетельств [10, 11]. В Финляндии в 1984 г. разработаны промышленные двух- и трехстадийные варки с перуксусной и пермуравьиной кислотами, получившие название MİLOX [12]. Основным преимуществом этого способа по сравнению с щелочными способами варки явля-

* Автор, с которым следует вести переписку.

ется отсутствие проблем при регенерации химикатов, связанных с высоким содержанием кремния в однолетних растениях. Это обусловлено кислой средой варки, при которой минеральный компонент остается в целлюлозе, а не переходит в щелок. Минеральный компонент удаляется из целлюлозы только в процессе отбели. Анализ эффективности работы пилотной установки показал высокую энергозатратность, связанную с регенерацией отработанной варочной кислоты, и в связи с этим низкую конкурентоспособность [13].

В настоящее время органосольвентными варками (ОСВ) принято называть варки растительного сырья в среде органического растворителя. Многие авторы делигнификацию в растворе уксусной кислоты и пероксида водорода с применением различных катализаторов, а также делигнификацию в водном растворе равновесной перуксусной кислоты (рПУК) называют органосольвентной. Однако, как отмечено в работе [14], относительно низкая концентрация уксусной кислоты в варочном растворе 22–28% не способствует растворению лигнина. Поскольку нет общепринятой единой классификации варок нетрадиционными способами с указанием допустимых концентраций, условно будем называть эти группы варок окислительно-органосольвентными. Большое количество исследований посвящено окислительно-органосольвентным варкам (ООСВ) в среде уксусной кислоты и пероксида водорода различных пород древесины [15, 16] и недревесного растительного сырья (солома пшеницы [17–19], льна [20] и льняной костры [21] и т.д.) в среде « $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ » [16] с применением катализаторов. Активно исследуются ООСВ в среде уксусной и рПУК. Отличительной особенностью этих варок является использование для приготовления варочного раствора рПУК [22]. ООСВ растительного сырья проводят композицией, содержащей рПУК, уксусную кислоту, стабилизатор пероксидных соединений, H_2O_2 в оптимальных соотношениях [23–25]. Для удаления минеральных компонентов из недревесного растительного сырья проводят щелочную обработку. ОСВ и ООСВ имеют большой потенциал для получения технической целлюлозы из растительного сырья. Однако в предложенных технологиях не решены вопросы регенерации отработанных варочных растворов (ОВР). В настоящее время предложены следующие варианты.

Регенерация уксусной и муравьиной кислот при ОСВ. Основным способом регенерации концентрированных водных растворов карбоновых кислот служит ректификация [26]. К сложностям регенерации карбоновых кислот относят: высокую температуру кипения кислот; сложность промывки технической целлюлозы без разбавления кислоты; образование азеотропа при ректификации кислот; способность муравьиной кислоты при температуре 150–160 °С разлагаться на воду и оксид углерода; высокую коррозионность кислот; высокие энергозатраты. Все это затрудняет регенерацию растворителя.

Регенерация отработанных варочных растворов при ООСВ. Большинство работ посвящено изучению химических процессов и кинетики делигнификации, свойствам технической целлюлозы и компонентам деструкции лигноуглеводного комплекса и т.п., лишь в некоторых работах авторы затрагивают вопросы переработки [27] и многократного использования ОВР [28].

Варки с регенерацией уксусной кислоты методом азеотропной перегонки. В отличие от сульфатных и сульфитных щелоков уксуснокислотный варочный раствор при варке древесины не содержит минеральных компонентов, что упрощает его комплексную переработку с частичным возвращением регенерированного щелока в технологический цикл. В работе [27] предложена регенерация органических растворителей при варке древесины в водной среде смеси этанола и уксусной кислоты. ОВР загружают в куб ректификационной установки периодического действия и производят отбор дистиллята по фракциям в сборники: эфирно-спиртовой, спиртовой фракции и кислой воды. «Освобожденную» от смолистых веществ уксусную кислоту и спиртовую фракцию направляют на приготовление сольвента требуемого состава. По полученным результатам составлен материальный баланс процесса регенерации сольвента в пересчете на летучую часть щелока. Недостатками способа регенерации является накопление смолистых веществ в кубе за счет протекания нежелательных химических превращений.

В работах для варки березы и лиственницы [28] и соломы пшеницы [17, 18] предложены схемы регенерации ОВР. ОВР регенерируют в вакуумном испарителе. Регенерированный прозрачный дистиллят возвращают на варку, а из кубового остатка выделяют низкомолекулярный лигнин. Анализ отгона уксусной кислоты показал, что в нем содержится 26% уксусной кислоты, а исходный варочный раствор содержал 25% [29]. Следовательно, уксусная кислота при делигнификации не расходуется и ее можно снова использовать в процессе варки. Объем ОВР при делигнификации соломы пшеницы составляет 80–85% от объема исходного. Выход регенерированного раствора достигает 90–95% от объема ОВР.

ООСВ с возвратом ОВР с восполнением недостающего количества реагентов. Авторами работ [30, 31] установлено, что часть пероксида водорода расходуется на образование перуксусной кислоты с последующим окислением лигнина, часть теряется при разложении с выделением молекулярного кислорода

($\approx 23\%$). Удельный расход H_2O_2 на варку составляет 35–40% от массы древесины, что соответствует 28% от его первоначального количества. Остаток пероксида водорода может быть возвращен в технологический процесс на стадию приготовления нового варочного раствора. Для проверки возможности получения целлюлозы с частичным рециклом ОВР проведена серия перуксуснокислых варок хвойных опилок из 20 циклов [32]. Каждую последующую варку проводили ОВР с предыдущей варки с добавлением недостающего количества реагентов. Анализ результатов показал, что рецикл отработанных растворов не отразился на балансе по H_2O_2 и уксусной кислоте. Выход и массовая доля лигнина в целлюлозе находятся в пределах погрешности эксперимента. Авторами [32] сделан вывод о возможности многократного использования ОВР без ухудшения качества технической целлюлозы.

Таким образом, при ООСВ с регенерацией уксусной кислоты методом азеотропной перегонки концентрация уксусной кислоты в регенерированной сопоставима со свежей, но пероксид водорода разлагается. Поэтому такая кислота может быть использована для приготовления варочной кислоты без дополнительного укрепления концентрированной уксусной кислотой. При варке древесины и недревесного растительного сырья ОВР не содержит минеральных компонентов (в отличие от сульфатной и сульфитной варки), что позволяет комплексно его перерабатывать. Однако извлечение компонентов из кубового остатка осложняется накоплением смолистых веществ. При варке недревесного растительного сырья ОСВ и ООСВ весь минеральный компонент, содержащийся в сырье, остается в технической целлюлозе и увеличивает ее зольность. В связи с этим целесообразно проводить предварительную щелочную обработку недревесного растительного сырья для удаления из него минеральных компонентов. К перспективным с точки зрения регенерации отнесем ООСВ с возвратом ОВР на последующую варку с восполнением недостающего количества реагентов. Следовательно, совершенствование технологии получения целлюлозы ООСВ из недревесного растительного сырья с рекуперацией ОВР является актуальным.

Цель работы – оценка возможности рекуперации ОВР при ООСВ с предварительной щелочной обработкой шелухи риса и получением технической целлюлозы с заданными свойствами. Для достижения цели необходимо решить следующие задачи: провести щелочную обработку шелухи риса с получением волокнистого материала; провести ООСВ волокнистого материала в стандартных условиях с получением технической целлюлозы, как эталонного образца; получить и проанализировать варочные композиции с различным соотношением свежего и отработанного варочных растворов; ОВР укрепить свежей рПУК до необходимого содержания основных варочных компонентов с учетом жидкостного модуля; с полученными варочными композициями провести ООСВ волокнистого материала и определить основные показатели технической целлюлозы; провести сравнительный анализ расхода реагентов по результатам расчета материального баланса.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали шелуху риса (Краснодарский край, урожай 2015 г.). Компонентный состав рисовой шелухи и технической целлюлозы определяли по методикам: влажность ГОСТ 16932; зольность ГОСТ 18461; массовая доля лигнина ГОСТ 11960. Для рисовой шелухи определяли массовую долю экстрактивных веществ, растворимых в органических растворителях (хлористый метилен) по ГОСТ 6841, массовую долю веществ, растворимых в горячей воде и массовую долю целлюлозы (по Кюршнеру-Хофферу) по методикам, изложенным в [33]. Дополнительно для технической целлюлозы определяли белизну (ГОСТ 7690). Исследуемая в работе рисовая шелуха имеет следующий компонентный состав, % от абсолютно-сухого сырья (а.с.с.): целлюлоза Кюршнера-Хоффера – 38.6 ± 1.0 ; массовая доля лигнина – 31.3 ± 0.2 ; вещества, растворимые в хлористом метиле – 2.0 ± 0.5 ; в горячей воде – 11.0 ± 0.5 ; массовая доля золы – 16.9 ± 0.1 .

Щелочная обработка и ООСВ. Щелочную обработку растительного сырья и варку волокнистого материала проводили в лабораторной реакторной системе LR-2.ST. Щелочную обработку шелухи риса проводили при условиях: масса рисовой шелухи 200 г а.с.с., концентрация раствора NaOH 40 г/л, продолжительность подъема температуры до $90^\circ C$ – 15 мин; продолжительность обработки при $90^\circ C$ 60 мин; жидкостный модуль 10 : 1. По окончании обработки щелочной раствор отбирали вакуумированием до 80% от первоначального объема и проводили ООСВ без промежуточной промывки волокнистого материала. К деминерализованному волокнистому материалу добавляли варочный раствор с расходом 0.8 г/г к волокнистому материалу известной влажности в соответствии с жидкостным модулем 1 : 10. Продолжительность подъема температуры до $90^\circ C$ 60 мин, варка при $90^\circ C$ – 90 мин. По окончании варки ОВР отбирали вакуумированием до 80% от первоначального объема. Целлюлозную массу промывали и анализировали.

Приготовление рПУК по методике [25]. Приготовление варочного раствора: к рассчитанному количеству рПУК добавляют стабилизатор пероксидных соединений в количестве 0.01% от а.с.с. и дистиллированную воду для достижения жидкостного модуля. Перед началом и по окончании варочного процесса проводили анализ свежеприготовленного и ОВР по методикам, изложенным в [25].

Обсуждение результатов

Проведение ООСВ в стандартных условиях. При варке волокнистого материала, полученного после щелочной обработки шелухи риса, со свежеприготовленным варочным раствором получена техническая целлюлоза со следующими характеристиками: выход – 69.2% от а.с.с.; массовая доля лигнина – 2.4% от абсолютно сухой целлюлозы (а.с.ц.); белизна – 89%. Полученный после варки ОВР отбирали и анализировали. Концентрации основных варочных компонентов в свежеприготовленных и отработанных растворах представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 следует, что концентрация H_2O_2 в ОВР составляет 2.5%, что соответствует 75.7% от исходно взятого, следовательно, на химические реакции и термическое разложение израсходовано 24.2%. Эти данные согласуются с ранее проведенными исследованиями [32]. Концентрация перуксусной кислоты после делигнификации снижается до 22.8% от исходно взятого, следовательно, расход на основные химические реакции и термическое разложение составляет 77.2%. Концентрация уксусной кислоты возрастает в 1.26 раза, что обусловлено разложением перуксусной кислоты на уксусную кислоту и H_2O_2 .

Авторами работ [14, 32] отмечено, что одноступенчатая перуксусноокислая варка хвойной древесины с рециклом ОВР приводит к накоплению продуктов деструкции лигнина и углеводов. В нашем случае при предварительной щелочной обработке из недревесного растительного сырья удаляются 99.5% смол и жиров, 84.6% минеральных компонентов, 70.9% лигнина от исходного содержания этих компонентов в сырье. Удаленные компоненты остаются в щелочном растворе. Вследствие этого продуктов накопления деструкции лигнина и углеводов в ОВР в процессе ООСВ практически не происходит. Для стандартных условий проведения щелочной обработки и ООСВ рассчитан материальный баланс по уксусной кислоте и едкому натру с учетом их мольных соотношений и концентраций. Потери химикатов на нецелевое расходование не учитывали.

Для получения 100 г а.с.ц. при выходе 69.2% от а.с.с. требуется 64 г NaOH, 224 г уксусной кислоты и 3984 г воды. В ходе щелочной обработки получают отработанный щелочной раствор с концентрацией NaOH 1.75% (расчетные данные) и 2% (экспериментальные данные), содержащий минеральные компоненты растительного сырья, а также продукты деструкции смол, жиров, лигнина и углеводов. В ходе ООСВ получают ОВР с концентрацией уксусной кислоты 25.2% (расчетные данные) и 25.0% (экспериментальные данные), ацетата натрия 6.7% и взвешенных веществ 0.06%. В ходе промывки технической целлюлозы получают промывные воды с концентрацией уксусной кислоты 5.7% (расчетные данные) и 5.6% (экспериментальные данные). Разница в экспериментальных и расчетных значениях не выходит за пределы погрешности эксперимента.

Проведение ООСВ в условиях возврата ОВР на последующую варку с восполнением недостающих реагентов. Для восполнения реагентов до требуемой концентрации перуксусной кислоты в варочной композиции, ОВР укрепляли свежеприготовленной рПУК. Расчет проводили в стехиометрических соотношениях по массе перуксусной кислоты. В работе была проведена серия ООСВ варок с укреплением ОВР рПУК с 1.1–1.5 кратным избытком по отношению к стехиометрическому количеству. Показатели технической целлюлозы представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 следует, что варка с укреплением отработанного раствора рПУК в избытке 1–1.2 приводит к неудовлетворительным значениям по показателю белизна (значения ниже эталонного образца в 1.2–1.4 раза). Варки с укреплением отработанного раствора рПУК в избытке 1.3–1.5 позволяют получить техническую целлюлозу со свойствами близкими к свойствам эталонного образца. Для рационального использования реагентов решено применить укрепление ОВР с избытком рПУК в 1.3 раза.

Таблица 1. Концентрации основных варочных компонентов в растворах

Вид раствора	Концентрации основных компонентов		
	$C_{H_2O_2}$, %	C_{CH_3COOH} , %	$C_{ПК}$, %
Свежеприготовленная рПУК	6.7	51.0	17.6
Свежеприготовленный варочный раствор	3.3	20.0	7.9
Отработанный варочный раствор	2.5	25.2	1.8

Таблица 2. Показатели технической целлюлозы в зависимости от избытка рПУК при укреплении ОВР

Избыток рПУК на укрепление ОВР	Выход, % от а.с.с.	Белизна, %	Массовая доля лигнина, % от а.с.ц.
1	69.2±0.5	65.0±0.5	3.3±0.2
1.1	69.1±0.5	67.0±0.5	2.9±0.2
1.2	69.3±0.5	72.0±0.5	2.5±0.2
1.3	69.5±0.5	89.6±0.5	1.9±0.2
1.4	69.2±0.5	89.8±0.5	1.7±0.2
1.5	65.3±0.5	90.0±0.5	1.5±0.2

Проведено пятнадцать варочных циклов, каждую последующую варку проводили ОВР предыдущей варки с добавлением недостающего количества варочных реагентов. ОВР имел прозрачный светло-желтый цвет. При отстаивании выпадал осадок в количестве 0.06%. Эффективность варки с рекуперацией ОВР оценивали по выходу технической целлюлозы, белизне, содержанию остаточного лигнина, данные представлены в таблице 3.

Как следует из таблицы 3, повторное использование ОВР не отразилось на балансе перуксусной и уксусной кислот, но для получения целлюлозы заданного качества концентрацию H_2O_2 необходимо поддерживать в 1.7–2.0-кратном избытке. При проведении 15 циклов значения выхода технической целлюлозы, белизны и остаточного лигнина изменяются в пределах погрешности эксперимента.

Для проведения ООСВ с рекуперацией ОВР рассчитан материальный баланс по основным варочным реагентам с учетом их мольных соотношений и концентраций. Потери химикатов на нецелевое расходование не учитывали. Содержанием воды в рПУК пренебрегаем. В расчете баланса не учитываем накопление ацетата натрия, поскольку его накопление до получения насыщенного раствора (904 г/л) лежит за пределами 15 варочных циклов.

Для получения 100 г. а.с.ц. при выходе 69.2% от а.с.с. с учетом рекуперации ОВР требуется 64 г NaOH, 111.6 г уксусной кислоты и 2160 г свежей воды. В ходе щелочной обработки получают отработанный щелочной раствор с концентрацией NaOH 1.75%, содержащий минеральные компоненты растительного сырья, а также продукты деструкции смол, жиров, лигнина и углеводов. В ходе ООСВ получают ОВР с концентрацией уксусной кислоты 25.2%, ацетата натрия 6.7% и взвешенных веществ 0.06%. В ходе промывки технической целлюлозы получают промывные воды с концентрацией уксусной кислоты 5.7%, которые направляют на нейтрализацию отработанного щелочного раствора с концентрацией едкого натра 1.75%. При этом образуется слабокислый раствор уксусной кислоты (0.83%) и ацетата натрия с концентрацией 2.5%. Предложенный способ позволяет экономить уксусную кислоту в два раза, свежую воду в 1.7 раза. Данные, полученные экспериментальным путем, подтверждены экспериментально по 15 варочным циклам.

Таблица 3. Влияние цикла варки на основные показатели технической целлюлозы при рекуперации ОВР

Номер цикла	Концентрация компонентов в варочной композиции, %			Показатели технической целлюлозы		
	H_2O_2	CH_3COOH	Перуксусная кислота	Выход, % от а.с.с.	Массовая доля лигнина, % от а.с.ц.	Белизна, %
0	3.3	20	7.9	69.2±0.5	2.4±0.2	89±0.5
I	6.7	19.8	8.0	68.9±0.5	1.9±0.2	86±0.5
II	6.6	19.7	7.9	69.1±0.5	1.9±0.2	84±0.5
III	6.3	19.8	8.0	69.4±0.5	1.6±0.2	85±0.5
IV	5.9	19.8	7.9	69.7±0.5	1.9±0.2	86±0.5
V	5.9	19.9	7.9	69.8±0.5	1.5±0.2	83±0.5
VI	5.8	19.8	7.9	70.2±0.5	1.4±0.2	84±0.5
VII	5.9	19.8	7.8	70.7±0.5	1.4±0.2	83±0.5
VIII	5.8	19.7	7.8	70.6±0.5	1.3±0.2	83±0.5
IX	5.9	19.8	7.9	71.0±0.5	1.4±0.2	84±0.5
X	5.7	19.8	7.9	70.2±0.5	1.2±0.2	83±0.5
XI	5.9	19.9	7.8	70.7±0.5	1.3±0.2	85±0.5
XII	5.8	19.7	8.0	70.5±0.5	1.4±0.2	83±0.5
XIII	5.8	19.8	7.9	71.0±0.5	1.3±0.2	83±0.5
XIV	5.9	19.9	7.9	70.3±0.5	1.4±0.2	84±0.5
XV	5.8	19.8	7.8	70.6±0.5	1.4±0.2	83±0.5

Выводы

Показана возможность рекуперации ОВР с восполнением недостающего количества делигнифицирующих реагентов при ООСВ недревесного растительного сырья и получением технической целлюлозы с заданными свойствами. Для получения технической целлюлозы с выходом 69.2% от а.с.с. с учетом рекуперации ОВР требуется в два раза меньше уксусной кислоты и в 1.7 раза свежей воды по сравнению с ООСВ в стандартных условиях при неизменном количестве едкого натра. Следовательно, возможно многократное использование ОВР для окислительной-органо-сольвентной делигнификации с предварительной щелочной обработкой рисовой шелухи и получением технической целлюлозы.

Список литературы

1. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Получение и свойства окислительно-органо-сольвентной целлюлозы из недревесного растительного сырья // Лесной вестник. 2008. №3. С. 153–156.
2. Орлов Н.Н. Получение высокосортной целлюлозы из однолетних растений // Бумажная промышленность. 1934. №1. С. 13–31.
3. Tan L. Wet cracking cuts pollution problem // Pulp and Paper International. 1986, no. 6. Pp. 58–59.
4. Nakano J., Kitanaka Y. Chemical Pulping of Straws (III). Properties of Ash and Behaviors of Ash in Alkaline Cooking // Japan Tappi Journal. 1996. Vol. 50, no. 4. pp. 692–696. DOI: 10.2524/jtappij.50.692.
5. Шпаков Ф.В., Ермолинский В.Г., Аввакумова А.В., Миронова Т.Я., Жукова И.Н. Беленая натронная целлюлоза из однолетних растений // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2010. №3. С. 46–49.
6. Зильберглейт М.А. Использование диаграммы состав-свойство для изучения реакции получения надмуравьиной кислоты // Химия и химическая технология. 1980. №15. С. 108–111.
7. Зильберглейт М.А., Резников В.М., Черная Н.В. Определение кислоторастворимого лигнина в целлюлозных полуфабрикатах, полученных после окислительных варок древесины с надуксусной кислотой // Химия древесины. 1981. №2. С. 40–45.
8. Зильберглейт М.А. Изучение реакции получения надуксусной кислоты на диаграмме состав-свойство // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1979. №5. С. 125–128.
9. Зильберглейт М.А., Резников В.М. Метод дискриминации гипотез и оценки нелинейных параметров при изучении кинетики делигнификации древесины ели надуксусной кислотой // Химия древесины. 1981. №5. С. 72–74.
10. А.с. 821614 (СССР). Способ получения целлюлозного полуфабриката / М.А. Зильберглейт, В.М. Резников, З.Н. Юхнович. 1980.
11. А.с. 761647 (СССР). Способ получения целлюлозного полуфабриката / В.М. Резников, М.А. Зильберглейт. 1980.
12. Sundquist J., Problems L., Laamanen K. Poppius of non-conventional pulping process in the light of peroxyformic acid cooking experiments // Pap. ja puu. 1988. Vol. 70, no. 2. Pp. 145–148.
13. Siegl S. Pulp production from straw, reed and bagasse // Natural pulping – update and progress. 2002. Pp. 237–249.
14. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 61–73.
15. Каретникова Н.В., Пен Р.З., Бывшев А.В., Тарабанько В.Е. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 10. Перуксусная варка древесины различных пород // Химия растительного сырья. 2002. №2. С. 21–24.
16. Патент 2150538 (РФ). Способ получения целлюлозного полуфабриката / В.Г. Данилов, С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов. 2000.
17. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Судакова И.Г., Яценкова О.В., Гарынцева Н.И., Ибрагимов Е.Ф. Делигнификация соломы пшеницы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 39–44.
18. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А., Пен В.Р. Свойства пероксидной целлюлозы из пшеничной соломы // Современные проблемы науки и образования. 2013. №2. С. 219–225.
19. Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Гарынцева Н.Г., Иванченко Н.М. Состав и применение растворимых продуктов каталитической окислительной делигнификации соломы пшеницы // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. №19. С. 527–533.
20. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Способ получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2014. №1. Pp. 63–70.
21. Каретникова Н.В., Чендылова Л.В., Пен Р.З. Делигнификация льняной костры // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 44–51.
22. Патент 2200155 (РФ). Способ получения раствора перкислот для делигнификации и отбеливания / Б.Н. Дрикер, Е.А. Мозырева, С.А. Киреева. 2003.
23. Галимова А.Р., Вураско А.В., Дрикер Б.Н. Получение целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом при комплексной переработке однолетних растений // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы 3 Всероссийской конференции. Барнаул, 2007. С. 20–24.
24. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при переработке отходов сельскохозяйственных культур // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. № 1. С. 16–19.

25. Вураско А.В., Дрикер Б.Н. Целлюлоза из однолетних растений. Окислительно-органо-растворительные варки. LAP LAMBERT, Саарбрюккен, 2014. 129 с.
26. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Часть 2. Производство полуфабрикатов. СПб., 2003. 633 с.
27. Патласов В.П., Трофимов А.Н., Капшун Л.Д., Чупрова В.А., Михайлов А.И. Регенерация растворителей органо-растворительной варки древесины // Химия растительного сырья. 2000. №2. С. 29–35.
28. Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г., Калачёва Г.С., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н. Состав низкомолекулярных продуктов делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – H₂SO₄» // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 19–24.
29. Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Кондрасенко А.А., Скрипников А.М., Кузнецов Б.Н., Таран О.П., Агабеков В.Е. Состав продуктов делигнификации березы пероксидом водорода в среде «уксусная кислота-вода-катализатор TiO₂ // Журнал Сибирского федерального университета. Серия Химия. 2015. Т. 3, №8. С. 450–454.
30. Пен Р.З., Шапиро И.Л., Леонова М.О. Окислительная делигнификация древесины: материальный баланс и возможности регенерации химикатов // Проблемы химико-лесного комплекса. Красноярск, 1995. Ч. 2. С. 80.
31. Леонова М.О. Окислительная делигнификация древесины в системе «пероксид водорода – уксусная кислота – вода – пероксокомплексы переходных металлов: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 1996. 179 с.
32. Полюттов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. Технология целлюлозы экологически чистое производство: монография. Красноярск, 2012. 294 с.
33. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.

Поступила в редакцию 30 ноября 2018 г.

После переработки 21 января 2019 г.

Принята к публикации 30 января 2019 г.

Для цитирования: Вураско А.В., Минакова А.Р., Симонова Е.И. Рекуперация отработанных варочных растворов при окислительно-органо-растворительных варках недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 277–284. DOI: 10.14258/jcrpm.2019034654.

*Vurasko A.V.**, *Minakova A.R.*, *Simonova E.I.* RECOVERY OF PERFORMED COOKING SOLUTIONS AT OXIDATIVE-ORGAN-SOLVENT WARNES IN NEEDRE PLANT RAW MATERIALS

Ural State Forestry University, 37 Siberian Road, Yekaterinburg, 620100 (Russia), e-mail: vurasko2010@yandex.ru

The possibility of recovering the spent cooking solution with the replacement of the missing amount of lignifying reagents in the oxidative-organic solvent cooking of non-woody plant raw materials (rice husk) with preliminary alkaline treatment and the production of technical pulp with desired properties is shown. Analysis of scientific and patent information revealed that two methods of regeneration are used for regeneration of spent cooking solutions during oxidation-organosolve cooking: azeotropic distillation and return of part of the spent cooking solution for re-cooking with the completion of the missing amount of reagents. For the oxidation-organosolvent cooking non-wood plant materials the most promising is the second option. To avoid the preservation of mineral components in industrial pulp, non-wood plant materials are subjected to alkaline treatment. It has been established that to obtain technical pulp with recovery of the spent cooking solution, it is required two times less acetic acid and 1.7 times fresh water as compared to oxidation-organic solvent cooking under standard conditions with a constant amount of caustic soda.

Keywords: organosolvent delignification, non-wood vegetable raw materials, cellulose, lignin, regeneration of waste cooking solutions.

References

1. Vurasko A.V., Driker B.N., Galimova A.R. *Lesnoy vestnik*, 2008, no. 3, pp. 153–156. (in Russ.).
2. Orlov N.N. *Bumazhnaya promyshlennost'*, 1934, no. 1, pp. 13–31. (in Russ.).
3. Tan L. *Pulp and Paper International*, 1986, no. 6, pp. 58–59.
4. Nakano J., Kitanaka Y. *Japan Tappi Journal*, 1996, vol. 50, no. 4, pp. 692–696. DOI: 10.2524/jtappij.50.692. (in Japanese).
5. Shpakov F.V., Yermolinskiy V.G., Avvakumova A.V. Mironova T.YA., Zhukova I.N. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2010, no. 3, pp. 46–49. (in Russ.).

* Corresponding author.

6. Zil'bergleyt M.A. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 1980, no. 15, pp. 108–111. (in Russ.).
7. Zil'bergleyt M.A., Reznikov V.M., Chernaya N.V. *Khimiya drevesiny*, 1981, no. 2, pp. 40–45. (in Russ.).
8. Zil'bergleyt M.A. *Izvestiya AN BSSR. Ser. khim.*, 1979, no. 5, pp. 125–128. (in Russ.).
9. Zil'bergleyt M.A., Reznikov V.M. *Khimiya drevesiny*, 1981, no. 5, pp. 72–74. (in Russ.).
10. Certificate of authorship 821614 (USSR). 1980. (in Russ.).
11. Certificate of authorship 761647 (USSR). 1980. (in Russ.).
12. Sundquist J. Problems L., Laamanen K. *Pap. ja puu*, 1988, vol. 70, no. 2, pp. 145–148.
13. Siegl S. *Natural pulping – update and progress*, 2002, pp. A237–A249.
14. Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2005, no. 3, pp. 61–73. (in Russ.).
15. Karetnikova N.V., Pen R.Z., Byvshev A.V., Taraban'ko V.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2002, no. 2, pp. 21–24. (in Russ.).
16. Patent 2150538 (RU). 2000. (in Russ.).
17. Kuznetsov B.N., Danilov V.G., Sudakova I.G., Yatsenkova O.V., Garyntseva N.I., Ibragimova Ye.F. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2009, no. 4, pp. 39–44. (in Russ.).
18. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A., Pen V.R. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2013, no. 2, pp. 219–225. (in Russ.).
19. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.G., Ivanchenko N.M. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2011, no. 19, pp. 527–533. (in Russ.).
20. Levdanskiy V.A., Levdanskiy A.V., Kuznetsov B.N. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2014, no. 1, pp. 63–70. (in Russ.).
21. Karetnikova N.V., Chendylova L.V., Pen R.Z. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 1, pp. 44–51. (in Russ.).
22. Patent 2200155 (RU). 2003. (in Russ.).
23. Galimova A.R., Vurasko A.V., Driker B.N. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya: materialy 3 Vserossiyskoy konferentsii*. [New Advances in Chemistry and Chemical Technology of Plant Raw Materials: Proceedings of the 3rd All-Russian Conference]. Barnaul, 2007, pp. 20–24. (in Russ.).
24. Vurasko A.V., Driker B.N., Galimova A.R. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2007, no. 1, pp. 16–19. (in Russ.).
25. Vurasko A.V., Driker B.N. *Tsellyuloza iz odnoletnikh rasteniy. Okislitel'no-organosolventnyye varki*. [Cellulose from annual plants. Oxidative-organosolvent cooking]. LAP LAMBERT, Saarbrücken, 2014, 129 p. (in Russ.).
26. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva: v 3 t. T. 1. Syr'ye i proizvodstvo polufabrikatov. Chast' 2. Proizvodstvo polufabrikatov*. [Technology of pulp and paper production: in 3 vol. Vol. 1. Raw materials and the production of semi-finished products. Part 2. Production of semi-finished products.]. St. Petersburg, 2003, 633 p. (in Russ.).
27. Patlasov V.P., Trofimov A.N., Kaplun L.D., Chuprova V.A., Mikhaylov A.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2000, no. 2, pp. 29–35. (in Russ.).
28. Kuznetsova S.A., Yatsenkova O.V., Danilov V.G., Kalachova G.S., Skvortsova G.P., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2006, no. 2, pp. 19–24. (in Russ.).
29. Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Kondrasenko A.A., Skripnikov A.M., Kuznetsov B.N., Taran O.P., Agabekov V.Ye. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya Khimiya*, 2015, vol. 3, no. 8, pp. 450–454. (in Russ.).
30. Pen R.Z., Shapiro I.L., Leonova M.O. *Problemy khimiko-lesnogo kompleksa*. [Problems of the chemical forest complex]. Krasnoyarsk, 1995, part. 2, pp. 80. (in Russ.).
31. Leonova M.O. *Okislitel'naya delignifikatsiya drevesiny v sisteme «peroksid vodoroda – uksunaya kislota – voda – peroksokompleksy perekhodnykh metallov: dissertatsiya kandidata khimicheskikh nauk*. [Oxidative delignification of wood in the system "hydrogen peroxide – acetic acid – water – peroxo complexes of transition metals: the dissertation of the candidate of chemical sciences]. Krasnoyarsk, 1996, 179 p. (in Russ.).
32. Polyutov A.A., Pen R.Z., Byvshev A.V. *Tekhnologiya tsellyulozy ekologicheski chistoye proizvodstvo*. [Cellulose technology environmentally friendly production]. Krasnoyarsk, 2012, 294 p. (in Russ.).
33. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).

Received November 30, 2018

Revised January 21, 2019

Accepted January 30, 2019

For citing: Vurasko A.V., Minakova A.R., Simonova E.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 277–284. (in Russ.).
DOI: 10.14258/jcprm.2019034654.