

УДК 676.022.1:668

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫМ СПОСОБОМ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

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

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

Разработана усовершенствованная принципиальная технологическая схема получения целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом из недревесного растительного сырья с предварительной щелочной обработкой и рекуперацией отработанного варочного раствора. Показана возможность получения технической целлюлозы с заданными свойствами при многократном использовании отработанного варочного раствора, что позволяет сократить расход уксусной кислоты и свежей воды в два и 1.7 раза соответственно. Схема включает следующие стадии: подготовку сырья; приготовление варочной композиции и щелочного раствора, щелочную обработку, варку и промывку целлюлозы, рекуперацию отработанного варочного раствора, нейтрализацию отработанного щелочного раствора и использование загрязненной воды. При реализации предложенной технологической схемы образуются следующие виды загрязненной воды: вода для промывки растительного сырья циркулирует по первой и второй ступеням при добавлении воды с нейтрализатора; обратная вода от промывки технической целлюлозы в три ступени – промывную воду с первой ступени промывки направляют в нейтрализатор; промывную воду со второй ступени промывки направляют на первую ступень промывки технической целлюлозы; на третью ступень промывки подают воду с барабанного фильтра с добавлением свежей воды; концентрация гидроксида натрия в отработанном щелочном растворе составляет 1.75%. В нейтрализаторе образуется вода с концентрацией уксусной кислоты 0.83 % и ацетата натрия с концентрацией 2.5%; воду с нейтрализатора подают на первую ступень промывки растительного сырья. Свежая вода используется для приготовления равновесной перуксусной кислоты, щелочного раствора и на третью ступень промывки технической целлюлозы. Твердые отходы образуются в гидроразбивателе при промывке растительного сырья; в баке отработанного варочного раствора в виде осадка из нулевого волокна; в нейтрализаторе промытый осадок можно использовать как противоморозную добавку для бетонов. В качестве основного технологического оборудования предложено использовать реактор и нейтрализатор.

Ключевые слова: окислительно-органо-сольвентная делигнификация, недревесное растительное сырье, целлюлоза, лигнин, регенерация отработанных варочных растворов, технологическая схема, реактор.

Введение

Одной из основных проблем внедрения окислительно-органо-сольвентных варок в производстве технической целлюлозы является высокая стоимость используемых делигнифицирующих реагентов. Наиболее рас-

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

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

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

Сиваков Валерий Павлович – профессор кафедры технической механики и оборудования целлюлозно-бумажного производства, доктор технических наук, профессор, e-mail: sivakov.vp@yandex.ru

пространенными и изученными способами считают окислительно-органо-сольвентные способы с применением водных растворов уксусной кислоты, пероксида водорода в присутствии катализатора, либо в водном растворе уксусной кислоты и равновесной перуксусной кислоты. Для снижения стоимости дорогостоящих реагентов может служить повторное использование отработанных варочных растворов. По мнению авторов [1, 2], отработанные варочные растворы можно использовать: путем регенерации уксусной кислоты или возвратом (рециклом) на варку, с предварительным восполнением недостающими делигнифицирующими

* Автор, с которым следует вести переписку.

реагентами. Регенерация уксусной кислоты методом перегонки разрушает оставшийся после варки пероксид водорода и приводит к его потерям [3]. Рецикл отработанного варочного раствора осложнен накоплением продуктов деструкции растительного сырья в варочных растворах. Реализация предложенной технологии получения перуксусной целлюлозы может быть организована по схеме, предложенной в работе [1]. Подготовленное древесное сырье конвейером подают в варочную установку и закачивают подогретый до 80 °С варочный раствор. После варки отработанный раствор отбирают из варочной установки. Волокнистую массу в установке разбавляют фильтратом с первой ступени промывки и перекачивают в вымывной резервуар, из которого подают на установку ступенчатой противоточной промывки и далее направляют на очистку, сортирование и отбелку. Отработанный варочный раствор, отобранный из варочной установки, соединяют с оставшимся фильтратом первой ступени промывной установки и частично освобождают от продуктов деструкции лигнина и полисахаридов пропусканием через ультрафильтрационный аппарат с мембранами УПМ-55П. Очищенный раствор направляют в цех приготовления варочного раствора, пополняют недостающим количеством реагентов и передают в варочный цех. Предложенные решения позволяют сократить расход пероксида, перуксусной и уксусной кислот, устраняют проблему накопления продуктов деструкции лигнина и углеводов и без снижения качества целлюлозы. Альтернативным способом регенерации варочного раствора является его рекуперация.

При переработке недревесного растительного сырья окислительно-органосольвентным способом в работе [4] предложено проведение щелочной обработки, учитывая особенности химического состава сырья, перед варкой, а не после варки, как предлагалось ранее другими исследователями [3–6]. Такой подход позволяет снизить количество подвергаемых деструкции веществ в отработанном варочном растворе и повысить эффективность рецикла [9]. В ранее проведенных исследованиях была предложена технологическая схема окислительно-органосольвентной варки [10], где предусмотрен возврат 20% отработанного варочного раствора в варочный цикл. Оставшийся раствор (80%) направляли на регенерацию в выпарной аппарат. Концентрация уксусной кислоты после регенерации составляет всего 60%, что недостаточно для получения свежей равновесной перуксусной кислоты.

Для снижения расхода свежих реагентов на делигнификацию и обезвреживание отработанных варочных растворов актуально усовершенствовать технологическую схему получения технической целлюлозы окислительно-органосольвентным способом из недревесного растительного сырья с рециклом отработанного варочного раствора.

Цель работы – усовершенствовать технологическую схему окислительно-органосольвентной варки с рециклом отработанного варочного раствора. Для достижения цели необходимо решить следующие задачи: выбрать основное и вспомогательное технологическое оборудование; определить технологические пределы образования загрязненных вод, паров и твердых отходов, оценить их характер и концентрации.

Экспериментальная часть

На основании исследований проведен рециклинг отработанных варочных растворов при получении целлюлозы окислительно-органосольвентным способом [11].

Проведение окислительно-органосольвентных варок с однократным применением варочного раствора. Щелочную обработку растительного сырья и варку волокнистого материала проводили в лабораторной реакторной системе LR-2.ST. Для поддержания необходимой температуры использовали циркуляционный термостат. Щелочную обработку недревесного растительного сырья в виде шелухи риса проводили при условиях: масса растительного сырья 200 г абсолютно-сухого сырья (а.с.с.), концентрация раствора NaOH 40 г/л, продолжительность подъема температуры до 90 °С – 15 мин; продолжительность обработки при 90 °С 60 мин; жидкостный модуль 10 : 1. По окончании обработки щелочной раствор отбирали вакуумированием до 80% от первоначального объема и приступали к стадии варки без промежуточной промывки волокнистого материала. В ходе щелочной обработки получали отработанный щелочной раствор с концентрацией NaOH 1.75%, содержащий минеральные компоненты растительного сырья, а также продукты деструкции смол, жиров, лигнина и углеводов.

К деминерализованному волокнистому материалу добавляли необходимый объем варочного раствора в соответствии с жидкостным модулем 10 : 1 и расходом равновесной перуксусной кислоты 0.8 г/г к волокнистому материалу известной влажности. По окончании процесса варки отработанный варочный раствор отбирают под вакуумом. Целлюлозную массу промывали до нейтрального pH.

Проведение окислительно-органо-растворительных варок с рециклом отработанного раствора. При приготовлении варочной композиции использовали отработанный варочный раствор, укрепляя его свежеприготовленной равновесной перуксусной кислотой в стехиометрических соотношениях и при ее избытке в диапазоне 1.1–1.5. Установлено, что при избытке 1.3 свежеприготовленной равновесной перуксусной кислоты, показатели технической целлюлозы удовлетворительные (выход 69.5% от а.с.с., белизна 89.6%, содержание остаточного лигнина 1.9% от абсолютно-сухой целлюлозы (а.с.ц.)) [11]. С варочной композицией, содержащей отработанный варочный раствор, укрепленный свежеприготовленной равновесной перуксусной кислотой в избытке 1.3, провели пятнадцать варочных циклов.

Во всех случаях в ходе окислительно-органо-растворительной варки получены растворы следующих концентраций: отработанный варочный раствор с концентрацией уксусной кислоты 25.2%, ацетата натрия 6.7% и взвешенных веществ 0.06%. При промывке технической целлюлозы получены промывные воды с концентрацией уксусной кислоты 5.7%, которые направляли 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%.

Использование отработанного, укрепленного варочного раствора при последующих циклах варки, позволяет получать техническую целлюлозу с удовлетворительными свойствами: выход в интервале $(68.9–70.7) \pm 0.5\%$ от а.с.с., содержание остаточного лигнина в диапазоне $(1.4–1.9) \pm 0.2\%$ от а.с.ц., белизна от 83 ± 0.5 до $88 \pm 0.5\%$.

Результаты эксперимента положены в основу усовершенствования технологической схемы получения технической целлюлозы данным способом [11].

Обсуждение результатов

Для получения технической целлюлозы по предложенному способу разработана принципиальная технологическая схема периодической варки окислительно-органо-растворительным способом недревесного растительного сырья с предварительной щелочной обработкой (см. рис.).

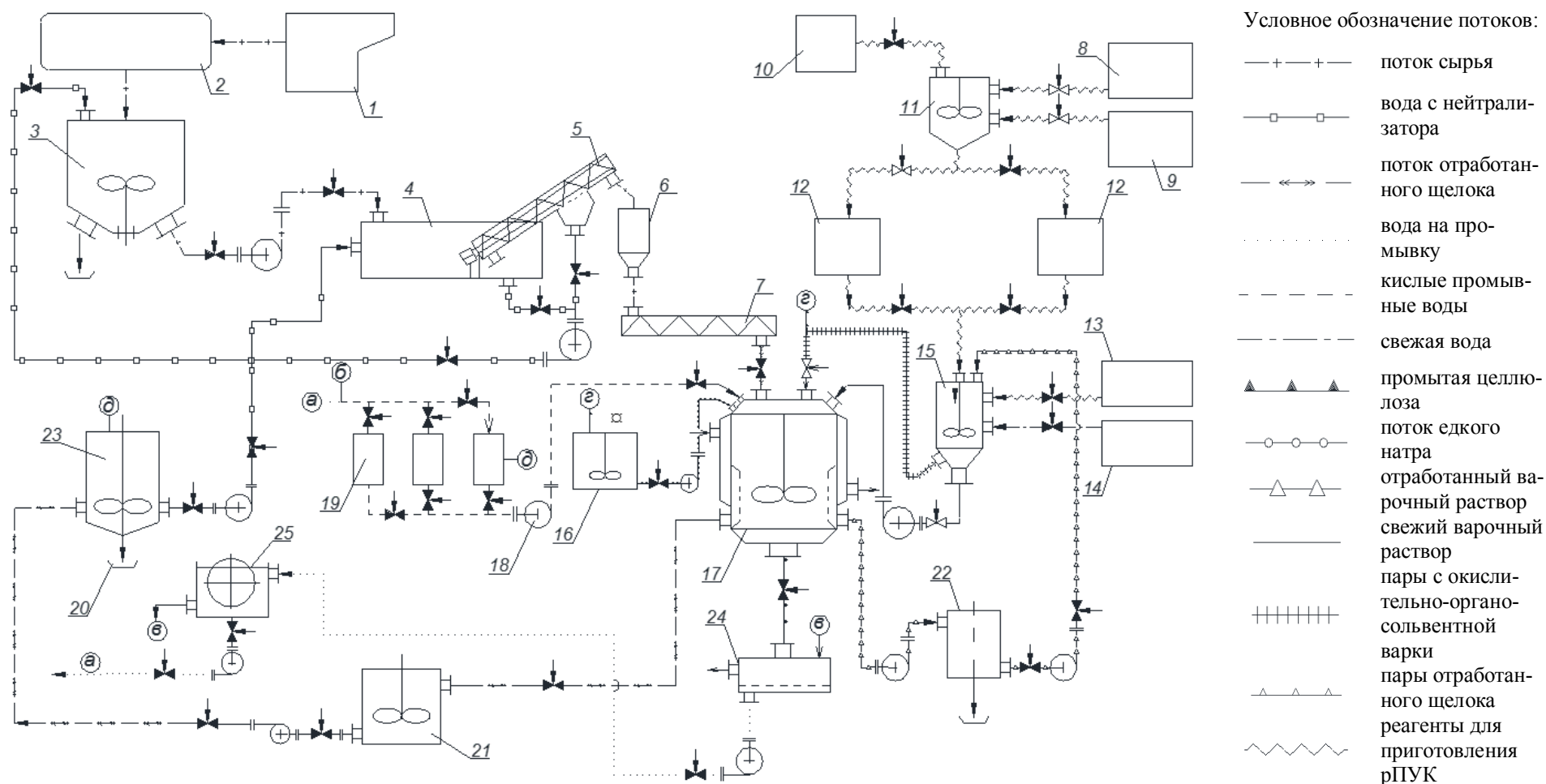
Технологическая схема включает следующие стадии: подготовка недревесного растительного сырья (рубка соломы, промывка соломы или шелухи в две ступени, обезвоживание и подача в реактор); приготовление варочной композиции и щелочного раствора, щелочная обработка, варка и промывка целлюлозы, рекуперация отработанного варочного раствора, нейтрализация отработанного щелочного раствора и использование оборотной воды.

Производство технической целлюлозы условно разделяем на шесть стадий:

1. Подготовка сырья. На этой стадии проводят очистку сырья от пыли, грязи, камней и металлических включений. Сырье в виде соломы из бункера 1 поступает в соломорезку 2. Из соломорезки сырье пневмотранспортом подается в гидроразбиватель 3, куда подается вода с нейтрализатора. Отделенные включения собираются в грязевике. Шелуху направляют сразу в гидроразбиватель 3. Из гидроразбивателя суспензию насосом перекачивают в осадительный бассейн 4. В бассейне расположен винтовой питатель 5. Промытое сырье обезвоживают с помощью шнека и направляют в бункер готового сырья 6, а отжатая вода направляется в линию воды с нейтрализатора. Из бункера 6 шнековым транспортером 7 сырье загружают в варочный реактор 17.

2. Приготовление варочной композиции равновесной перуксусной кислоты. Варки проводят композицией на основе перуксусной кислоты. Равновесную перуксусную кислоту получают путем смешивания ледяной уксусной кислоты с пероксидом водорода при соотношении 1.5 : 1. В качестве катализатора используют концентрированную серную кислоту. Для стабилизации пероксида водорода и перуксусной кислоты используют стабилизатор из ряда органофосфонатов с расходом 0.01% от а.с.с. [12–15].

Уксусную кислоту концентрацией 96% подают из бака 8 в бак свежей перуксусной кислоты 11, в этот же бак направляют пероксид водорода концентрацией 33–35 % из бака 9 и серную кислоту из бака 10 при постоянном перемешивании. Для образования равновесной перуксусной кислоты смесь выдерживают при температуре 20 ± 5 °С в течение 24 ч. Полученную перуксусную кислоту с равновесной концентрацией 14–18% перекачивают в баки готовой равновесной перуксусной кислоты 12 для хранения. Из баков 12 равновесную перуксусную кислоту с заданным расходом подают в бак 15 с перемешивающим устройством, туда же одновременно поступает раствор стабилизатора из бака 13 и вода на разбавление бак 14. В баке 15 происходит перемешивание указанных жидкостей с образованием варочного раствора. Готовую варочную композицию до использования хранят в баке варочного раствора 15.



Технологическая схема щелочной обработки и окислительно-органо-сольвентной варки с рекуперацией отработанного варочного раствора: *a* – обратная вода; *b* – свежая вода; *в* – уловленное волокно; *г* – пары с щелочной обработки; *д* – кислые промывные воды; 1 – бункер сырья; 2 – соломорезка; 3 – гидроразбиватель; 4 – осадительный бассейн; 5 – винтовой питатель; 6 – бункер готового сырья; 7 – шнековый транспортер; 8 – бак уксусной кислоты; 9 – бак пероксида водорода; 10 – бак серной кислоты; 11 – бак свежей перуксусной кислоты; 12 – бак равновесной перуксусной кислоты; 13 – бак стабилизатора пероксидных соединений; 14 – вода на разбавление; 15 – бак варочного раствора; 16 – бак щелочного раствора; 17 – варочный реактор; 18 – насосы; 19 – баки промывных вод; 20 – накопитель скопа; 21 – бак отработанного щелочного раствора; 22 – бак отработанного варочного раствора; 23 – нейтрализатор; 24 – бассейн промытой целлюлозной массы; 25 – барабанный фильтр для улавливания волокна

3. *Проведение щелочной обработки.* В реактор 17 после загрузки сырья из бака 16 подают раствор едкого натра с заданным расходом. Реактор закрывают и подают теплоноситель в паровую рубашку реактора. Щелочную обработку проводят при температуре 90 °С, жидкостным модулем 10 : 1 в течение 60–240 мин при перемешивании. Реактор снабжен сдувочным клапаном для удаления образующихся паров. Образующиеся пары направляют в бак щелочного раствора 16. По окончании процесса отработанный щелочной раствор отбирают при вакуумировании и направляют в бак отработанного щелочного раствора 21. Полученный при щелочной обработке волокнистый материал без промывки подвергают окислительно-органо-сольвентной варке. Содержание в волокнистом материале некоторого количества едкого натра не препятствует процессу делигнификации.

4. *Проведение окислительно-органо-сольвентной варки и промывка технической целлюлозы.* В реактор 17 закачивают варочный раствор из бака варочного раствора 15. В паровую рубашку реактора подают теплоноситель и нагревают содержимое реактора до температуры варки. Процесс ведут при температуре 90 °С, жидкостным модулем 10 : 1, при постоянном перемешивании в течение 90 мин. Образующиеся при варке пары направляют в бак готового варочного раствора 15. По окончании варки обогрев реактора отключают, отработанный варочный раствор отбирают при вакуумировании в бак отработанного варочного раствора 22. Целлюлозную массу в реакторе 17 последовательно промывают при перемешивании обратными промывными водами различной концентрации из баков 19. Последнюю ступень промывки проводят свежей водой. Промытую целлюлозную массу из реактора 17 выгружают в бассейн 24. Целлюлозную массу из бассейна 24 направляют на сортирование, размол и производство бумажных материалов. Отфильтрованную воду насосом направляют на барабанный фильтр для улавливания волокна 25 для улавливания волокна, которое возвращают в бассейн промытой целлюлозной массы 24. Фильтрат направляют в баки промывных вод 19.

5. *Нейтрализация отработанного щелочного раствора.* Нейтрализатор работает периодически. Промывные воды с самой высокой концентрацией уксусной кислоты из бака 19 направляют в нейтрализатор 23, туда же при перемешивании подают отработанный щелочной раствор. После выпадения осадка перемешивающее устройство отключают, осевшие частицы отбирают через нижнее разгрузочное устройство. Осадок из нейтрализатора 23, состоящий из ацетата натрия, минеральных компонентов растительного сырья (~80% диоксид кремния), продуктов деструкции смол и жиров, лигнина и углеводов, промывают и высушивают. Осадок может быть использован как противоморозная добавка для бетонов [10, 16]. Осветленную воду из нейтрализатора с концентрацией уксусной кислоты $\approx 0.8\%$ направляют на промывку сырья в гидроразбиватель 3 и осадительный бассейн 4.

6. *Рекуперация отработанного варочного раствора.* Для повторного использования отработанный варочный раствор (22) насосом подают в бак варочного раствора 15, туда же с избытком в 1,3 раза подается равновесная перуксусная кислота из бака 12 для восполнения недостающих реагентов. Полученный варочный раствор закачивают в варочный реактор и проводят варку. В баке отработанного варочного раствора возможно осаждение нулевого волокна, которое удаляется и утилизируется.

В качестве основного оборудования предлагается к использованию:

– варочный котел – химический реактор из боросиликатного стекла или стали 12X18Н10Т с паровой рубашкой, перемешивающим устройством, штуцерами для подачи и отвода паров и растворов, загрузочной и разгрузочной горловинами. Объем 2–3 м³.

– нейтрализатор – емкость, выполненная из нержавеющей стали или пластика в обрешетке, снабженная перемешивающим устройством, двумя патрубками для подачи отработанного щелочного раствора и отбора осветленной воды, разгрузочным устройством.

Вспомогательное оборудование:

– баки для приготовления равновесной перуксусной кислоты, щелочного, варочного и отработанных растворов изготавливают из пластика или нержавеющей стали. Баки свежей перуксусной кислоты, щелочного и варочного растворов должны быть снабжены перемешивающим устройством. Трубопроводы для перекачки кислых и щелочных растворов необходимо выполнять из пластика.

– Ниблад (Германия) или многолезцовая соломорезка [17, с. 311, 312];

– гидроразбиватель типа LC, при концентрации до 6 % [18];

– питатель винтовой унифицированный для транспортировки и отжима сечки соломы и шелухи [18];

– шнековый транспортер – винтовой конвейер наклонный [17, с. 178];

– барабанный фильтр для улавливания волокна [17, с. 324];

Остальное оборудование (насосы, баки промывных вод; накопитель скопа; бассейны; бункер сырья) выбираем из типового оборудования для целлюлозно-бумажной промышленности.

При реализации предложенной технологической схемы образуются следующие виды загрязненной воды и твердых отходов:

– вода со второй ступени промывки растительного сырья в осадительном бассейне и вода, образующаяся при отжиме сырья в шнековом питателе – направляется на первую ступень промывки растительного сырья; оборотная вода от промывки технической целлюлозы в три ступени – промывную воду с первой ступени промывки (5.6% уксусной кислоты) направляют в нейтрализатор; промывная вода со второй ступени промывки, концентрацией 1.8% уксусной кислоты, направляют на первую ступень промывки технической целлюлозы; на третью ступень промывки подается вода с барабанного фильтра, концентрацией уксусной кислоты 0.1%, на эту же ступень добавляется свежая вода; концентрация гидроксида натрия в отработанном щелочном растворе составляет 1.75%. В нейтрализаторе образуется слабокислая вода с концентрацией уксусной кислоты 0.83% и ацетата натрия с концентрацией 2.5%; слабокислую воду с нейтрализатора подают на первую ступень промывки растительного сырья. Свежую воду используют для приготовления равновесной перуксусной кислоты, щелочного раствора и на третью ступень промывки технической целлюлозы. Образующиеся пары при варке направляют на поглощение в соответствующие емкости;

– твердые отходы из гидроразбивателя в виде песка, камней, металлических и прочих включений направляют в отвалы; твердые отходы в виде нулевого волокна из бака отработанного варочного раствора направляются на утилизацию (сжигание); осадок из нейтрализатора – можно направлять на предприятия по изготовлению бетонных смесей, как противоморозную добавку для бетонов.

Предложенный подход позволяет решить ряд вопросов, возникающих при натронных варках, связанных с обескремниванием щелоков [19–21].

Выводы

С учетом лабораторных исследований разработана усовершенствованная принципиальная технологическая схема получения целлюлозы окислительно-органосольвентным способом из недревесного растительного сырья с предварительной щелочной обработкой и рекуперацией отработанного варочного раствора. Схема включает следующие стадии: подготовку сырья; приготовление варочной композиции и щелочного раствора, щелочную обработку, варку и промывку целлюлозы, рекуперацию отработанного варочного раствора, нейтрализацию отработанного щелочного раствора и использование оборотной воды. Показана возможность многократного использования отработанного варочного раствора для окислительно-органосольвентной делигнификации с предварительной щелочной обработкой недревесного растительного сырья и получением технической целлюлозы с заданными свойствами.

В качестве основного технологического оборудования предложено использовать реакторы вместимостью 2–3 м³ и нейтрализатор. В качестве вспомогательного – типовое оборудование для химической и целлюлозно-бумажной промышленности.

Список литературы

1. Полкутов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. Технология целлюлозы экологически чистое производство: монография. Красноярск, 2012. 294 с.
2. 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.
3. Патласов В.П., Трофимов А.Н., Каплун Л.Д., Чупрова В.А., Михайлов А.И. Регенерация растворителей органосольвентной варки древесины // Химия растительного сырья. 2000. №2. С. 29–35.
4. Vurasko A.V., Glukhikh V.V., Simonova E.I., Minakova A.R. Statistic Simulation of the Delignification Process // Proceedings of the Annual Scientific International Conference Nizhniy Tagil, Russia, May 4. 2018. Pp. 7–16.
5. Siegl S. Pulp production from straw, reed and bagasse // Natural pulping - update and progress, 2002. Pp. 237–249.
6. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 61–73.
7. Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Экологически безопасный способ получения из древесины ели целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы // Химия растительного сырья. 2014. №2. С. 35–40. DOI: 10.14258/jcrpm.1402035.
8. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Способ получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы // Химия: журнал Сибирского федерального университета. 2014. №7. С. 63–70.

9. Вураско А.В., Симонова Е.И., Минакова А.Р. Изучение закономерностей влияния щелочной обработки на свойства органосольвентной целлюлозы из соломы риса // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 223. С. 228–248.
10. Вураско А.В., Минакова А.Р., Дрикер Б.Н., Сиваков В.П., Косачева А.М. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 165–168.
11. Симонова Е.И. Получение и свойства сорбционных материалов на основе технической целлюлозы из недревесного растительного сырья: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2018. 169 с.
12. Патент 2200155 (РФ) Способ получения раствора перекислот для делигнификации и отбеливания / Б.Н. Дрикер, Е.А. Мозырева, С.А. Киреева. 2003.
13. Патент 2312946 (РФ) Способ получения целлюлозы / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Л.А. Земнухова, Е.А. Мозырева, А.Р. Галимова (Минакова), Е.М. Плотникова. 2007.
14. Патент 2321696 (РФ) Способ получения целлюлозы / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Е.А. Мозырева, А.Р. Галимова (Минакова). 2008.
15. Леонова М.О. Окислительная делигнификация древесины в системе «пероксид водорода – уксусная кислота – вода – пероксокомплексы переходных металлов»: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 1996. 179 с.
16. Тараканов О.В., Белякова Е.А., Горшков В.И. Противоморозные добавки на основе суперпластификаторов, минеральных и ускоряющих модификаторов // Региональная архитектура и строительство. 2014. №1. С. 53–58.
17. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. СПб., 2003. 633 с.
18. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск, 2007. 1118 с.
19. Marcks R., Schildhauer G. Trials prove black liquor system // Pulp and Paper International. 1986. Vol. 28, no. 11. Pp. 48–49.
20. Tan L. Wet cracking cuts pollution problem // Pulp and Paper International. 1986. Vol. 28, no. 6. Pp. 58–59.
21. Chen Zhong-sheng, Zhang Cheng-fang. Cooking cellulose from rice and wheat straw // Huadong ligong daxue xuebao. J.E. China Univ. Sci. and Technol. 2002. N5. Pp. 487–491.

Поступила в редакцию 22 февраля 2019 г.

После переработки 4 апреля 2019 г.

Принята к публикации 8 апреля 2019 г.

Для цитирования: Вураско А.В., Симонова Е.И., Минакова А.Р., Сиваков В.П. Совершенствование технологии получения целлюлозы окислительно-органосольвентным способом из недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 269–276. DOI: 10.14258/jcprm.2019035203.

*Vurasko A.V.**, *Simonova E.I.*, *Minakova A.R.*, *Sivakov V.P.* IMPROVING THE TECHNOLOGY OF PRODUCING CELLULOSE OXIDATION-ORGANOSOLVENT WAY OF NON-WOOD PLANT MATERIALS

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

An improved process flow diagram for the production of cellulose by oxidation-organosolvent method from non-wood vegetable raw materials with pre-alkaline treatment and recovery of the spent cooking solution has been developed. It is shown that it is possible to obtain technical cellulose with the desired properties with repeated use of the spent cooking solution, which allows to reduce the consumption of acetic acid and fresh water by two and 1.7 times, respectively. The scheme includes the following stages: preparation of raw materials; preparation of the cooking composition and alkaline solution, alkaline treatment, cooking and washing of cellulose, recovery of the spent cooking solution, neutralization of the spent alkaline solution and the use of contaminated water. When implementing the flowcharts are formed by the following types of contaminated water: water for rinsing plant material circulates through the first and second steps of adding water with catalyst; circulating the water from flushing

* Corresponding author.

technical pulp in three stages – the washing water from the first washing stage is directed to the Converter; the washing water from the second stage washing sent to the first stage of the wash technical cellulose; the third step of the rinsing water is fed from the drum filter with the addition of fresh water; the concentration of sodium hydroxide in the spent alkaline solution is 1.75 %. In the neutralizer, weakly acidic water with a concentration of acetic acid of 0.83% and sodium acetate with a concentration of 2.5% is formed; weakly acidic water from the neutralizer is fed to the first stage of washing plant raw materials. Fresh water is used for the preparation of balanced peracetic acid, alkaline solution and the third stage of technical cellulose washing. Solid waste is formed in the hydraulic separator during washing of vegetable raw materials; in the tank of the spent cooking solution in the form of a precipitate from zero fiber; in the neutralizer, the washed precipitate can be used as an anti-frost additive for concrete. It is proposed to use reactor and neutralizer as the main technological equipment.

Keywords: oxidation-organosolvent the delignification, non-wood plant raw material, cellulose, lignin, regeneration of spent cooking liquors, the technological scheme of the reactor.

References

1. Polyutov A.A., Pen R.Z., Byvshev A.V. *Tekhnologiya tsellyulozy ekologicheskoi chistoye proizvodstvo*. [Cellulose technology environmentally friendly production]. Krasnoyarsk, 2012, 294 p. (in Russ.).
2. Pen R.Z., Shapiro I.L., Leonova M.O. *Problemy khimiko-lesnogo kompleksa*. [Problems of the chemical forest complex]. Krasnoyarsk, 1995, part. 2, p. 80. (in Russ.).
3. 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.).
4. Vurasko A.V., Glukhikh V.V., Simonova E.I., Minakova A.R. *Proceedings of the Annual Scientific International Conference*, Nizhny Tagil, Russia, May 4. 2018, pp. 7–16.
5. Siegl S. *Natural pulping – update and progress*, 2002, pp. 237–249.
6. Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2005, no. 3, pp. 61–73. (in Russ.).
7. Levdanskiy V.A., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 2, pp. 35–40. DOI: 10.14258/jcprm.1402035. (in Russ.).
8. Levdanskiy V.A., Levdanskiy A.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya: zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta*, 2014, no. 7, pp. 63–70. (in Russ.).
9. Vurasko A.V., Simonova Ye.I., Minakova A.R. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 2018, no. 223, pp. 228–248. (in Russ.).
10. Vurasko A.V., Minakova A.R., Driker B.N., Sivakov V.P., Kosacheva A.M. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, no. 2, pp. 165–168. (in Russ.).
11. Simonova Ye.I. *Polucheniye i svoystva sorbtionnykh materialov na osnove tekhnicheskoy tsellyulozy iz nedrevesno-go rastitel'nogo syr'ya: dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk*. [Obtaining and properties of sorption materials based on technical cellulose from non-woody plant materials: the dissertation of the candidate of technical sciences]. Yekaterinburg, 2018, 169 p. (in Russ.).
12. Patent 2200155 (RU), 2003. (in Russ.).
13. Patent 2312946 (RU), 2007. (in Russ.).
14. Patent 2321696 (RU), 2008. (in Russ.).
15. Leonova M.O. *Okislitel'naya delignifikatsiya drevesiny v sisteme «peroksid vodoroda – uksusnaya 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.).
16. Tarakanov O.V., Belyakova Ye.A., Gorshkov V.I. *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo*, 2014, no. 1, pp. 53–58. (in Russ.).
17. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva: v 3 t. T. 1. Syr'ye i proizvodstvo polufabrikatov. CH. 2. Proizvodstvo polufabrikatov*. [Technology of pulp and paper production: in 3 vol. Vol. 1. Raw materials and production of semi-finished products. Part 2. Production of semi-finished products]. St. Petersburg, 2003, 633 p. (in Russ.).
18. Dul'kin D.A., Spiridonov V.A., Komarov V.I. *Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy ispol'zovaniya vtorichnogo volokna iz makulatury v mirovoy i otechestvennoy industrii bumagi*. [Current status and prospects of using recycled fiber from waste paper in the global and domestic paper industries]. Arkhangelsk, 2007, 1118 p. (in Russ.).
19. Marcks R., Schildhauer G. *Pulp and Paper International*, 1986, vol. 28, no. 11, pp. 48–49.
20. Tan L. *Pulp and Paper International*, 1986, vol. 28, no. 6, pp. 58–59.
21. Chen Zhong-sheng, Zhang Cheng-fang. *Huadong ligong daxue xuebao. J.E. China Univ. Sci. and Technol.*, 2002, no. 5, pp. 487–491.

Received February 22, 2018

Revised April 4, 2019

Accepted April 8, 2019