

DOI: 10.15593/2409-5125/2020.02.10

УДК 676.16

Ф.Х. Хакимова, О.А. Носкова, Р.Р. Хакимов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ЩЕЛОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Проведены исследования по щелочно-пероксидному способу получения полуцеллюлозы из лиственной древесины (березы). Работа проводилась применительно к условиям Пермского ЦБК, на котором полуцеллюлоза из древесины березы получается на установке «Дефибратор» с применением варочного раствора состава $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Получение полуцеллюлозы в лабораторных условиях осуществляли по возможности в соответствии со схемой установки «Дефибратор». Варки проводили с варочным раствором, состоящим из смеси гидроксида натрия и пероксида водорода ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$) с различными их расходами.

Показано, что на Пермском ЦБК получение полуцеллюлозы из лиственной древесины на варочной установке «Дефибратор» может осуществляться без использования серосодержащих химикатов применением экологичного щелочно-пероксидного способа варки.

При невысоких расходах реагентов (щелочи 6 % и пероксида водорода 2 % от абсолютно сухой древесины) получается полуцеллюлоза с весьма высокими показателями механической прочности при выходе 72 %.

Полученный в лабораторных условиях полуфабрикат удовлетворяет требованиям технических условий Пермского ЦБК по всем показателям, за исключением сопротивления плоскостному сжатию. По этому показателю лабораторный образец не уступает полуцеллюлозе предприятия.

Ключевые слова: полуцеллюлоза, древесина березы, бессернистая варка, щелочно-пероксидный способ, экология, расход химикатов, выход полуцеллюлозы, показатели качества.

Введение. В настоящее время цифровая техника активно внедряется во все сферы деятельности человека. Однако необходимость в продукции целлюлозно-бумажной промышленности не потеряла свою актуальность. В мире вырабатывается более 600 видов бумаги и картона, которые используются во всех отраслях промышленности и удовлетворяют различные потребности народного хозяйства. Особенно востребованными видами бумаги являются печатные, санитарно-гигиенические и тароупаковочные [1, 2]. Как указано в источнике [3], увеличение спроса на санитарно-гигиеническую продукцию и потребительский (упаковочный) картон будет продолжаться вплоть до 2030 г.

Тароупаковочная картонно-бумажная продукция используется во многих отраслях промышленности и является одним из самых экологических видов упаковки [4].

Основным волокнистым полуфабрикатом, используемым в композиции лайнера и флютинга, является полуцеллюлоза (ПЦ). Ее получают различными способами варки, но промышленное применение нашли нейтрально-сульфитный способ и варка с зеленым щелоком [5, 6]. Нейтрально-сульфитную полуцеллюлозу получают на некоторых российских целлюлозно-бумажных предприятиях, в том числе Пермском ЦБК, Котласском ЦБК. Способ варки полуцеллюлозы с зеленым щелоком успешно применяют за рубежом [7].

При получении ПЦ нейтрально-сульфитным способом в качестве варочного раствора чаще всего используют сульфит натрия и кальцинированную соду ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$). Нейтрально-сульфитная ПЦ характеризуется достаточно высокими значениями выхода из древесины и показателями механической прочности [8].

Для способа варки с зеленым щелоком можно применять зеленый щелок, получаемый после выпарки и сжигания собственных нейтрально-сульфитных черных щелоков. При использовании зеленого щелока длительность варки, расход энергии на размол и качество ПЦ оказываются примерно такими же, как при производстве нейтрально-сульфитной ПЦ, но капитальные затраты значительно ниже вследствие упрощения схем регенерации щелоков [9, 10].

Однако процесс получения нейтрально-сульфитной ПЦ и применение способа варки с зеленым щелоком сопровождается образованием вредных дурнопахнущих сернистых соединений, которые обнаруживаются в сточных водах и газовых выбросах, оказывая тем самым отрицательное воздействие на окружающую среду и здоровье человека [6].

Во всем мире ужесточаются законодательные требования к качеству стоков и газовых выбросов промышленных предприятий. В связи с этим возникает необходимость отказа от технологий, использующих соединения серы и хлора, и перехода на альтернативные способы варки, исключая источник вредных выбросов [4, 11]. Выход из данной ситуации – переход к реализации и внедрению «наилучших доступных технологий», направленных на минимизацию негативного воздействия на окружающую среду, выпуск продукции с соблюдением всех требований в области охраны окружающей среды, на рациональное использование природных ресурсов и обеспечение экологической безопасности [12, 4].

В области производства волокнистых полуфабрикатов к перспективным и экологически безопасным способам, исключая образование соединений серы, относятся окислительные способы (кислородно-щелочной и щелочно-пероксидный) [6]. Используемые реагенты в данных способах – щелочь, кислород и пероксид водорода – в наименьшей степени опасны для окружающей среды и обеспечивают высокую экологичность – полное отсутствие токсичных и дурнопахнущих соединений как в сточных водах, так и в газовых выбросах.

Одним из перспективных окислительных бессернистых способов получения ПЦ является кислородно-щелочной, при котором делигнифицирующими реагентами служат щелочь (NaOH , Na_2CO_3 или NaHCO_3) и молекулярный кислород [13]. Кроме высокой экологичности, данный способ имеет и другие преимущества, такие как: более высокий выход из древесины (на 6–8 %), чем при традиционных способах варки; белизна полуфабриката, превосходящая белизну сульфатной целлюлозы; упрощенная схема регенерации химикатов.

Однако из-за плохой растворимости кислорода в щелочи и его медленной диффузии в щепу кислородно-щелочная варка протекает труднее, чем кислородно-щелочная отбелка, что требует специального аппаратного оформления для кислородно-щелочной варки [14, 15].

Представляет интерес и может быть рассмотрена как альтернатива кислородно-щелочной варке низкотемпературная катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами [11].

Авторы работы [16] Р.З. Пен, А.В. Бывшев и другие исследовали процесс делигнификации древесины водным раствором пероксида водорода в кислой среде в присутствии катализатора, состоящего из смеси молибдатов, вольфраматов и серной кислоты, в одну и две ступени. Установлено, что одноступенчатая пероксидная варка позволяет получить целлюлозу с высоким выходом вследствие селективности делигнификации, однако требует большого расхода пероксида водорода и вольфраматно-молибдатного катализатора. Эти недостатки устраняет двухступенчатый процесс, включающий неглубокое катализируемое окисление лигнина пероксидом водорода в кислой среде и щелочную экстракцию окисленного лигнина. Двухступенчатый пероксидно-щелочной способ представляется более перспективным для практической реализации [17].

В лабораторных условиях экологически безопасным способом получена целлюлоза путем обработки березовой древесины смесью уксусной кислоты, пероксида водорода и сернокислотного катализатора. По этому

способу получена целлюлоза с выходом около 50 % и низким содержанием лигнина (менее 1 %) [18].

В отличие от авторов предыдущей работы, Р.З. Пен и Н.В. Каретникова [19] разработали технологию получения целлюлозы из древесины путем низкотемпературной окислительной делигнификации пероксидом водорода в среде уксусной кислоты в присутствии катализаторов, в качестве которых использовали пероксокомплексы переходных металлов.

Указанные окислительные способы предусматривают получение целлюлозы путем использования пероксида водорода в кислой среде. Однако пероксид водорода является весьма универсальным реагентом и проявляет делигнифицирующие свойства при определенных условиях и в щелочной среде. В работе [20] показано, что ПЦ высокого качества может быть получена также окислительно-щелочным способом с использованием пероксида водорода. Производство ПЦ этим способом включает в себя частичный предгидролиз щепы, ее щелочную обработку при высоком расходе активной щелочи (11,0–11,5 % в ед. Na_2O) и высокой температуре (160 °С) с последующим полумассным размолом, после чего проводят делигнификацию пероксидом водорода в щелочной среде с расходом пероксида водорода 3–10 % от массы абсолютно сухого волокна. Из-за сложности технологического процесса получение ПЦ описанным способом может быть реализовано только при организации нового производства и не представляется возможным при внедрении на существующих производствах с целью перехода на экологически безопасные технологии.

Исходя из вышеизложенного, цель исследования состояла в разработке технологии получения полуцеллюлозы экологичным окислительно-щелочным способом варки без использования серосодержащих реагентов.

Экспериментальная часть. В последние годы внимание исследователей и производителей привлекают бессернистые способы получения полуфабрикатов для производства бумаги. Перспективными из них считаются окислительно-щелочные способы делигнификации древесины (кислородно-щелочной, кислородно-аммиачный). Большой интерес представляет также щелочно-пероксидный способ получения полуфабрикатов высокого выхода (полуцеллюлозы, химико-термомеханической массы) [11]. Достоинством этого способа является не только экологическая безопасность, но и более мягкое окислительное воздействие пероксида водорода в щелочной среде по сравнению с кислородом.

Проведены исследования по щелочно-пероксидному способу получения ПЦ из лиственной древесины (березы). Работа проводилась применительно к условиям ПЦБК, на котором ПЦ из древесины березы

получается на установке «Дефибратор» с применением варочного раствора состава $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Процесс получения ПЦ включает следующие стадии производства: пропарку и пропитку щепы, варку и горячий размол щепы (стадия получения ПЦ), промывку и холодный размол ПЦ. Получение ПЦ в лабораторных условиях стремились проводить по возможности в соответствии с этой схемой. Поскольку в лабораторных автоклавах пропарка аналогично условиям производства затруднена, для варки отбирали уже пропаренную щепу с варочной установки «Дефибратор» после шнека-пробкообразователя. Размол ПЦ (горячий и холодный) проводили в центробежном размольном аппарате (ЦРА).

Таким образом, для варки использована производственная щепка после пропарки и предварительного раздавливания в шнеке.

Варки проводили с варочным раствором, состоящим из смеси гидроксида натрия и пероксида водорода ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$) с различными их расходами. По результатам предварительных исследований расход щелочи принят 7 % от а.с. древесины, а пероксида водорода – от 1 до 4 % от а.с. древесины.

График варки был следующим: заливка в автоклав с щепой варочного раствора с температурой 70 °С, подъем температуры до 160 °С (пропитка) – 1 ч, варка при 160 °С – 40 мин.

В работе использованы следующие стандартные методы анализа ПЦ: массовая доля лигнина в целлюлозе – ГОСТ 11960; определение показателей механической прочности целлюлозы: сопротивления разрыву (с перерасчетом на разрывную длину) – по ГОСТ 1924-1-96; прочности на излом при многократных перегибах – по ГОСТ 13525.2; сопротивления продавливанию – по ГОСТ 13525.8; сопротивления плоскостному сжатию и торцовому сжатию – по источнику [21].

Показатели механической прочности отливок ПЦ определяли после размола в мельнице ЦРА при степени помола 28–32 °ШР. Степень помола ПЦ определяли на аппарате СР-2. Образцы бумаги с массой 100 г/м² получали на листоотливном аппарате ЛА-2 с вакуум-сушильной камерой.

Обсуждение результатов. Задача работы состояла в исследовании и выяснении возможности и целесообразности получения ПЦ из лиственной древесины (березы) в условиях Пермского целлюлозно-бумажного комбината (ПЦБК), но без серосодержащих химикатов, заменой их щелочью (NaOH) и пероксидом водорода в качестве окислителя, т.е. использованием щелочно-пероксидной варки для получения ПЦ с показателями качества, соответствующими требованиям норм ПЦБК.

В табл. 1 приведен химический состав древесины березы.

Таблица 1

Химический состав ствола древесины березы [22, 23]

Компоненты древесины	Величины компонентов, % от массы абсолютно сухой древесины
Целлюлоза	50,0
Пентозаны	25,0
Лигнин	19,5
Вещества, растворимые в горячей воде	1,8
Экстрактивные вещества, растворимые в органических растворителях	27–3,7
Плотность (при влажности 12 %), кг/м ³	620

Основные отличия лиственной древесины, в том числе березы, от хвойных: высокая массовая доля пентозанов, низкая доля лигнина, а также локализация лигнина в клеточной стенке – лигнин почти полностью располагается в срединной пластинке.

В табл. 2 приведены результаты щелочно-пероксидных варок ПЦ с расходом щелочи 7 % от а.с. древесины. Чтобы исключить влияние на результаты варки технологических факторов, продолжительность варки при конечной температуре и горячего размола во всех случаях была одинакова.

Таблица 2

Результаты лабораторных щелочно-пероксидных варок полуцеллюлозы с расходом щелочи 7,0 % (ед. NaOH) от абсолютно сухой древесины

Показатели	Расход пероксида водорода на варку, % от абсолютно сухой древесины				
	---	1	2	3	4
Номер варки	1	2	3	4	5
Выход полуцеллюлозы, % от абсолютно сухой древесины	67,9	68,8	69,7	67,7	67,4
Массовая доля лигнина в полуцеллюлозе, %	11,8	11,5	11,2	11,2	10,9
pH шелока	7,0	6,3	6,2	6,0	6,0
Механические показатели (28–32° ШР, 100 г/м ²):					
– степень помола полуцеллюлозы, °ШР	30	30	31	30	29
– разрывная длина, м	7630	7720	8060	7500	7200
сопротивление:					
– продавливанию, кПа	430	440	450	430	430
– излому, ч.д.п.	160	160	140	180	170
– плоскостному сжатию, Н	170	180	180	170	170
– торцовому сжатию, кН/м	1,80	1,84	1,84	1,78	1,73

Примечание: pH варочного раствора 12,5.

Как следует из данных табл. 2, выход ПЦ составлял 67,4–69,7%. В соответствии с величинами выхода, довольно невысокая и массовая доля лигнина в ПЦ. Учитывая, что в исходной древесине массовая доля лигнина 20–23 %, делигнификация древесины значительна – в щелок переходит 50–74 % лигнина, содержащегося в исходной древесине. Таким образом, делигнифицируется древесина по данному способу довольно легко. Объясняется это в первую очередь тем, что делигнификации подвергается древесина березы, т.е. лиственная древесина, отличающаяся от хвойной более низким содержанием лигнина и тем, что в основном лигнин сосредоточен в срединной пластинке оболочки волокнистой клетки.

Основным делигнифицирующим агентом при высокой температуре является, безусловно, щелочь (как и при щелочных способах варки целлюлозы). Более мягкое, чем щелочь, делигнифицирующее действие оказывает и пероксид водорода. В щелочной среде при высокой температуре возможна реакция окислительной деполимеризации лигнина до водорастворимых продуктов. Основное количество реагента, по-видимому, расходуется на разрушение ароматических колец со свободными фенольными гидроксильными группами.

В окислительных реакциях с лигнином, вероятно, принимают участие также органические пероксид-анионы ROO^- и пероксидные радикалы ROO^\bullet , аналогичные тем, которые имеют место при кислородно-щелочной отбелке (радикалы обладают высокой окислительной активностью и оказывают деструктирующее действие не только на лигнин, но и на полисахариды) [24].

Лигнин окисляется пероксидом водорода и в нейтральных растворах, хотя степень деградации при этом незначительна.

Во всех варках (при щелочной и щелочно-пероксидных варках) pH щелока снижается (по сравнению с pH исходного варочного раствора), так как гемицеллюлозы при щелочной варке переходят в раствор в виде оксикислот и частично в виде простых органических кислот – шавелевой, муравьиной и других. Поэтому щелочь расходуется на нейтрализацию кислых продуктов разрушения полисахаридов древесины. В случае варок с добавлением в варочный раствор пероксида водорода pH снижается значительно больше – до 6,0–6,3. По-видимому, это связано с тем, что в присутствии пероксида водорода щелочь расходуется также на связывание катионов водорода, образующихся при реакции диссоциации пероксида водорода.

Механические показатели ПЦ определяли при степени помола 29–31°ШР, при которых ПЦ используется в производстве бумаги для

гофрирования (флютинга). Все полученные образцы ПЦ имеют весьма высокие показатели разрывной длины и сопротивления продавливанию. По показателям сопротивления плоскостному и торцовому сжатию образцы ПЦ несколько уступают требованиям предприятия.

Как следует из данных табл. 2, добавки к щелочи 1–2 % пероксида водорода от абсолютно сухой древесины (варки 2 и 3) способствуют повышению выхода полуцеллюлозы и показателей механической прочности (при более высокой степени делигнификации, чем при варках только с гидроксидом натрия – варка 1). Это говорит о меньшей деструкции углеводной части древесины в процессе щелочно-пероксидной варки по сравнению с щелочной варкой. Более высокий расход пероксида водорода (более 2 % от абсолютно сухой древесины), по-видимому, нежелателен, так как ухудшаются все показатели варки: и выход полуцеллюлозы, и показатели механической прочности (варки 4 и 5). Возможно, при таких высоких расходах пероксида водорода больше образуется пероксидных радикалов ROO^{\bullet} , которые, вследствие высокой окислительной активности, оказывают деструктирующее действие не только на лигнин, но и на полисахариды.

С целью экономии химикатов была проведена серия варок с расходом щелочи 6 % от абсолютно сухой древесины. Результаты этой серии варок приведены в табл. 3.

В соответствии со снижением расхода щелочи во всей серии варок отмечается более высокий выход ПЦ, более высокие показатели содержания остаточного лигнина в ПЦ. Такое изменение указанных показателей, естественно, привело к некоторому снижению показателей механической прочности, но все они оставались на довольно высоком уровне, значительно превышающем требования норм на флютинг. В соответствии с повышением выхода ПЦ несколько повысились показатели сопротивления плоскостному и торцовому сжатию.

И в этой серии опытов влияние добавок пероксида водорода в варочный раствор на выход, степень делигнификации и показатели механической прочности ПЦ, а также на рН щелока такое же, как и в предыдущей серии варок. По результатам и этой серии варок рациональным можно считать расход пероксида водорода в количестве 1–2 % от абсолютно сухой древесины.

Сравнение данных табл. 2, 3 показывает, что более предпочтительными являются варки с расходом щелочи 6 % от абсолютно сухой древесины: при меньшем расходе щелочи получается более высокий выход ПЦ с весьма высокими показателями механической прочности и с более вы-

сокими показателями сопротивления торцовому сжатию. Лучшие результаты получены от варок 7 и 8 с расходом пероксида водорода 1 и 2 % от абсолютно сухой древесины.

Таблица 3

Результаты лабораторных щелочно-пероксидных варок полуцеллюлозы с расходом щелочи 6,0 % (в ед. NaOH) от абсолютно сухой древесины

Показатели	Расход H ₂ O ₂ на варку, % от абсолютно сухой древесины				
	–	1	2	3	4
Номер варки	6	7	8	9	10
Выход полуцеллюлозы, % от а.с. древесины	71,1	72,4	72,0	70,3	67,9
Массовая доля лигнина в полуцеллюлозе, %	13,1	12,8	12,2	12,0	11,7
pH щелока	6,4	5,9	5,5	5,6	5,5
Механические показатели (28–32° ШР, 100 г/м ²):					
Степень помола полуцеллюлозы, ° ШР	29	29	28	29	29
– разрывная длина, м	7230	7870	7710	7580	7330
сопротивление:					
– продавливанию, кПа	400	450	440	430	410
– излому, ч.д.п.	100	110	120	120	130
– плоскостному сжатию, Н	170	179	180	210	200
– торцовому сжатию, кН/м	1,90	2,00	2,00	1,84	1,85

Примечание: pH варочного раствора 12,5.

Для наглядности и удобства сравнения результаты двух серий щелочно-пероксидных варок (см. табл. 2, 3) приведены на рис. 1, 2.

Представленные на рисунках данные наглядно свидетельствуют о том, что лучшие результаты получены в результате варок с расходом NaOH 6,0 % и пероксида водорода 1 и 2 % от абсолютно сухой древесины. Эти результаты и условия их получения приняты как оптимальные.

Для сравнения были определены показатели механической прочности образца ПЦ, отобранного с технологического потока предприятия ПЦБК. Полученные результаты приведены в табл. 4 в сопоставлении с нормами технических условий предприятия и с показателями образца ПЦ, полученного в лабораторных условиях по наиболее экономичному варианту (варка 7).

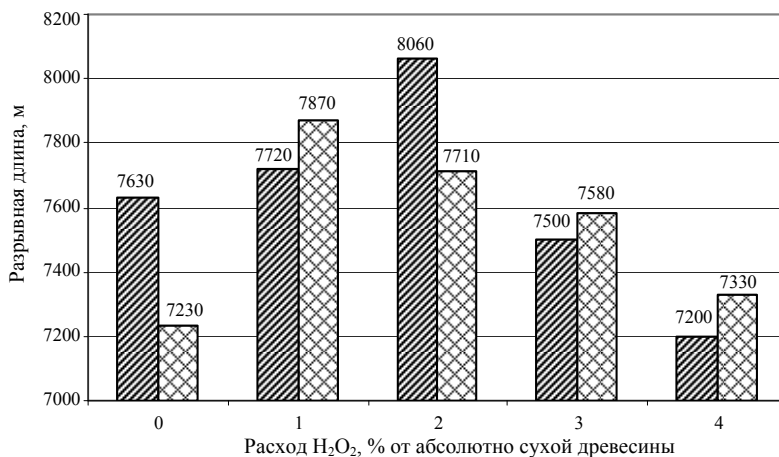


Рис. 1. Влияние расхода H₂O₂ при щелочно-пероксидных варках на показатель механической прочности полуцеллюлозы: ▨ – расход NaOH 7,0 %, ▩ – расход NaOH 6,0 % от абсолютно сухой древесины

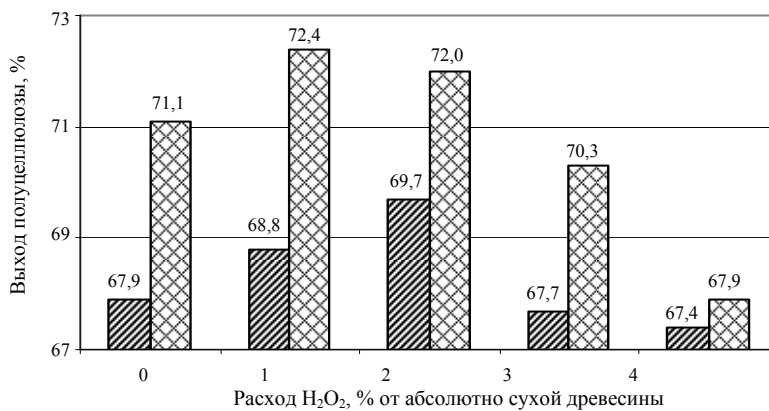


Рис. 2. Влияние расхода H₂O₂ при щелочно-пероксидных варках на выход полуцеллюлозы: ▨ – расход NaOH 7,0 %, ▩ – расход NaOH 6,0 % от абсолютно сухой древесины

Таблица 4

Сравнительные характеристики образцов полуцеллюлозы

Наименование показателей	Технические нормы предприятия	Показатели образцов полуцеллюлозы, полученных	
		на ПЦБК	по щелочно-пероксидному способу варки
Степень помола, ° ШР	24–33	30	29
Разрывная длина, м	не менее 5000	5870	7870
Сопротивление:			
– продавливанию, кПа	не менее 280	330	450
– излому, ч.д.п.	не менее 25	–	110
– плоскостному сжатию, Н	не менее 310	190	190
– торцовому сжатию, кН/м	не менее 1,9	1,34	1,90
Выход полуцеллюлозы, % от абсолютно сухой древесины	не менее 70	–	72–73

Как следует из данных табл. 4, полученный в лабораторных условиях полуфабрикат удовлетворяет требованиям технических условий по всем показателям, за исключением сопротивления плоскостному сжатию. По этому показателю лабораторный образец ПЦ не уступает ПЦ предприятия.

Следует отметить, что ПЦ, полученная щелочно-пероксидным методом варки, значительно более светлая, чем нейтрально-сульфитная ПЦ, получаемая на предприятии в настоящее время.

Выводы

1. Показано, что на Пермском ЦБК получение полуцеллюлозы из лиственной древесины (березы) на варочной установке «Дефибратор» может осуществляться без использования серосодержащих химикатов применением экологичного щелочно-пероксидного способа варки.

2. При невысоких расходах реагентов (щелочи 6 % и пероксида водорода 2 % от абсолютно сухой древесины) получается полуцеллюлоза с весьма высокими показателями механической прочности при выходе 72 %.

Библиографический список

1. Иванов С.Н. Технология бумаги. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с.
2. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокмпозитов на их основе: монография / под ред. Л.А. Алешиной, В.А. Гуртова, Н.В. Мелех. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. – 240 с.
3. Стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года [Электронный ресурс]: Распоряжение Правительства Российской Федерации от 20 сентября 2018 г. № 1989-р // Справочно-правовая система «Консультант Плюс». – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_307428/ (дата обращения: 15.01.2020).

4. Технология целлюлозно-бумажного производства: 3 т. Т. III. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды. Ч. 3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. – СПб.: Политехника. 2012. – 294 с.

5. Пен Р.З. Технология целлюлозы. Т. 2. Сульфитные способы получения, очистка, отбелка, сушка целлюлозы: учеб. пособие для вузов. – Красноярск: СибГТУ. 2002. – 358 с.

6. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. I. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. – СПб.: Политехника, 2003. – 633 с.

7. Демидов М.Л., Гурьев А.В. Разработка и оптимизация режимов варки полуцеллюлозы из осины // Лесной журнал. – 2012. – № 5. – С.134–142.

8. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы: в 3 т. Т. 3. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. – М.: Экология, 1994. – 592 с.

9. Использование полуцеллюлозы, полученной на зеленом щелоке, в композиции бумаги для гофрирования / М.Л. Демидов, А.В. Гурьев, Е.В. Дьякова, М.Н. Дмитриева // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2012. – № 7. – С. 52–55.

10. Бобров Ю.А. Зеленый щелок: плюсы при варке полуцеллюлозы // ЛесПромИнформ. – 2010. – № 1. – С. 126–128.

11. Полотов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. Технология целлюлозы. Экологически чистое производство: монография. – Красноярск: Красноярский писатель, 2012. – 294 с.

12. Авада М.А. Архангельский ЦБК: «Зеленая экономика» как вектор развития // Государственный аудит. Право. Экономика. – 2017. – № 1. – С. 92–97.

13. Исследование влияния рН на стабилизацию и деструкцию полисахаридов при кислородно-щелочной варке древесины / Ю.С. Иванов, Л.О. Иоффе, Ш.Ф. Двоскин [и др.] // Лесной журнал. – 1993. – № 2–3. – С. 80–83.

14. Иванов Ю.С. Перспективы развития кислородно-щелочной варки // Обзорная информация. Вып. 1. «Целлюлоза, бумага и картон». – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1989. – 28 с.

15. Иванов Ю.С. Новые процессы варки целлюлозы // Обзорная информация «Целлюлоза, бумага и картон». – Вып. 7. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1982. – 40 с.

16. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 7. Активность катализаторов окисления лигнина пероксидом водорода / Р.З. Пен, А.В. Бывшев, И.Л. Шапиро, И.В. Мирошниченко, В.Е. Тарабанько // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 43–48.

17. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 8. Пероксидная варка и щелочная экстракция / Р.З. Пен, А.В. Бывшев, И.Л. Шапиро, И.В. Мирошниченко, В.Е. Тарабанько // Химия растительного сырья. – 2001. – № 3. – С. 5–10.

18. Экологически безопасный процесс получения целлюлозы из древесины березы / С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, В.М. Иванченко // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2008. – № 1. – С. 80–87.

19. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксидами (обзор) // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 61–73.

20. Миронова Т.Я. Окислительно-щелочной способ делигнификации древесины: автореф. ... дис. канд. техн. наук. – Л., 1980. – 20 с.

21. Лабораторный практикум по технологии бумаги и картона: учеб. пособие / В.К. Дубовый, А.В. Гурьев, Я.В. Казаков, В.И. Комаров, Г.Н. Коновалова, А.С. Смолин, В.В. Хованский; под ред. проф. В.И. Комарова, проф. А.С. Смолина. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2006. – 230 с.

22. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

23. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. I. Ч.1. Сырье и производство полуфабрикатов. Справочные материалы. – СПб.: ЛТА, 2002. – 432 с.

24. Аким Г.Л. Бесхлорная отбелка целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2001. – № 5–6. – С. 24–28.

References

1. Ivanov S.N. Tehnologija bumagi [Paper technology]. Moscow, Paper School, 2006, 696 p.
2. Struktura i fiziko-himicheskie svojstva celljuloz i nanokompozitov na ih osnove [Structure and physico-chemical properties of the pulps and nanocomposites based on them]. Edited by Aleshinoy L.A., Gurtova V.A., Meleh N.V. – Petrozavodsk6 PetrGTU, 2014, 240 p.
3. Rasporyazhenie Pravitel'stva Rossijskoj Federacii ot 20 sentjabrja 2018 g. № 1989-r. Strategija razvitija lesnogo kompleksa Rossijskoj Federacii do 2030 goda [The development strategy of the Russian Federation forest complex until 2030]. Legal reference system "Consultant Plus" URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_307428/.
4. Tehnologiiia tseliulozno-bumazhnogo proizvodstva [The technology of pulp and paper production]. Saint-Petersburg, Politehnika, 2012, vol. 3, part 3, 294 p.
5. Pen R.Z. Tehnologija celljulozy [The technology of pulp]. Krasnojarsk, SibGTU, 2002, vol. 2, 358 p.
6. Tehnologiiia tseliulozno-bumazhnogo proizvodstva [The technology of pulp and paper production]. Saint-Petersburg, Politehnika, 2003, vol. 1, part 2, 633 p.
7. Demidov M.L., Gur'ev A.V. Razrabotka i optimizacija rezhimov varki polucelljulozy iz osiny [Development and optimization of cooking modes hemicellulose from aspen]. *Lesnoi zhurnal*. 2012, no. 5, pp. 134-142.
8. Nepenin N.N., Nepenin Ju.N. Tehnologija celljulozy [The technology of pulp]. Moscow, Jekologija, 1994, vol. 3, 592 p.
9. Demidov M.L., Gur'ev A.V., D'jakova E.V., Dmitrieva M.N. Ispolzovanie polucelljulozy, poluchennoj na zelenom shheloke, v kompozicii bumagi dlja gofrirovaniya [The use of hemicellulose obtained in the green liquor in the paper furnish fluting]. *Celljuloza. Bumaga. Karton*. 2012, no 7, pp. 52-55.
10. Bobrov, Ju.A. Zelenyj shhelok: pljusy pri varke polucelljulozy [The green liquor: the pros when cooking hemicellulose]. *LesPromInform*. 2010, no. 1, pp. 126-128.
11. Poljutov A.A., Pen R.Z., Byvshev A.V. Tehnologija celljulozy. Jekologicheski chistoe proizvodstvo [Pulp technology. Environmentally friendly production]. Krasnojarsk, Krasnojarskij pisatel', 2012, 294 p.
12. Avada M.A. Arhangel'skij CBK: «Zelenaja jekonomika» kak vektor razvitija [Arkhangelsk PPM "green economy" as a vector of development]. *Gosudarstvennyj audit. Pravo. Jekonomika*. 2017, no. 1, pp. 92-97.
13. Ivanov YU.S., Ioffe L.O., Dvoskin SH.F., Broderzon A.B., Vorob'ev YU.P., Sergeeva V.V., Lukanina L.K., Bakina G.G. Issledovanie vlijaniya pH na stabilizaciju i destrukciju polisaharidov pri kislorodno-shhelochnoj varke drevesiny [Investigation of the effect of pH on degradation of polysaccharides and stabilization with oxygen-alkaline pulping of wood]. *Lesnoj zhurnal*. 1993, no. 2-3, pp.80-83.
14. Ivanov Ju. S. Perspektivy razvitija kislorodno-shhelochnoj varki [Prospects of development of oxy-alkaline cooking]. *Obzornaja informacija «Celljuloza, bumaga i karton»*. Issue 1. Moscow, VNIPIJellesprom, 1989. 28 p.
15. Ivanov Ju. S. Novye processy varki celljulozy [New pulping processes]. *Obzornaja informacija «Celljuloza, bumaga i karton»*. Issue 7. Moscow, VNIPIJellesprom, 1982, 40 p.
16. Pen R.Z., Byvshev A.V., Shapiro I.L., Miroshnichenko I.V., Taraban'ko V.E. Nizkotemperaturnaja okislitel'naja delignifikacija drevesiny. Aktivnost' katalizatorov okisleniya lignina peroksidom vodoroda [Low temperature oxidative delignification of wood. 8. The activity of the catalysts of lignin oxidation by hydrogen peroxide]. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2001, no.1, pp. 43–48.
17. Pen R.Z., Byvshev A.V., Shapiro I.L., Miroshnichenko I.V., Taraban'ko V.E. Nizkotemperaturnaja okislitel'naja delignifikacija drevesiny. Peroksidnaja varka i shhelochnaja jekstrakcija [Low temperature oxidative delignification of wood. 8. Peroxide cooking and alkaline extraction]. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2001, no. 3, pp. 5-10.
18. Kuznecova S.A., Danilov V.G., Jacenkova O.V., Ivanchenko V.M. Jekologicheski bezopasnyj process poluchenija celljulozy iz drevesiny berezy [Environmentally friendly process for producing pulp from birch]. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2008, no. 1, pp. 80-87.
19. R.Z. Pen, N.V. Karetnikova. Kataliziruemaja delignifikacija drevesiny peroksidom vodoroda i peroksikislotami (Obzor) [Catalyzed delignification of wood by hydrogen peroxide and peroxy acids (Review)]. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2005, no. 3, pp. 61–73.

20. Mironova T. Ja. Okislitel'no-shhelochnoj sposob delignifikacii drevesiny [Oxidation-alkali process for the delignification of wood]. Avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk. Leningrad. 1980, 20 p.
21. Dubovyj V.K., Gur'ev A.V., Kazakov YA.V., Komarov V.I., Konovalova G.N., Smolin A.S., Hovanskij V.V. Laboratornyj praktikum po tekhnologii bumagi i kartona [Laboratory Workshop on Paper and Cardboard Technology]. - Saint-Petersburg, Izd-vo Politekhn. un-ta, 2006, 230 p.
22. Obolenskaya A.V., El'nickaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po himii drevesiny i cellyulozy [Laboratory work on wood and pulp chemistry]. – Moscow, Ekologiya, 1991, 320 p.
23. Tekhnologiya tselliulozno-bumazhnogo proizvodstva [The technology of pulp and paper production]. Saint-Petersburg, LTA, 2002, vol. 1, part 1, 432 p.
24. Akim G.L. Beskhlornaya otbelka cellyulozy [Chlorine-free bleaching of pulp]. *Cellyuloza. Bumaga. Karton*. 2001, no. 5-6, pp. 24-28.

Получено 20.01.2020

F. Khakimova, O. Noskova, R. Khakimov

PRODUCTION OF SEMICHEMICAL PULP USING ENVIRONMENTALLY SAFE OXIDIZING-ALKALINE TECHNOLOGY

Studies had been conducted on an alkaline-peroxide method for producing semichemical pulp from hard wood (birch). The work was carried out in relation to the conditions of the Perm PPM, in which semichemical pulp from birch wood is obtained at a Defibrator plant using a cooking solution $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Production of semichemical pulp in laboratory was carried out, if possible, in accordance with the scheme of the Defibrator plant. Cooking was carried out with a cooking solution consisting of a mixture of sodium hydroxide and hydrogen peroxide ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$) with their various consumptions.

It is shown that at the Perm PPM, the production of semichemical pulp from hard wood at the Defibrator cooking plant can be carried out without use of sulfur-containing chemicals using an environmentally friendly alkaline-peroxide cooking method.

At a low reagent consumption (6% of alkali and 2% of hydrogen peroxide from completely dry wood), semichemical pulp is obtained with very high mechanical strength at a yield of 72%.

The product obtained in the laboratory meets the requirements of the technical conditions of the Perm PPM for all the parameters, except for the resistance to plane compression. According to this parameter, the laboratory sample is not inferior to the enterprise's semichemical pulp.

Keywords: semichemical pulp, birch wood, sulfur-free cooking, alkaline peroxide method, ecology, chemical consumption, semichemical pulp yield, quality indices.

Хакимова Фирдавес Харисовна (Пермь, Россия) – д-р техн. наук, профессор, заслуженный работник высшей школы, профессор кафедры «Технология полимерных материалов и порохов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: tcbp@pstu.ru).

Носкова Ольга Алексеевна (Пермь, Россия) – канд. техн. наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: oa-noskova@mail.ru).

Хакимов Роман Рашидович (Пермь, Россия) – канд. техн. наук, доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: roman_etc@mail.ru).

Firdaves Khakimova (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Honourable worker of the Higher school, Department of Technology of Polymeric Materials and Gunpowders, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: tcbp@pstu.ru).

Olga Noskova (Perm, Russian Federation) – PhD in Technical Sciences, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: oa-noskova@mail.ru).

Roman Khakimov (Perm, Russian Federation) – PhD in Technical Sciences, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: roman_etf@mail.ru).