

ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 676.1.022+676.18+676.023.1

В.А. Барбаш, І.В. Трембус, Н.М. Оксентюк

СОЛЬВОЛІЗНА ДЕЛІГНІФІКАЦІЯ СТЕБЕЛ КЕНАФУ І СОРГО ЦУКРОВОГО

The chemical composition of stalks of kenaf and sugar sorghum was studied. Established that the kenaf and sugar sorghum stalks contain more cellulose, pentosans, minerals and less lignin than wood. The influence of main technological parameters on the quality indexes of organosolvent pulp obtained from kenaf and sugar sorghum stems was investigated. The possibility of bleaching organosolvent pulp obtained from stems of kenaf using hydrogen peroxide without chlorine compounds to 80% whiteness was experimentally proved. The parameters of selectivity of lignin's dissolution by alkali-sulphite-alcohol delignification of kenaf and sugar sorghum stems were calculated. It was found that with increasing temperature and duration of cooking, such selectivity indexes as degree of removal of carbohydrates and degree of delignification are increasing and selectivity index is decreasing. Efficiency of various representatives' delignification plant materials by means of diagrams depending on the content of pulp out there residual lignin was compared. Recommended use organosolvent pulp from kenaf and sorghum sugar stems for different types of cardboard and paper products.

Вступ

Зростання рівня життя населення потребує збільшення обсягів якісної продукції целюлозно-паперової промисловості. Основною сировиною для одержання картонно-паперової продукції у світовій практиці целюлозно-паперової промисловості є деревина хвойних і листяних порід. Деревина характеризується великою тривалістю досягнення ліквідної зрілості – від 40 років для берези і осики, 70 років для сосни і ялини, до 120 років для дубових насаджень. В Україні 50 % площ лісів мають режим обмеженого лісокористування [1], що обмежує щорічний обсяг заготівлі ліквідної деревини. Ці обставини зумовлюють необхідність пошуку нових джерел рослинної сировини, які мають здатність швидко відновлюватися і бути альтернативою деревині. Такими джерелами волокнистих напівфабрикатів (ВНФ) можуть бути різні представники недеревної рослинної сировини. Потенційні ресурси недеревної рослинної сировини у світі щорічно поновлюються і становлять більше 1 млрд т на рік, з яких одержують до 7 % світового обсягу первинних волокнистих напівфабрикатів [2].

Альтернативою найбільш розповсюдженим у світовій практиці целюлозно-паперового виробництва екологічно шкідливим, енергоємним, багата стадійним технологіям одержання целюлози із деревини є органосольвентні (сольволізні) способи делігніфікації рослинної сировини [3]. Вони характеризуються меншою енергоємністю і більшою вибірковою дією на лігнін, що дає можливість одержувати волокнисті напівфабрикати з більшим виходом полісахаридів, з можливістю використовувати прості схеми регенерації хімікатів, з меншим екологічним навантаженням на навколишнє середовище [3]. Серед них однією із найбільш екологіч-

но чистих технологій є лужно-сульфітно-спиртовий спосіб одержання ВНФ із рослинної сировини, так званий ASAM, або його модифікація – ASAE спосіб делігніфікації [3].

Тому розроблення цього сольволізного способу одержання ВНФ із різних представників недеревної рослинної сировини є важливою науково-технічною задачею для целюлозно-паперової промисловості.

Постановка задачі

Метою роботи є одержання із стебел кенафу і сорго цукрового лужно-сульфітно-спиртовим способом делігніфікації волокнистих напівфабрикатів, придатних для виробництва паперу і картону.

Для досягнення вказаної мети поставлено такі задачі: дослідити вплив основних технологічних параметрів (температури і тривалості варіння) на показники якості лужно-сульфітно-спиртових ВНП із стебел кенафу і сорго цукрового; вивчити вплив витрат пероксиду водню на показники якості вибіленої органосольвентної целюлози, одержаної із стебел кенафу; визначити показники вибіркості розчинення лігніну лужно-сульфітно-спиртовим способом делігніфікації стебел конопель і сорго цукрового.

Методика досліджень

Для одержання органосольвентних волокнистих напівфабрикатів використовували стебла кенафу і сорго цукрового, які перед проведенням досліджень сортувалися від листя, вузлів, колосся і трави та подрібнювалися до розмірів 15–20 мм. Січка рослин зберігалася в екзикаторі для підтримання постійної вологості. Хімічний аналіз стебел кенафу і сорго цукрового було виконано відповідно до стандартних

Таблиця 1. Відсотковий хімічний склад рослинної сировини

Сировина	Розчинність		Смоли, жири, воски	Лігнін	Пентозани	Целюлоза	Холоцелюлоза	Зольність
	у воді	у NaOH						
Кенаф	7,8	24,8	2,2	15,9	22,3	51,8	60,0	3,3
Сорго цукрове	11,3	32,2	1,8	16,2	22,8	49,3	61,4	4,1
Береза	2,2	11,2	1,8	21,0	10,7	41,0	64,7	0,5
Сосна	6,7	19,4	3,4	27,5	10,4	47,0	63,2	0,2

методик [4]. У табл. 1 наведено хімічний склад цих рослин порівняно з найбільш поширеними представниками листяних і хвойних порід деревини [4].

Із даних табл. 1 видно, що кенаф і сорго цукрове містять більше целюлози та пентозанів і менше лігніну, ніж представники хвойних і листяних порід деревини, що є їх позитивною характеристикою. При цьому в досліджуваних рослинах за приблизно однакового вмісту смол, жирів і восків та холоцелюлози порівняно з деревиною міститься більше мінеральних речовин (зольність) і розчинних у воді й NaOH компонентів (крохмалю, пектинів, неорганічних солей, циклічних спиртів, барвників, танідів, геміцелюлоз і низькомолекулярних фракцій целюлози). Це апіорі свідчить про можливість їх використання для одержання ВНФ.

Лабораторне варіння ВНФ проводили водно-спиртовим розчином сульфату натрію і гідроксиду натрію у співвідношенні 80:20 %, з їх витратами 25 % від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.), за співвідношення етилового спирту до води 35:65 об. %, витрат антрахінону 0,1 % від маси а.с.с., температури від 150 до 170 °С, тривалістю від 90 до 240 хв. Гідромодуль варіння становив 5:1. Після закінчення процесу делігніфікації одержаний волокнистий напівфабрикат промивали проточною водою на сітці № 40 до нейтральної реакції промивних вод і сушили до повітряно-сухого стану. Визначення показників якості одержаних ВНФ (виходу, вмісту залишкового лігніну та фізико-механічних характеристик) проводили згідно з прийнятими методиками [5].

Дослідження впливу витрат пероксиду водню на показники вибіленої органосольвентної целюлози із стебел кенафу проводилися з витратами H_2O_2 від 1 до 10 % від маси а.с. целюлози. Температура процесу вибілювання становила 80 °С, тривалість – 60 хв, рН = 9–10 з додаванням у масу розчинів $MgSO_4$, NaOH і $Na_2S_2O_3$ безпосередньо перед вибілюванням у кількостях, передбачених методикою [5] для створення необхідного значення рН та перешкодження процесу розпаду пероксиду водню.

Після проведення вибілювання целюлоза промивалась дистильованою водою до нейтральної реакції. Для вибіленої целюлози визначали вихід відносно невибіленої целюлози, вміст залишкового лігніну та білість відповідно до прийнятих методик [5].

Аналіз отриманих результатів

З метою дослідження впливу температури й тривалості варіння на показники якості ВНФ, одержаних лужно-сульфітно-спиртовим способом делігніфікації стебел кенафу і сорго цукрового, проведено серію варінь, результати яких наведено в табл. 2.

Як видно із наведених у табл. 2 даних, зі збільшенням температури і тривалості лужно-сульфітно-спиртової делігніфікації стебел кенафу та сорго цукрового вихід ВНФ і вміст залишкового лігніну зменшуються, що пов'язано з інтенсифікацією процесів розщеплення α - і β -етерних алкіларильних зв'язків макромолекул лігніну і переважним переведенням продуктів деструкції лігніну, а також екстрактивних і мінеральних речовин рослинної сировини у варильний розчин.

Фізико-механічні характеристики одержаних органосольвентних волокнистих напівфабрикатів із зростанням технологічних параметрів (температури і тривалості варіння) збільшуються, що пояснюється кращими паперотвірними властивостями волокнистих напівфабрикатів за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків між полісахаридами і високим залишковим вмістом у них геміцелюлоз, які сприяють покращенню показників механічної міцності. Отже, можна стверджувати, що за показниками якості органосольвентні волокнисті напівфабрикати, одержані зі стебел кенафу і сорго цукрового за температури варіння 130–170 °С, не поступаються сульфатній листяній і хвойній целюлозі та можуть використовуватися для виробництва різних видів паперу й картону.

Для порівняння ефективності процесу делігніфікації різних представників недеревної рослинної сировини лужно-сульфітно-спирто-

Таблиця 2. Фізико-механічні показники органосольвентних волокнистих напівфабрикатів із стебел кенафу і сорго цукрового

Температура варіння, °С	Тривалість варіння, хв	Вихід ВНФ, %	Вміст залишкового лігніну, %	Розривна довжина, м	Опір продавлюванню, кПа	Опір роздиранню, мН	Міцність на злам під час багаторазових перегинів, к.п.п.
Кенаф							
150	90	59,9	8,0	9450	382	366	255
	120	58,7	7,8	10250	406	497	360
	150	57,3	6,6	10900	427	517	390
	180	56,3	5,2	11280	457	536	470
160	90	55,9	5,5	9670	406	471	280
	120	53,9	5,0	11400	440	491	460
	150	52,6	4,2	11460	468	523	470
	180	50,6	3,2	11780	560	548	600
170	90	51,1	4,0	9890	312	471	730
	120	49,4	2,2	10570	469	582	1030
	150	48,2	1,5	11390	512	687	1050
	180	47,0	1,1	11520	524	759	1370
Сорго цукрове							
150	90	73,1	6,7	8420	284	374	75
	120	62,8	5,2	9580	320	393	140
	150	55,6	4,4	10020	341	425	110
	180	54,8	3,8	10130	358	491	180
160	90	54,7	6,7	8470	294	393	340
	120	52,3	5,2	10340	393	432	370
	150	50,6	4,0	10680	404	484	430
	180	48,5	3,6	10860	445	504	560
170	90	48,2	2,2	9350	362	523	710
	120	47,1	2,1	9480	375	536	990
	150	46,4	2,0	9590	387	556	1170
	180	46,0	1,9	10150	399	602	1260

вим способом варіння на рис. 1 наведено діаграму, яка характеризує залежність вмісту виходу волокнистого напівфабрикату від вмісту в ньому залишкового лігніну. Методика побудови діаграми описана в праці [6]. Похила лінія “ідеальної делігніфікації” характеризує максимальний вміст полісахаридів рослинної сировини для певного вмісту залишкового лігніну у ВНФ. Тому чим ближче лінія конкретного процесу делігніфікації до лінії “ідеальної делігніфікації” для певного значення залишкового лігніну, тим більший вихід має одержаний ВНФ за рахунок збереження, перш за все, полісахаридів (целюлози і геміцелюлози). Із діаграми можна зробити висновок, що за наближенням до лінії “ідеальної делігніфікації”, тобто за збільшенням ефективності одержання ВНФ лужно-сульфітно-спиртовою делігніфікацією, представники недеревної рослинної сировини можна розмістити в такій послідовності: шавнат – сіда багаторічна – сорго цукрове – кенаф – кукурудза – пшенична солома.

З метою оцінки впливу основних технологічних параметрів (температури і тривалості ва-

ріння) на вибіркковість розчинення лігніну рослинної сировини дослідженням сольволізним способом у роботі визначалися такі показники, як селективність (Сл), ступінь вилучення вуглеводів (СВВ) і ступінь делігніфікації (СД) [8].

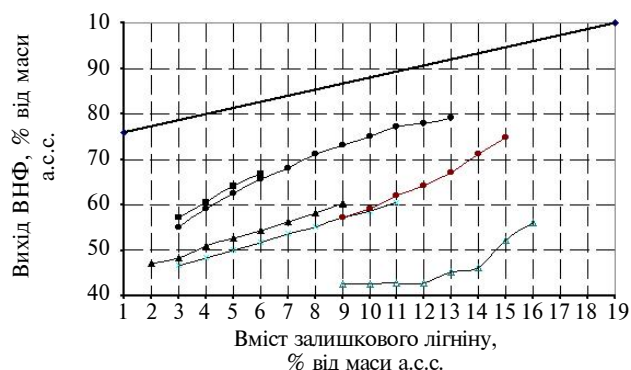


Рис. 1. Залежність виходу ВНФ, одержаних лужно-сульфітно-спиртовим способом делігніфікації, від вмісту в них залишкового лігніну; —♦— лінія “ідеальної делігніфікації”; —▲— кенаф; —●— кукурудза [7]; —△— шавнат [7]; —■— солома [7]; —+— сорго цукрове; —◆— сіда багаторічна [7]

Таблиця 3. Показники вибіркової розчинення лігніну лужно-сульфітно-спиртовим способом делігніфікації стебел кенафу і сорго цукрового

Сировина	Температура варіння, °С	Тривалість варіння, хв	СД, %	Сл, %	СВВ, %
Кенаф	150	90	68,0	66,7	35,2
		120	69,5	65,5	36,3
		150	74,8	64,5	37,0
		180	80,5	64,0	37,2
	160	90	79,5	63,5	37,8
		120	82,0	61,4	39,7
		150	85,3	60,3	40,7
		180	89,2	58,4	42,3
	170	90	86,2	59,4	41,6
		120	92,7	57,3	43,1
		150	95,0	56,0	44,4
		180	96,6	54,9	45,3
Сорго цукрове	150	90	63,5	71,7	30,3
		120	69,7	66,7	35,2
		150	74,9	63,3	38,5
		180	76,6	62,6	39,1
	160	90	77,4	62,5	39,1
		120	83,2	60,4	40,8
		150	86,2	58,8	42,3
		180	88,6	56,6	44,3
	170	90	93,2	56,8	43,8
		120	93,8	56,0	44,5
		150	94,2	54,7	45,7
		180	94,9	54,4	46,1

У табл. 3 наведено розраховані значення показників вибіркової лужно-сульфітно-спиртового способу делігніфікації стебел кенафу і сорго цукрового. З наведених даних видно, що зі збільшенням температури і тривалості варіння такі показники вибіркової, як ступінь видалення вуглеводів і ступінь делігніфікації, зростають, а показник селективності – зменшується. Зменшення селективності розчинення лігніну пов'язане з переважанням видалення вуглеводів із рослинної сировини порівняно з видаленням лігніну і підтверджується збільшенням показника СВВ у вивчених температурно-часових інтервалах.

Для вибілювання органосольвентної целюлози досліджувалися схеми без використання хлорвмісних реагентів, що утворюють з лігніном шкідливі для людини діоксини і фурани. Як основний вибілювальний реагент, який може використовуватися на перших ступенях вибілювання органосольвентної недеревної целюлози, досліджувався пероксид водню з його витратами від 1 до 10 % від маси а.с. целюлози. Для проведення досліджень використовувалася целюлоза із стебел кенафу, яка була одержана за лужно-сульфітно-спиртового варіння тривалістю 150 хв і температури 170 °С та мала такі

показники якості: вихід – 50,3 %, вміст залишкового лігніну – 2,2 % від маси а.с.с., білість – 44,0 %. Результати проведених досліджень наведено на рис. 2.

Із рис. 2 видно, що використання пероксиду водню приводить до ефективного видалення лігніну із органосольвентної целюлози. При цьому встановлено, що видалення 50 % лігніну від його початкового вмісту в невивіленій органосольвентній целюлозі зі стебел кенафу досягається вже при витратах пероксиду водню 4 % від маси а.с. целюлози. У процесі вибілювання H_2O_2 з підвищенням витрат реагенту вихід недеревної целюлози зменшується від 14 до 18 % за рахунок розчинення низькомолекулярної фракції целюлози і геміцелюлоз. Невисокі втрати целюлози при цьому свідчать про те, що під час пероксидного вибілювання відбувається мінімальна деструкція вуглеводних компонентів рослинної сировини, а основні реакції в процесі вибілювання H_2O_2 спрямовані на окиснення хромоформних груп лігніну й екстрактивних речовин, за рахунок чого білість целюлози зростає без значного зниження її виходу.

Це пов'язано з тим, що пероксид водню має низький окиснювальний потенціал і тому він меншою мірою окиснює органосольвентну

целюлозу при цьому свідчать про те, що під час пероксидного вибілювання відбувається мінімальна деструкція вуглеводних компонентів рослинної сировини, а основні реакції в процесі вибілювання H_2O_2 спрямовані на окиснення хромоформних груп лігніну й екстрактивних речовин, за рахунок чого білість целюлози зростає без значного зниження її виходу.

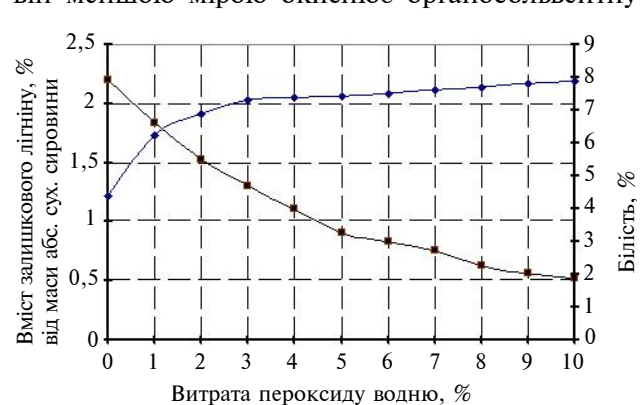


Рис. 2. Залежність вмісту залишкового лігніну і білості лужно-сульфотно-спиртової целюлози зі стебел кенафу від витрат вибілювального реагенту

целюлозу із стебел недеревної рослинної сировини. Застосування пероксидного вибілювання на перших ступенях у лужному середовищі може розглядатися як продовження процесу делігніфікації рослинної сировини.

Висновки

Отримані результати дослідження дають змогу зробити висновок про можливість переробки стебел кенафу і сорго цукрового лужно-сульфідно-спиртовим способом делігніфікації на волокнисті напівфабрикати, які за показниками якості близькі до технічної целюлози із листяної і хвойної порід деревини і можуть бути використані для виробництва масових видів картонно-паперової продукції.

Визначено показники вибірковості розчинення лігніну лужно-сульфідно-спиртового способу делігніфікації недеревної рослинної сировини. Показано, що даний органосольвентний процес варіння стебел кенафу і сорго цукрового характеризується високою вибірковістю видалення лігніну.

Показано можливість вибілювання органосольвентних волокнистих напівфабрикатів із стебел кенафу без застосування шкідливих хлорвмісних сполук.

У майбутньому планується дослідити можливість використання невибілених і вибілених органосольвентних волокнистих напівфабрикатів із кенафу і сорго цукрового в композиції масових видів картонно-паперової продукції.

1. *Загальна характеристика лісів України* [Ел. ресурс]. – http://dklg.kmu.gov.ua/forest/control/uk/publish/article?art_id=62921&cat_id=32867. – Назва з екрана.
2. *Технологія целюлозно-бумажного виробництва: В 3 т. Ч. 2. Виробництво напівфабрикатів* / Упоряд. В.Г. Харазов и др. – СПб: Политехника, 2003. – 634 с.
3. *Примаков С.П., Барбаш В.А., Червопкіна Р.І.* Виробництво сульфідної і органосольвентної целюлози. – К.: ЕКМО, 2009. – 280 с.
4. *Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В.* Химия древесины и синтетических полимеров. – СПб: СПбЛТА, 1992. – 628 с.
5. *Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт і контрольних завдань з дисципліни “Технологія целюлози”* / С.П. Примаков, Л.П. Антоненко, В.А. Барбаш та ін. – К.: ЕКМО, 2003. – 72 с.
6. *Барбаш В.А.* Обґрунтування методології оцінювання ефективності процесів делігніфікації рослинної сировини // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. – 2011. – №5. – С. 146–151.
7. *Барбаш В.А., Трембус І.В., Алексеева М.С.* Отримання волокнистих напівфабрикатів із нових рослин // *Вісник НТУУ “КПІ”. Сер. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. – 2010. – № 1 (5). – С. 79–83.
8. *Зильберглейт М.А., Симхович Б.С., Корнейчик Т.В.* Оптимизация процесса получения целлюлозы из древесины лиственных пород варкой с водными растворами уксусной кислоты в жидкой фазе // *Бумажная промышленность*. – 1991. – № 12. – С. 4.

Рекомендована Радою
інженерно-хімічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
18 травня 2012 року