ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 676.18

В.А. Барбаш

ОБҐРУНТУВАННЯ МЕТОДОЛОГІЇ ОЦІНЮВАННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСІВ ДЕЛІГНІФІКАЦІЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

The paper develops the methodology for determining the most efficient processes delignification of plant material to obtain pulps, suitable for use in various industries. Experimental data and calculated characteristics of obtained pulps from one representative non-wood plant raw material – wheat straw by different methods of delignification: soda, neutral sulphite, bisulphite, acetic, ester, ammonia-sulphite-alcohol, two-stage alcoholic alkali, peracetic, alkaline-sulphite-alcohol. A methodology for evaluating the efficiency of processes delignification of plant material for a new diagram dependence of pulp yield to the content of residual lignin in it that confirm the hypothesis of greater efficiency organosolvent methods of pulping. The methodology of processes evaluation of plant material delignification is confirmed by the location of sequences corresponding to kinetic characteristics (rate constants and energies activation of delignification reactions) and indicators of selectivity removing lignin from plant material (selectivity, the degree of removal of carbohydrates and degree delignification). According to this evaluation, ammonium sulphite-alcohol, peracetic and alkali-sulphite-alcohol most close to the "ideal delignification" line of plant material are the most effective methods of obtaining straw pulps for the use in various industries.

Вступ

Основною сировиною для виробництва паперу та картону на підприємствах целюлозно-паперової промисловості (ЦПП) є волокнисті напівфабрикати (ВНФ) із деревини, запаси і приріст якої не завжди забезпечують зростаючі потреби галузі. Для країн, які не мають великих запасів вільної деревини, зокрема України, актуальною проблемою є розширення сировинної бази ЦПП для виробництва паперу та картону за рахунок використання поновлюваної кожного року рослинної сировини, насамперед, пшеничної соломи. Тільки її щорічні ресурси за даними Мінагропрому України становлять залежно від урожайності приблизно 20 млн т на рік [1]. Одержані з неї ВНФ можуть бути використані для потреб різних галузей промисловості: целюлозно-паперової, хімічної, фармацевтичної, деревопереробної.

Найбільш розповсюдженими у світі способами одержання целюлози є сульфатний і сульфітний методи, які залишаються в ЦПП головним джерелом забруднення довкілля через викиди меркаптанів, сірководню, діоксинів, фуранів у повітря та похідних лігніну у водойми [2]. Тому вченими розробляються альтернативні способи одержання ВНФ з метою зменшення негативної дії наявних технологій виробництва целюлози на навколишнє середовище. Серед них найбільш розповсюдженими та розробленими є органосольвентні способи делігніфікації рослинної сировини, які, крім екологічних переваг, дають змогу отримувати більший вихід ВНФ з такими показниками якості, що перевищують показники сульфітних ВНФ і порівнюються з показниками сульфатних ВНФ [3].

Кожен із процесів делігніфікації рослинної сировини залежно від необхідної якості ВНФ (виходу та вмісту лігніну, фізико-механічних показників) характеризується своїми оптимальними значеннями основних технологічних параметрів (температурою, тривалістю і гідромодулем варіння, витратами хімікатів), кінетичними характеристиками (константами реакції та енергією активації), показниками вибірковості вилучення лігніну із рослинної сировини (селективністю, ступенем видалення вуглеводів, ступенем делігніфікації). Для ВНФ, які використовуються у виробництві паперу та картону, "ідеальним" процесом делігніфікації вважається такий, який руйнує лігнін, виводить його із рослинної сировини і максимально зберігає вуглеводи (целюлозу та геміцелюлози). Свідченням такої вибіркової дії хімічних реагентів варильних розчинів на лігнін є лігнін-вуглеводні діаграми Гірца, Росса, Шмідта [4], які наводяться авторами лише для сульфатного та сульфітного способів делігніфікації деяких представників хвойних і листяних порід деревини. В літературі також майже відсутні дані порівняльного аналізу ефективності різних процесів делігніфікації рослинної сировини, зокрема недеревних рослин.

Постановка задачі

Метою роботи є розроблення методології визначення найбільш ефективних процесів делігніфікації рослинної сировини для одержан-

ня ВНФ, придатних для використання у різних галузях промисловості.

Для досягнення вказаної мети поставлено завдання узагальнити експериментальні й розрахункові дані щодо виходу та вмісту лігніну в одержаних ВНФ, кінетичних характеристик і показників вибірковості вилучення лігніну для різних способів делігніфікації на прикладі одного із найбільших за обсягами представників недеревної рослинної сировини – пшеничної соломи.

Методи дослідження

У роботі використовувалися експериментальні дані та розраховані значення характеристик, одержані за прийнятими методиками [5, 6] в результаті проведеної на кафедрі екології та технології рослинних полімерів НТУУ "КПІ" серії лабораторних варінь солом'яних ВНФ такими способами делігніфікації: натронним (Na), нейтрально-сульфітним (Н-Су), бісульфітним (Б-Су), оцтовим (Ас), естерним (Es), аміачно-сульфітно-спиртовим (АСС), двоступеневим лужно-спиртовим (2AS), лужно-сульфітно-спиртовим (ASAE), пероцтовим (ПОК) [7–10]. Для інтенсифікації деяких з них як каталізатор застосовувався антрахінон (AQ).

У всіх дослідженнях для одержання ВНФ використовували пшеничну солому із Київської області з таким усередненим вмістом основних компонентів від абсолютно сухої сировини: 46,2 % целюлози, 18,6 % лігніну, 25,2 % пентозанів, 6,6 % золи, 5,2 % смол, жирів, восків і 74,1 % холоцелюлози. За хімічним складом пшенична солома має порівняно з деревиною дещо менший вміст лігніну та більший – низькомолекулярних фракцій полісахаридів – геміцелюлоз, екстрактивних і мінеральних речовин. Відкрита морфологічна структура стебел пшеничної соломи забезпечує швидшу дифузію варильних реагентів, що сприяє одержанню ВНФ за нижчих температур та меншої тривалості процесу делігніфікації порівняно з деревиною.

Для розширення відомостей про сутність реакцій, що відбуваються під час варіння, та проведення їх за оптимальних умов, визначали кінетичні характеристики процесів делігніфікації пшеничної соломи. Розрахунок констант швидкості реакції для рівнянь першого та другого порядків й енергії активації досліджених процесів делігніфікації пшеничної соломи проводили за розробленою методикою [6].

З метою оцінки впливу основних технологічних факторів на вибірковість вилучення лігніну з рослинної сировини в процесі делігніфікації пшеничної соломи різними способами в статті аналізували показники селективності, ступенів видалення вуглеводів і делігніфікації, які визначалися для значень початкового та поточного вмісту лігніну й виходу ВНФ за відповідними рівняннями [11].

Аналіз отриманих результатів

Розрахунок констант швидкості для кожної температури варіння досліджених способів здійснено за рівняннями першого та другого порядків, для чого були побудовані відповідні кінетичні криві делігніфікації стебел пшениці (залежності концентрацій лігніну від часу варіння). Аналіз отриманих кінетичних кривих дає змогу зробити висновок про те, що делігніфікація пшеничної соломи більш точно характеризується кінетичним рівнянням другого порядку, тому що отримані за цим рівнянням кінетичні криві мають меншу кривизну й описуються лінійними залежностями з близькими до одиниці коефіцієнтами кореляції. Другий порядок реакції також притаманний для процесів делігніфікації деревини сульфітним, сульфатним та натронним способами [4]. Константи швидкості всіх розглянутих процесів делігніфікації пшеничної соломи (табл. 1) закономірно збільшуються з підвищенням температури варіння, що відповідає відомим залежностям впливу температури на швидкість реакції делігніфікації (закон Арреніуса).

Аналіз способів делігніфікації пшеничної соломи за збільшенням значень констант швидкості дає можливість розташувати досліджені способи варіння у такій послідовності: від Ас і Es, традиційних Na, Н-Су і Б-Су способів варіння до ПОК, ASAE і АСС (АСС+AQ) способів делігніфікації рослинної сировини.

Порівняння енергії активації процесів делігніфікації пшеничної соломи, наведених у табл. 1, свідчить про те, що органосольвентні процеси делігніфікації пшеничної соломи (крім Ас і Es) потребують менших витрат енергії на активацію процесу переведення лігніну із рослинної сировини у розчин, ніж, наприклад, Na і Н-Су методи варіння целюлози. При цьому органосольвентна делігніфікація пшеничної соломи характеризується меншими числовими значеннями енергії активації, ніж органосольвентна делігні-

***Таблиця* 1.** Кінетичні характеристики досліджених процесів делігніфікації пшеничної соломи

Процес делігніфікації	Температура варіння, °С	Константа швидкості k, $м^3$/молекула·с	Енергія активації E_a, кДж/моль
Ac	140	$7{,}91 \cdot 10^{-5}$	35,0
	150	$9{,}59 \cdot 10^{-5}$	
	160	$1{,}06 \cdot 10^{-4}$	
Es	140	$8{,}11 \cdot 10^{-5}$	54,3
	150	$1{,}11 \cdot 10^{-4}$	
	160	$1{,}24 \cdot 10^{-4}$	
	170	$1{,}44 \cdot 10^{-4}$	
	180	$1{,}87 \cdot 10^{-4}$	
Na	150	$3{,}81 \cdot 10^{-4}$	53,2
	160	$5{,}09 \cdot 10^{-4}$	
	170	$8{,}22 \cdot 10^{-4}$	
Н-Су	145	$4{,}84 \cdot 10^{-4}$	56,2
	155	$9{,}63 \cdot 10^{-4}$	
Б-Су	150	$2{,}97 \cdot 10^{-3}$	32,9
	160	$3{,}37 \cdot 10^{-3}$	
	170	$4{,}49 \cdot 10^{-3}$	
ASAE	130	$6{,}12 \cdot 10^{-4}$	52,3
	140	$1{,}17 \cdot 10^{-3}$	
	150	$1{,}84 \cdot 10^{-3}$	
	160	$2{,}24 \cdot 10^{-3}$	
	170	$2{,}68 \cdot 10^{-3}$	
ПОК	70	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	17,1
	80	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$	
	90	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	
2AS	110	$7{,}00 \cdot 10^{-4}$	17,2
	120	$7{,}64 \cdot 10^{-4}$	
	130	$8{,}02 \cdot 10^{-4}$	
	140	$8{,}52 \cdot 10^{-4}$	
	150	$9{,}82 \cdot 10^{-4}$	
	160	$1{,}09 \cdot 10^{-3}$	
	170	$1{,}19 \cdot 10^{-3}$	
2AS-AQ	110	$8{,}24 \cdot 10^{-4}$	15,9
	120	$8{,}65 \cdot 10^{-4}$	
	130	$9{,}98 \cdot 10^{-4}$	
ACC	130	$7{,}61 \cdot 10^{-4}$	45,5
	140	$8{,}85 \cdot 10^{-4}$	
	150	$1{,}07 \cdot 10^{-3}$	
	160	$1{,}77 \cdot 10^{-3}$	
	170	$2{,}01 \cdot 10^{-3}$	
	180	$2{,}27 \cdot 10^{-3}$	
ACC-AQ	130	$9{,}24 \cdot 10^{-4}$	25,1
	140	$9{,}65 \cdot 10^{-4}$	
	150	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	

фікація деревини, для якої відповідні значення перебувають у межах 63–117 кДж/моль [4]. Така відмінність пояснюється тим, що лігнін однорічних рослин менш полімеризований, а тому легше і швидше переходить до варильного розчину в процесі варіння і потребує менших витрат енергії на проведення делігніфікації пшеничної соломи.

Низькі значення енергії активації ПОК, АСС+AQ, 2AS і 2AS+AQ способів делігніфікації пшеничної соломи свідчать також про те, що зазначені процеси проходять у дифузійній області. Висока ж енергія активації естерного, ASAE, Na і Н-Су варіння характеризує проходження делігніфікації в кінетичній області, де швидкість процесу лімітується стадією хімічної реакції, яка вимагає більших енергетичних витрат. З даних табл. 1 також випливає, що введення у варильний розчин антрахінону веде до зниження енергії активації на 16,8–20,4 кДж/моль для АСС способу делігніфікації та на 1,3–3,2 кДж/моль для способу 2AS.

У попередніх працях [8–10] для органосольвентних способів делігніфікації пшеничної соломи показано, що збільшення тривалості варіння в межах однієї температури та підвищення температури для певної тривалості варіння призводить до закономірного зростання таких показників вибірковості, як ступенів видалення вуглеводів (СВВ) і делігніфікації (СД) та зниження показника селективності (Сл). Зниження показника селективності процесів делігніфікації рослинної сировини пов'язане з переважним зменшенням виходу ВНФ над розчиненням лігніну за рахунок видалення компонентів рослинної сировини, зокрема геміцелюлоз, що підтверджується збільшенням показника СВВ у вивчених температурно-часових інтервалах.

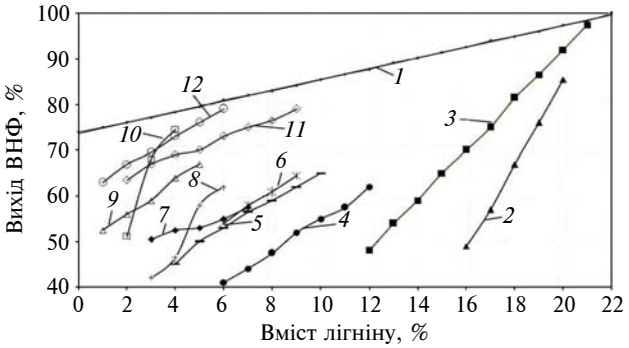
Показники вибірковості видалення лігніну із рослинної сировини дослідженими способами делігніфікації пшеничної соломи, що розраховані для однакових температурно-часових умов (за виключенням варіння розчинами ПОК), наведено у табл. 2.

Із поданих даних видно, що додавання AQ до складу варильних розчинів АСС і 2AS способів варіння покращує процес видалення лігніну із пшеничної соломи (збільшуються показники Сл і СД). Аналіз наведених відомостей (див. табл. 2) свідчить про те, що ефективнішими методами варіння целюлози є ASAE, ПОК і АСС способи делігніфікації рослинної сировини, і за показниками вибірковості видалення лігніну із рослинної сировини досліджені способи делігніфікації розташовуються у такий ряд: Ас – Es – Na – Н-Су – Б-Су – 2AS – 2AS+AQ – ASAE – ПОК – АСС – АСС+AQ. Така послідовність підтверджує отриману раніше закономірність розташування способів делігніфікації за збільшенням констант швидкості вивчених процесів варіння ВНФ.

Для підкріплення гіпотези більшої ефективності використання органосольвентних способів варіння ВНФ для виробництва картонно-паперової продукції запропоновано оцінювати ефективність процесів делігніфікації рослинної сировини діаграмою залежності виходу ВНФ від вмісту в ньому залишкового лігніну (рисунок).

***Таблиця* 2.** Показники вибірковості процесів делігніфікації пшеничної соломи

Спосіб делігніфікації	Температура варіння, °С	Тривалість варіння, хв	Сл, %	СВВ, %	СД, %
Ас	160	120	65,7	38,5	63,1
Es	160	120	71,6	31,7	64,1
Na	160	120	59,5	44,4	76,6
Н-Су	155	120	65,5	35,9	82,8
2AS	130	120	76,0	28,1	82,8
	160	120	64,2	36,9	89,7
2AS+AQ	130	120	76,3	25,1	81,6
Б-Су	160	90	53,0	49,5	91,7
ПОК	90	120	65,3	35,2	93,0
АСС	150	120	87,7	12,7	89,9
	160	120	86,9	13,3	93,7
АСС+AQ	150	120	89,7	12,6	91,9
ASAE	160	120	74,5	25,9	94,9



Діаграма залежності виходу ВНФ від вмісту залишкового лігніну для різних способів делігніфікації пшеничної соломи: *1* – лінія "ідеальної делігніфікації"; *2* – Ac; *3* – Es; *4* – Na; *5* – 2AS; *6* – 2AS+AQ; *7* – Н-Су; *8* – Б-Су; *9* – ASAE; *10* – ПОК; *11* – ACC; *12* – ACC+AQ

Запропонована діаграма відрізняється від відомих діаграм Гірца, Росса, Шмідта [4] методологією її побудови. Графік побудований таким чином: на осі ординат відкладається вихід одержаних ВНФ від 40 % (для наочності на кілька відсотків нижче вмісту целюлози в рослинній сировині) до 100 %, а також відкладається точка, що відповідає вмісту в рослинній сировині холоцелюлози (сума целюлози, пентозанів і гексозанів). На осі абсцис зліва направо відкладається вміст лігніну у відсотках у ВНФ від нуля до максимального значення вмісту лігніну в рослинній сировині. Перетин горизонтальної лінії 100 % ВНФ виходу та вертикальної лінії вмісту лігніну в рослинній сировині дає точку, що відповідає початковому вмісту всіх компонентів рослинної сировини (целюлози, геміцелюлоз, лігніну, смол, жирів, восків, мінеральних та екстрактивних речовин). Лінія, що з'єднує цю точку з вмістом холоцелюлози, може розглядатися як лінія "ідеальної делігніфікації". Вона характеризує максимальний вміст полісахаридів рослинної сировини для певного вмісту залишкового лігніну в ВНФ. Тому чим ближче лінія конкретного процесу делігніфікації до лінії "ідеальної делігніфікації" для певного значення залишкового лігніну, тим більше вихід полісахаридів у одержаному ВНФ за рахунок збереження вуглеводів (целюлози і геміцелюлоз). Як видно із рисунка, найближчими до лінії "ідеальної делігніфікації" є такі органосольвентні способи, як ACC+AQ, ACC, ПОК і ASAE. Двоступеневі лужно-спиртові способи (2AS та 2AS+AQ) близькі за виходом і вмістом залишкового лігніну у ВНФ до традиційних методів варіння: Na, Н-Су і Б-Су. Окреме розташування залежностей виходу ВНФ від вмісту лігніну для Ac і Es способів варіння пшеничної соломи пояснюється відносно повільною делігніфікацією рослинної сировини, яка при підвищенні температури та тривалості варіння призводить до різкого зниження виходу полісахаридів, зокрема геміцелюлоз. Повільне зменшення вмісту залишкового лігніну у ВНФ у розглянутому температурно-часовому інтервалі і навіть його збільшення при підвищенні температури та більшій тривалості варіння відбувається за рахунок часткової конденсації лігніну, чому сприяє кисле середовище варильних розчинів.

Із наведеного на рисунку графіка можна зробити висновок про те, що вказані вище способи делігніфікації пшеничної соломи за ефективністю одержання ВНФ наближаються до лінії "ідеальної делігніфікації" у такій послідовності: Ac – Es– Na – Н-Су – Б-Су – 2AS – 2AS+AQ – ASAE – ПОК – ACC – ACC+AQ. Таке розташування досліджених способів делігніфікації свідчить про те, що органосольвентні способи варіння ВНФ дають можливість більш вибірково (за виключенням Ac і Ec) вилучати лігнін із соломи пшениці й одержувати ВНФ з більшим вмістом полісахаридів ніж, наприклад, традиційними Na, Н-Су, Б-Су способами варіння.

Висновки

У статті запропоновано методологію оцінювання ефективності процесів делігніфікації рослинної сировини за новою діаграмою залежності виходу ВНФ від вмісту в ньому залишкового лігніну, який підтвердив гіпотезу більшої ефективності органосольвентних способів варіння целюлози.

Найефективнішими способами одержання із пшеничної соломи волокнистих напівфабрикатів, придатних для використання у різних галузях промисловості, за цією оцінкою є аміачної-сульфітно-спиртові, пероцтові та лужно-сульфітно-спиртові варіння, які найбільше наближаються до лінії "ідеальної делігніфікації" рослинної сировини.

Методологія оцінювання ефективності процесів делігніфікації рослинної сировини підтверджується розміщенням у відповідних послідовностях кінетичних характеристик (констант швидкості та енергії активації реакції делігніфікації) і показників вибірковості видалення

лігніну із рослинної сировини (селективності, ступенів видалення вуглеводів і делігніфікації).

Запропоновану методологію оцінювання ефективності процесів делігніфікації рослинної сировини в майбутньому буде використано для визначення найбільш придатної для одержання ВНФ сировини із наявних джерел волокнистих матеріалів.

1. *Козак Р.О., Саламбай Р.Г.* Аналіз запасів злакової соломи в Україні як сировини для композиційних матеріалів // Науковий вісник НЛТУ України. – 2009. – Вип. 19.6. – С. 110–113.
2. *Технология* целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. 1: Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. – СПб.: Петербург, 2003. – 634 с.
3. *Примаков С.П., Барбаш В.А., Черьопкіна Р.І.* Виробництво сульфітної та органосольвентної целюлози // К.: ЕКМО, 2009. – 280 с.
4. *Непенин Н.Н.* Технология целлюлозы. В 3 т. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. – М.: Лесн. промыш., 1976. – 624 с.
5. *Примаков С.П., Антоненко Л.П., Барбаш В.А.* Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни "Технологія целюлози". – К.: ЕКМО, 2003. – 72 с.
6. *Барбаш В.А., Примаков С.П., Дейкун І.М., Трембус І.В.* Методичні вказівки до виконання розрахунків кінетичних характеристик процесів делігніфікації рослинної сировини. – К.: НТУУ "КПІ", 2000. – 28 с.
7. *Примаков С.П., Барбаш В.А., Шутько О.П., Мороз І.К.* Нейтрально-сульфітний спосіб одержання волокнистих напівфабрикатів із соломи пшениці // Лісовий журн. – 1994. – № 2. – С. 41–42.
8. *Barbash V.* Using of Annual Plants for Paper and Paper-Board Production // Book of information papers. PapFor 2004. – P. 145–146.
9. *Барбаш В.А., Трембус И.В., Шевченко В.М.* Органосольвентные способы получения волокнистых полуфабрикатов из пшеничной соломы // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 1. – С. 37–41.
10. *Барбаш В.А., Трембус І.В., Гапон О.С., Шевченко В.М.* Одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів пероцтовим способом делігніфікації // Наукові вісті "КПІ". – 2010. – № 3. – С. 42–49.
11. *Симхович Б.С., Зильберглейт М.А., Резников В.М.* Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты // Химия древесины. – 1986. – № 3. – С. 34–38.

Рекомендована Радою
інженерно-хімічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
17 червня 2011 року