

УДК 676.163

ЧЕРЬОПКІНА Р. І., к.т.н.; КУШМІТЬКО О. В., магістр; ЧЕРНЯК А. М., студ.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФІТНА ДЕЛІГНІФІКАЦІЯ СОЛОМИ РІПАКУ

Визначено вплив різних буферів на зольність та антрахінону як каталізатора на міцність волокнистих напівфабрикатів, одержаних нейтрально-сульфітним способом із соломи ріпаку. Проаналізовано морфологічний склад і довжину волокон.

Ключові слова: солома ріпаку, нейтрально-сульфітне варіння, волокнистий напівфабрикат.

Постановка проблеми

Найвищу рентабельність на агроринку України, порівняно з іншими зерновими, має вирощування ріпаку. Його посівні площі в 2011 р. становили приблизно 1 млн га з виходом соломи 3,5 т/га. Навіть враховуючи втрати під час перероблення, можна одержати 1 млн т соломи, придатної для хімічного перероблення [1].

Попередні дослідження засвідчили, що за хімічним складом і морфологічною будовою солома ріпаку є повноцінною сировиною для перероблення на волокнисті напівфабрикати з метою отримання паперу й картону [2]. Її особливістю є можливість делігніфікації різними способами, зокрема нейтрально-сульфітним як найбільш придатним для перероблення однорічних рослин. Його основними перевагами є відсутність шкідливих викидів, високий вихід напівцелюлози й целюлози високого виходу, їхня підвищена міцність і світлий колір.

Метою статті є встановлення впливу різних буферів на зольність та антрахінону як каталізатора на міцність волокнистих напівфабрикатів, одержаних нейтрально-сульфітним способом із соломи ріпаку.

Методика досліджень

Солому ріпаку подрібнювали до січки завдовжки 2,5...3,0 см і завантажували в автоклави, в які заливали заздалегідь приготований варильний розчин із концентрацією загального SO_2 30 г/дм³ і різними буферами (NaOH і Na_2CO_3). Варіння вели за гідромодуля 5 : 1 у попередньо нагрітій до кінцевої температури гліцериновій бані в інтервалі температур 160...190 °С протягом 60...150 хв. Щоб одержати порівнянні результати, автоклави виймали через однакові проміжки часу. Як каталізатор використовували антрахінон в кількості 0,1% а. с. с.

Після закінчення варіння автоклави охолоджували, й відокремлювали твердий залишок, для якого визначали вихід, вміст лігніну й зольність. Для відпрацьованого луку визначали залишковий вміст SO_2 , вміст сухого залишку та його зольність. При цьому застосовували методики, викладені в праці [3].

Щоб визначити фізико-механічні показники одержаних волокнистих напівфабрикатів (ВНФ), їх попередньо розмелювали в ЦРА до ступеня помелу 60 °ШР, а потім виготовляли відливки масою 75 г/м² на листовідливому апараті ЛА-1.

Довжину волокон ВНФ аналізували за допомогою приладу PS-100 Kajany Electronics.

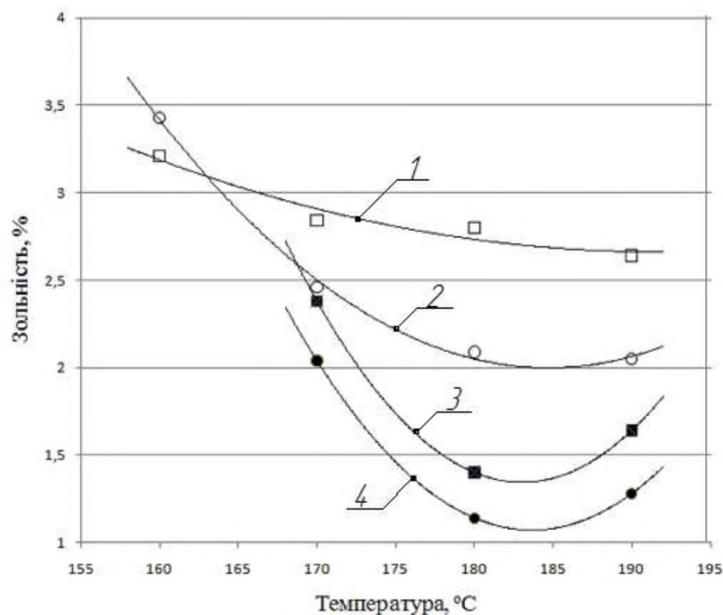
Результати досліджень та їхнє обговорення

Після варіння одержано ВНФ, що частково чи повністю розділялися на окремі волокна під тиском води, які можна вважати целюлозою високого й нормального виходу.

Установлено, що використання більш лужного буфера NaOH порівняно з Na_2CO_3 несуттєво впливає на вихід і ступінь делігніфікації. Проте його вплив на розчинення мінеральної частини є досить помітним, особливо за тривалості варіння 150 хв. (рис. 1).

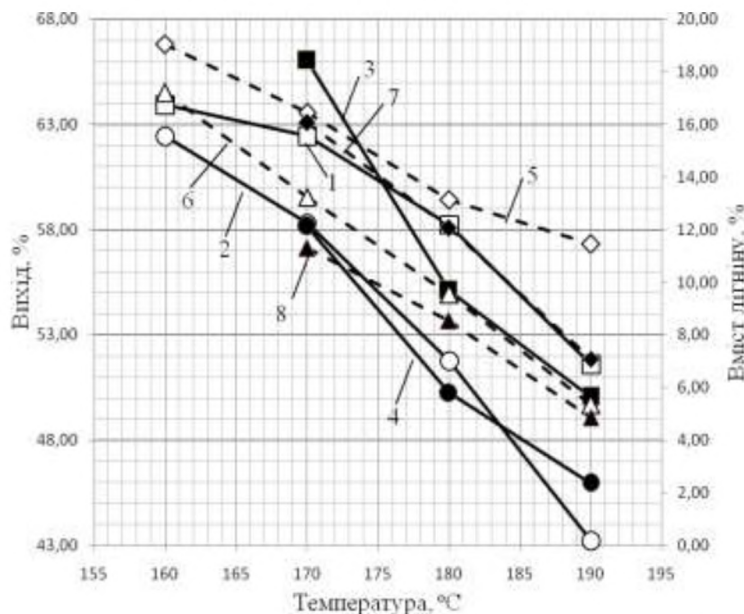
За однакової тривалості варіння підвищення температури зі 160 до 190 °С зменшує зольність ВНФ у разі використання NaOH із 3,5 до 2,0 %, проти 0,8 % із Na_2CO_3 . Це пояснюється тим, що у лужному середовищі покращується розчинення кремнієвої кислоти, яка становить понад 60 % мінеральної частини соломи, що позитивно впливає на якість ВНФ. При цьому до температури 180 °С зольність зменшується досить суттєво, а за температури 190 °С майже не змінюється. Ця закономірність спостерігається незалежно від наявності каталізатора.

© Черьопкіна Р. І., Кушмітько О. В., Черняк А. М., 2012



1 – Na_2CO_3 ; 2 – NaOH ; 3 – $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{AX}$; 4 – $\text{NaOH} + \text{AX}$

Рис. 1 – Вплив буферів NaOH , Na_2CO_3 та антрахінона на вміст золи у ВНФ за тривалості варіння 150 хв.



1, 2 – вихід ВНФ за тривалості варіння 60 і 150 хв. без використання антрахінону; 3, 4 – те ж, із використанням; 5, 6 – вміст лігніну у ВНФ за тривалості варіння 60 і 150 хв. без використання антрахінону; 7, 8 – те ж, із використанням

Рис. 2 – Якість ВНФ із соломи ріпаку, одержаних із використанням буфера NaOH

За високих температур 190 °С і максимальної тривалості варіння супроводжується розкладанням вуглеводної частини, що зменшує вихід, хоча при цьому відбувається також переосадження кремнієвої кислоти й лігніну.

Помічено позитивний вплив антрахінону (АХ) в присутності буферів: його додавання зменшує зольність ВНФ до 1,1...1,4 %. За однакових умов варіння ВНФ, одержані з додаванням антрахінону, містять за майже рівного виходу на 1...2 відсоткових пунктів менше залишкового лігніну.

Вихід ВНФ і вміст залишкового лігніну в них суттєво зменшуються із зростанням тривалості варіння й підвищенням температури (рис. 2). Однак за загальноприйнятої для нейтрально-сульфітного способу температури варіння 160 °С одержано слабо делігніфікований ВНФ із вмістом залишкового лігніну 16...18 %. Використання за цієї ж температури антрахінону дозволяє суттєво покращити делігніфікацію сировини до 11 % залишкового лігніну. Ефективність АХ зростає з підвищенням температури варіння до 190 °С. За однакової тривалості варіння делігніфікація сировини з використанням АХ посилюється приблизно на 4...6 відсоткових пунктів.

Особливістю соломи ріпаку є те, що за температур о 170 °С без використання АХ одержано отримано лише напівцелюлозу й целюлозу високого виходу з виходом 50...62 %. Додавання АХ і збільшення тривалості варіння дозволяє поглибити делігніфікацію й стабілізувати геміцелюлозну частину, особливо пентозами, одержавши целюлозу підвищеного виходу із виходом біля 55 % та залишковим вмістом лігніну 11 %. Тобто вплив каталізатора АХ на делігніфікацію доведено навіть за низьких температур варіння.

Проте проварювання соломи ріпаку за максимальної температури 190 °С і максимальної тривалості варіння 150 хв. дозволяє отримувати добре делігніфікований ВНФ, що легко розпадається на окремі волокна під час промивання

твердого залишку. Такий ВНФ із виходом 44 % і залишковим вмістом лігніну 6% є целюлозою нормального виходу з достатньо високою білістю (52 %). Варіння за цієї ж температури, але з АХ, делігніфікує сировину до одержання м'якої целюлози з вмістом залишкового лігніну 4,5 % і підвищеною на 3...5 відсоткових пунктів білістю.

Варіння соломи ріпаку, порівняно з листовими породами, наприклад деревиною тополі, здійснюють за вищих температур. Цю закономірність можна пояснити особливістю морфологічної будови однорічної сировини й специфічним «здерев'янінням» стебел ріпаку після досягання насіння.

Установлено, що фізико-механічні показники ВНФ також покращуються з підвищенням температури зі 160 до 190 °С і збільшенням тривалості делігніфікації до 150 хв. (табл. 1). За міцністю (за винятком міцності на злам за багаторазових перегинів) ВНФ із соломи ріпаку можна порівняти з напівфабрикатами з соломи й нейтрально-сульфітною целюлозою з листових порід деревини [4]. Міцність на злам хоча і є низькою, проте з підвищенням ступеня делігніфікації все ж зростає. Відомо, що на цей показник суттєво впливає довжина елементарного волокна, що для цього ВНФ становить близько 1,0 мм.

Таблиця 1 – Показники міцності ВНФ із соломи ріпаку

Температура, °С	Тривалість варіння, хв.	Каталізатор	Вихід, %	Міцність на злам за багаторазових перегинів, к. п. п.	Розривна довжина, м	Опір продавлюванню, кПа	Опір роздиранню, мН
170	60	АХ	66,0	73	7633	267	285
	150	АХ	58,2	180	8656	337	330
	60	–	62,4	20	7014	230	245
	150	–	58,3	119	7808	308	272
180	60	АХ	58,1	32	7190	280	240
	150	АХ	51,3	308	9150	380	260
	60	–	58,2	87	7110	270	210
	150	–	51,8	243	8630	360	230
190	60	АХ	50,1	216	9174	415	318
	150	АХ	46,0	310	9772	453	348
	60	–	51,8	130	7411	309	257
	150	–	43,3	295	8892	434	275

Високі показники розривної довжини (до 9000 м) частково можна пояснити достатньою делігніфікацією ВНФ. Особливо помітний вплив АХ, завдяки якому відбувається стабілізація вуглеводної, а саме гемицелюлозної частини, що полегшує фібриляцію волокон. Поява додаткових водневих зв'язків і збільшення об'ємної поверхні утворюють щільну структуру, що обумовлює високу міцність зразків.

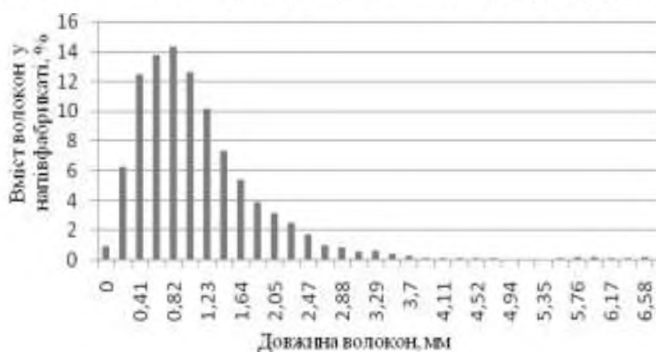


Рис. 3 – Розподіл волокон ВНФ за довжиною

напівцелюлозою з листових порід [4].

У цілому, ВНФ зі стебел ріпаку містять волокна різної довжини. Близько 55 % із них мають довжину 0,4...1,0 мм (що характерно для недеревної рослинної сировини), 35 % – 1,0...2,0 мм і близько 10 % – 2,0...6,5 мм. За цим показником ВНФ є повноцінною сировиною для паперу й картону широкого вжитку.

При цьому неоднорідністю розподілу волокон за довжиною можна пояснити неоднозначні показники міцності ВНФ. Оскільки дрібна фракція має темніший колір, містить більше смолистих речовин і зо-

Одержаний саме для целюлози нормального виходу в межах 400 кПа опір продавлюванню пояснюється зростанням сил зв'язку між волокнами. При цьому доведено наявність у ВНФ до 10 % волокон завдовжки понад 2 мм, що також забезпечують високі показники целюлози (рис. 3).

Опір роздиранню умовами варіння не визначається. Цей показник більше залежить від об'ємної маси, довжини волокна й міцності окремих волокон, аніж від ступеня делігніфікації. Оскільки більшість волокон ВНФ мають довжину до 1 мм, за цим показником (200...300 мН) їх можна порівняти з

ли, це погіршує міцність на злам та опір розриванню. Проте щільніша структура відливка, спричинена наявністю природних дрібних волокон, підвищує опір продавлюванню й розривну довжину.

Аналіз відпрацьованих лугів засвідчив, що витрата загального SO_2 на реакції взаємодії з компонентами рослинної сировини є дещо вищою, аніж для листяних порід деревини, і становить близько $2/3$ від загального вмісту. Луги характеризуються високим вмістом сухого залишку (130...145 кг/т) і підвищеною зольністю (до 42 %), що узгоджується з літературними даними.

Висновки

Із соломи ріпаку за температури 190 °С і максимальній тривалості неперервного нейтрально-сульфитного варіння 150 хв. можна одержати целюлозу нормального виходу, що за фізико-механічними властивостями не поступається солом'яній і целюлозі з тополі.

Використання NaOH як буфера у варильному розчині дозволяє приблизно на третину зменшити зольність напівфабрикату із соломи ріпаку порівняно з використанням Na_2CO_3 . Додавання антрахінону підвищує ступінь делігніфікації та покращує міцність одержаних напівфабрикатів.

Список використаної літератури

1. Коптюх, А. А. Недревесная целлюлоза. О расширении сырьевой базы производства волокнистых полуфабрикатов [Текст] / А. А. Коптюх // Бумага и жизнь. – 2006. – № 7 (73). – С. 8-10.
2. Кушмитько, А. В. Недревесное сырье для ЦБП [Текст] / А. В. Кушмитько, Р. И. Черепкина // XIV Міжнар. наук.-практ. конф. студ., асп. та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (18-22 трав. 2011 р., м. Київ) : зб. тез доп. – С. 165-166.
3. Примаков, С. П. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт і контрольних завдань з дисципліни «Технологія целюлози» [Текст] / С. П. Примаков, Л. П. Антоненко, В. А. Барбаш та ін. – К. : КПІ, 2003. – 71 с.
4. Фляте, Д. М. Свойства бумаги [Текст] / Д. М. Фляте. – М. : Лесн. пром-ть, 1976. – 648 с.
5. Лендъел, П. Химия и технология целлюлозного производства [Текст] / П. Лендъел, Ш. Морваи ; пер. с нем. – М. : Лесн. пром-ть, 1978. – 544 с.

A number of delignification processes was conducted with getting different semi-finished fiber which were prepared by neutral-sulfite method. An influence of buffer on ash and using antraquinon as catalystr on delignification process and strength ratios obtained semis was investigated. Morphological structure of fibers with fiber semi rape and the analysis of fiber length were investigated.

Keywords: non-wood plant materials, straw rape, neutral sulfite cooking, semi-finished fiber.

Надійшла до редакції 12.03.2012

УДК [678.02+678.05] : 678.073.002.8

КОЛОСОВ О. Є., д.т.н., пр.н.с.; МІКУЛЬОНОК І. О., д.т.н., проф.; ПРИСТАЙЛОВ С. О., к.т.н., доц.; СІВЕЦЬКИЙ В. І., к.т.н., проф.; ЧЕРНИШ І. А., магістрант
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ПОДРІБНЕННЯ ТА ДЕВУЛКАНІЗАЦІЯ ГУМОВМІСНИХ ВІДХОДІВ

Проаналізовано передумови для вторинного використання гумовмісних відходів, дані про якість гумового ренегату, одержаного екструзійним пружно-деформаційним подрібненням із використанням ультразвуку.

Ключові слова: гумотехнічні відходи, екструзійне пружно-деформоване подрібнення, ультразвук.

Постановка проблеми

Одним з основних завдань сучасного етапу розвитку промисловості є забезпечення її всіма видами ресурсів і, особливо, природною сировиною, оскільки її обсяги обмежені. Джерелом істотної економії природних ресурсів є використання відходів виробництва та споживання. При цьому одночасно вирішується екологічна проблема – захист ґрунту, водного й повітряного простору від забруднення відходами та продуктами їх розкладу [1].

© Колосов О. Є., Мікульонюк І. О., Пристайлов С. О., Сівецький В. І., Черниш І. А., 2012