

РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 676.1.022+676.18+676.023.1

БАРБАШ В. А., к.х.н., доц.; ТРЕМБУС І. В., к.т.н.;
ПЛОСКОНОС В. Г., к.т.н., доц.; ШВИДКИЙ А. М., студент
Національний технічний університет України «Київський політехнічний університет»

ЛУЖНО-СУЛЬФІТНО-СПИРТОВА ДЕЛІГНІФІКАЦІЯ СТЕБЕЛ СОНЯШНИКУ І СВЕРБІГИ

Доведено, що стебла соняшнику і свербіги східної можна переробити лужно-сульфітно-спиртовою делігніфікацією у волокнисті напівфабрикати (ВНФ), які за фізико-механічними показниками наближаються до технічної целюлози з листяних порід деревини. Одержано залежності показників якості ВНФ від температури й тривалості делігніфікації.

Ключові слова: волокнистий напівфабрикат, соняшник, свербіга східна, лужно-сульфітно-спиртова делігніфікація.

© Барбаш В. А., Трембус І. В., Плосконос В. Г., Швидкий А. М., 2014.

Постановка проблеми. В Україні широко культивують технічні й зернові культури, стебла яких після збирання врожаю можна переробляти на волокнисті напівфабрикати для виробництва різних видів картонно-паперової продукції. В останні роки суттєво збільшилися площі посівів соняшнику (*Helianthus annuus* L.), обсяг відходів (стебел) якого становить 21,08 млн т/рік. Водночас, культивовані рослини свербіги (*Bunias* L.) забезпечують урожайність зеленої маси до 80 т/га.

Делігніфікацію цієї сировини пропонується проводити в органічних розчинниках, здійснюючи органо-сольвентні варіння, що характеризуються меншою енергоємністю й більшою вибірковою дією на лігнін. Це дозволяє збільшити вихід ВНФ завдяки збереженню полісахаридів (целюлози і геміцелюлоз) [1]. Одним із найбільш перспективних вважають лужно-сульфітно-спиртовий метод одержання ВНФ.

Метою статті є дослідження можливості одержання зі стебел соняшнику й свербіги східної лужно-сульфітно-спиртовим способом делігніфікації волокнистих напівфабрикатів, придатних для виробництва масових видів картонно-паперової продукції.

Методика досліджень. Використано висушені на повітрі стебла рослин, заготовлені після закінчення вегетативного періоду в сільськогосподарських підприємствах Київської (свербіга східна) й Житомирської (соняшник) областей. Стебла рослин подрібнювали на січку завдовжки 15...20 мм, яку зберігали в ексікаторах для підтримання сталої вологості і хімічного складу. Хімічний аналіз стебел (табл. 1) виконано за методиками [2].

Таблиця 1 – Хімічний склад рослинної сировини, %

Рослинна сировина	Речовини, що екстрагуються		СЖВ	Лігнін	Целюлоза	Пентозани	Зольність
	водою	лугом					
Стебла соняшнику	5,6	35,5	2,1	20,1	41,8	21,3	2,8
Стебла свербіги	4,8	35,7	1,2	20,5	39,4	19,9	4,2
Береза	3,5	11,2	1,8	21,0	41,0	28,0	0,5
Ялина	7,3	18,3	2,9	28,5	46,1	10,7	0,2

Установлено, що вміст лігніну й целюлози у досліджуваній сировині є відповідним листяним породам деревини, вміст смол, жирів, восків (СЖВ) і пентозанів – листяним і хвойним породам. При цьому досліджені рослини містять у декілька разів більше мінеральних речовин (зольність) і розчинних у NaOH компонентів (крохмалю, пектинів, неорганічних солей, циклічних спиртів, барвників, танідів, геміцелюлоз і низькомолекулярних фракцій целюлози). Такі показники хімічного складу свідчать про потенційну можливість використання стебел соняшнику і свербіги східної для одержання ВНФ різного призначення.

Стебла соняшнику й свербіги східної варили лужно-сульфітно-спиртовим методом (ASAE) у сталених автоклавах об'ємом 400 мл на гліцериновій бані за заданим температурним режимом за гідромодуля 5 : 1.

Як варильний використовували розчини сульфату натрію з витратою 20 % та їдкого натру з витратою 5 % а.с.с. за співвідношення етилового спирту до води 35 : 65 за об'ємом, витраті антрахінону 0,1 % а.с.с. Температуру варіння варіювали від 150 до 170 °С, тривалість – від 30 до 150 хв. Після закінчення делігніфікації ВНФ промивали проточною водою на сітці № 40 до нейтральної реакції промивних вод і сушили до повітряно-сухого стану. Вихід і вміст залишкового лігніну визначали за відомими методиками [2]. Щоб визначити за стандартними методиками [3] фізико-механічні показники ВНФ, їх попередньо розмелювали у відцентровому апараті до ступеня помелу 60±2 °ШР, виготовляючи відливки масою 75 г/м² на апараті ЛА-1.

Результати досліджень та їхнє обговорення. Установлено, що із зростанням тривалості й температури варіння лужно-сульфітно-спиртової делігніфікації стебел свербіги східної й соняшнику вихід ВНФ і вміст залишкового лігніну зменшуються (табл. 2). Це пов'язано з інтенсифікацією процесів розчеплення α- і β-етерних алкіларильних зв'язків у макромолекулах лігніну і переважним переходом продуктів деструкції лігніну, а також екстрактивних і мінеральних речовин рослинної сировини, у варильний розчин. При цьому, за досить високого виходу, у ВНФ міститься невелика кількість залишкового лігніну (особливо це стосується ВНФ із стебел соняшнику), що є позитивною характеристикою.

Таблиця 2 – Якість волокнистих напівфабрикатів зі стебел соняшнику і свербіги

Температура варіння, °С	Тривалість варіння, хв	Вихід ВНФ, %	Вміст залишкового лігніну, %	Розривна довжина, м	Опір про-давлюванню, кПа	Опір розди-ранню, мН	Міцність на злам за багаторазових перегинів, к.п.п.
Соняшник							
150	30	88,9	10,3	3400	163	187	10
	60	84,6	9,1	3650	247	223	30
	90	67,6	8,1	4200	284	262	40
	120	64,5	6,8	4800	302	297	70
160	60	70,0	6,6	4350	353	318	140
	90	66,0	5,0	5650	387	358	210
	120	61,9	4,6	5900	401	380	240
	150	60,2	3,2	6200	425	454	310
170	30	60,1	3,9	5100	412	357	220
	60	51,8	3,0	5450	437	383	240
	90	49,1	2,2	6000	455	442	270
	120	45,9	2,1	6900	549	479	380
Свербіга східна							
150	30	77,9	9,2	2700	163	187	10
	60	67,8	8,5	3200	247	223	30
	90	62,6	7,2	3450	284	262	40
	120	58,8	6,2	3600	302	297	70
160	30	75,3	8,8	3100	254	258	50
	60	54,9	7,8	3950	328	196	60
	90	51,9	6,6	4400	358	323	75
	120	49,1	5,1	4950	381	357	100
170	30	52,8	7,8	3650	302	293	75
	60	47,5	6,9	4400	370	311	90
	90	39,4	3,7	4200	362	301	85
	120	38,7	3,4	3950	344	293	80

Фізико-механічні характеристики одержаних ВНФ не поступаються сульфатній листяній целюлозі [4], що свідчить про перспективність їх використання у целюлозно-паперовій промисловості. При цьому, ВНФ мають кращі паперотворні властивості завдяки утворенню додаткових водневих зв'язків між полісахаридами й високим залишковим вмістом у них геміцелюлоз (зокрема пентозанів), що сприяють покращенню механічної міцності. Проте з підвищенням температури до 170 °С і тривалості варіння понад 60 хв. спостерігається погіршення механічної міцності для ВНФ із стебел свербіги східної внаслідок підвищеної гідролітичної деструкції її полісахаридів. Цей висновок підтверджується тим, що ступінь вилучення вуглеводів (СВВ)

[5] свербіги східної за температури 170 °С і тривалості делігніфікації понад 60 хв перевищує 50 % від вмісту геміцелюлоз і целюлози (табл. 3). За цих же умов селективність Сл вилучення лігніну із свербіги східної є меншою, аніж для соняшника.

Таблиця 3 – Вибірковість розчинення лігніну для соняшнику й свербіги східної

Сировина	Температура варіння, °С	Тривалість варіння, хв	СД, %	Сл, %	СВВ, %
Свербіга східна	150	30	65,0	89,9	11,0
		60	71,9	79,5	21,9
		90	78,0	74,5	26,9
		120	82,2	70,7	30,6
	160	30	69,9	81,8	19,5
		60	79,1	65,5	36,3
		90	83,4	62,6	39,0
		120	87,8	59,9	41,3
	170	30	80,4	61,7	40,2
		60	84,4	56,2	45,5
		90	92,9	48,9	52,9
		120	93,6	48,7	52,2
Соняшник	150	30	54,9	99,1	0,1
		60	61,7	96,6	3,7
		90	72,4	79,1	22,3
		120	77,9	76,5	24,8
	160	60	76,3	82,7	18,3
		90	83,3	79,2	21,6
		120	85,8	74,8	26,0
		150	90,4	73,5	27,0
	170	30	79,7	71,5	29,9
		60	62,8	62,7	38,4
		90	59,8	59,7	41,3
		120	92,7	56,4	44,3

Із підвищенням температури й тривалості варіння ступінь видалення вуглеводів і ступінь делігніфікації зростають, а селективність розчинення лігніну зменшується. Останнє пов'язане з переважним видаленням вуглеводів, що підтверджується зростанням СВВ.

Застосовуючи метод групового урахування аргументів [6], одержано такі залежності показників якості ВНФ зі стебел соняшнику і свербіги східної від температури x_1 і тривалості x_2 делігніфікації:

для виходу ВНФ, %, зі стебел:

$$\text{соняшнику} \quad y_1 = 75,30 - 27,4\sin x_1 \cos x_1 - 0,001x_1x_2 + 7,53\sin x_1 \sin x_2 - 0,031x_2 \sin x_2;$$

$$\text{свербіги східної} \quad y_1 = 110,80 - 0,0017x_1^3 - 23,5x_2 + 1,46 \cdot 10^{-8}x_2^4 + 0,2x_1;$$

для вмісту залишкового лігніну у ВНФ, %, зі стебел:

$$\text{соняшнику} \quad y_2 = 31,20 - 9,02 \cdot 10^{-4}x_1^2 - 0,0313x_2 + 7,72 \cdot 10^{-5}x_1;$$

$$\text{свербіги східної} \quad y_2 = 12,09 - 1,08 \cdot 10^{-6}x_1^3x_2 - 3,53 \cdot 10^{-7}x_1^4 + 1,68 \cdot 10^{-3}x_1 + 1,34 \cdot 10^{-3}x_2.$$

Максимальна відносна похибка розрахунків не перевищує 5 %.

Висновки й перспективи подальших досліджень. Доведено, що стебла соняшнику і свербіги східної можна переробити лужно-сульфітно-спиртовою делігніфікацією у волокнисті напівфабрикати (ВНФ), які за фізико-механічними показниками наближаються до технічної целюлози з листяних порід деревини. Одержано залежності показників якості ВНФ від температури й тривалості делігніфікації.

Планується дослідити можливість вибілювання одержаних напівфабрикатів без використання хлору і хлормістких сполук та їхнього використання в композиціях масових видів картонно-паперової продукції.

Список використаної літератури

1. *Примаков С. П.* Виробництво сульфитної та органосольвентної целюлози / С. П. Примаков, В. А. Барбаш, Р. І. Черюпкіна. – К. : ЕКМО, 2009. – 279 с.

2. Оболенская А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Лесн. пром-ть, 1991. – 320 с.
3. Примаков С. Ф. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С. Ф. Примаков, В. П. Милосердов, М. С. Кухникова. – М. : Лесн. пром-ть, 1980. – 168 с.
4. Целлюлоза сульфитная небеленая из хвойной древесины. Технические условия : ГОСТ 6501-82. – М. : Госстандарт, 1982. – 6 с.
5. Зильберглейт М. А. Оптимизация процесса получения целлюлозы из древесины лиственных пород варкой с водными растворами уксусной кислоты в жидкой фазе / М. А. Зильберглейт, Б. С. Симхович, Т. В. Корнейчик // Бум. пром-ть. – 1991. – № 12. – С. 4.
6. Ивахненко А. Г. Индуктивный метод самоорганизации моделей сложных систем / А. Г. Ивахненко. – К. : Наук. думка, 1982. – 296 с.

Надійшла до редакції 12.04.2014

Barbash V. A., Trembus I. V., Ploskonos V. G., Shvidky A. M.

ALKALINE SULFITE-ALCOHOL DELIGNIFICATION OF STEMS OF HELIANTHUS ANNUUS AND BUNIAS

Stems of Helianthus annuus and Bunias can be processed into semi-finished fiber products using alkaline sulfite-alcohol delignification. These semi-finished fiber products in their physical and mechanical characteristics are similar to those of the pulp of hardwood. The dependences of quality semi-finished fiber products on the temperature and duration of delignification are obtained.

Keywords: *alkaline sulfite-alcohol delignification, semi-finished fiber products, Helianthus annuus, Bunias.*

References

1. Prymakov S. P. Vyrobnystvo sulfitnoi ta orhanosolventnoi tseliulozy [Production of sulfite and organosolvent pulp] / S. P. Prymakov, V. A. Bar-bash, R. I. Cheropkina. – К. : ЕКМО, 2009. – 279 s.
2. Obolenskaja A. V. Laboratornye raboty po himii drevesiny i celljulozy [Laboratory work in chemistry and wood pulp] / A. V. Obolenskaja, Z. P. El'nickaja, A. A. Leonovich. – М. : Lesn. prom-t', 1991. – 320 s.
3. Primakov S. F. Laboratornyj praktikum po celljulozno-bumazhnomu proizvodstvu [Laboratory workshop on pulp and paper production] / S. F. Primakov, V. P. Miloserdov, M. S. Kuhnikova. – М. : Lesn. prom-t', 1980. – 168 s.
4. Celljuloza sul'fitnaja nebelenaja iz hvojnoj drevesiny. Tehnicheskie uslovija [Unbleached sulphite pulp from softwood. Specifications] : GOST 6501-82. – М. : Gosstandart, 1982. – 6 s.
5. Zil'berglejt M. A. Optimizacija processa poluchenija celljulozy iz drevesiny listvennyh porod varkoj s vodnymi rastvorami uksusnoj kisloty v zhidkoj faze [Optimization of the process of obtaining cellulose from hardwood pulping with aqueous acetic acid in the liquid phase] / M. A. Zil'berglejt, B. S. Simhovich, T. V. Kornejchik // Bum. prom-t'. – 1991. – № 12. – S. 4.
6. Ivahnenko A. G. Induktivnyj metod samoorganizacii modelej slozhnyh sistem [The inductive method of self-organizing models of complex systems] / A. G. Ivahnenko. – К. : Nauk. dumka, 1982. – 296 s.