

УДК 676.18

ДЕЙКУН І. М., к.т.н.; БАРБАШ В. А., к.х.н.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ВПЛИВ ВИБІЛЮВАЛЬНИХ РЕАГЕНТІВ НА ЯКІСТЬ ЛЛЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ

Досліджено вплив двооксиду хлору, пероксиду водню й хлору на вихід, вміст залишкового лігніну, α -целюлози, в'язкість, зольність і білість натронної лляної целюлози для хімічної переробки. Установлено, що одностадійне оброблення лляної целюлози з витратою двооксиду хлору 0,4...0,5 % і пероксиду водню 2...3 % від маси абсолютно сухої целюлози є ефективнішою, аніж оброблення хлорною водою з витратами хлору 3...4 % від маси абсолютно сухої целюлози із подальшим лужним обробленням, оскільки сприяє кращому видаленню лігніну зі збереженням вмісту α -целюлози і незначному зменшенню в'язкості, а також підвищенню білості целюлози вдвічі.

Ключові слова: лляна целюлоза, вибілювання, двооксид хлору, пероксид водню.

© Дейкун І. М., Барбаш В. А., 2014.

Постановка проблеми. Попередні дослідження свідчать, що натронна лляна целюлоза має білість після варіння близько 20 % абсолютно білого [1, 2], тоді як невибілена сульфатна деревна целюлоза – 40, сульфїтна – 60 % [3]. Невисока білість лляної целюлози зумовлена наявністю, окрім залишкового лігніну, пігментів і дубильних речовин [3]. Щоб вибілити таку целюлозу, бажано не використовувати молекулярний хлор, оскільки це призводить до утворення високоотоксичних хлорфенолів, діоксинів, фуранів [1].

Метою статті є визначення оптимальних значень технологічних параметрів вибілювання натронної лляної целюлози, придатної для хімічної переробки.

Методика досліджень. Використовували лляну натронну целюлозу з вмістом залишкового лігніну 2,32 %, α -целюлози – 93,8 %, зольністю 2,17 % від маси абсолютно сухої целюлози (а. с. ц), в'язкістю мідно-аміачного розчину (1 %) 37,2 мПа · с і білістю 20 % абсолютно білого. Як вибілювальні реагенти для попереднього вибілювання використовували двооксид хлору, пероксид водню і хлорну воду.

Целюлозу хлорували розчинами хлорної води з витратою активного хлору 1...5 % а. с. ц., за температури 20 °С, концентрації маси 3 % і рН 2,5...1,8 протягом 60 хв. Після хлорування целюлозу промивали та обробляли лугом (Л) за таких умов: витрата NaOH – 1 % а. с. ц., концентрація маси 6 %, температура – 50 °С, тривалість – 60 хв. Вибілювання двооксидом хлору (Д) здійснювали за витрати активного хлору 0,1...1,0 % а. с. ц., температури 70 °С, концентрації маси 10 % і рН 3,5 протягом 60 хв. Вибілювання пероксидом водню (П) – за витрати H₂O₂ 1...10 %, NaOH – 2, Na₂SiO₃ – 2 і MgSO₄ – 0,05 % а. с. ц. за температури 90 °С, концентрації маси 10 % і рН 11,5 протягом 60 хв.

Виклад основного матеріалу. Установлено, що найменші хімічні втрати целюлози спостерігаються під час її вибілювання пероксидом водню (рис. 1), найбільші – хлорною водою з подальшим лужним обробленням. Оброблення лише хлорною водою дає втрати не більше 2,5 %, подальше лужне оброблення зменшує вихід у середньому ще на 2 % а. с. ц.

Після хлорування лігнін у целюлозі зберігається (рис. 2). За невеликої витрати хлору спостерігається навіть незначне збільшення вмісту лігніну. Така залежність пояснюється тим, що у кислому середовищі (рН 2), хлор заміщує водень у бензольних кільцях лігніну з утворенням хлорлігніну, і для переведення його з целюлози до розчину потрібне лужне середовище. Подальше збільшення витрати хлору сприяє окисненню лігніну [4].

Поглиблення делігніфікації під час хлорування досягається за витрати хлору 4 % а. с. ц. Подальше збільшення витрати хлору збільшує його окисну й гідролітичну дію та поглиблює делігніфікацію внаслідок зменшення вмісту α -целюлози та в'язкості целюлози (рис. 3 і 4). Лужне оброблення після хлорування дозволяє видалити 10...55 % початкового лігніну (для сульфїтних целюлоз – 59,3...70,3 %, сульфатних – 30,0...58,5 % [5]).

Лігнін видаляється ефективніше під час оброблення целюлози двооксидом хлору й пероксидом водню. До 50 % початкового вмісту лігніну в целюлозі видаляється за витрати пероксиду водню 3 %, двооксиду хлору – 0,55 % і хлоруванні з витратою активного хлору 4 % а. с. ц. із подальшим лужним обробленням.

Після хлорування за невисокої витрати хлору вміст α -целюлози дещо збільшується завдяки видаленню частини геміцелюлоз і низькомолекулярних фракцій целюлози, внаслідок їхнього часткового гідролізу в кислому середовищі (див. рис. 3). Збільшення витрати хлору від 3 % а. с. ц. сприяє окисленню, і, як наслідок, зменшенню вмісту α -целюлози. Після хлорування целюлози помітно знижується і її в'язкість (рис. 4). Це відбувається через окисно-гідролітичну дію хлору на целюлозу. Під час подальшого оброблення хлорованої целюлози лугом унаслідок лужного гідролізу низькомолекулярних фракцій целюлози вміст α -целюлози зростає на 1,0...1,5 %, а в'язкість целюлози – на 1,5...2 мПа · с (див. рис. 4 і 5).

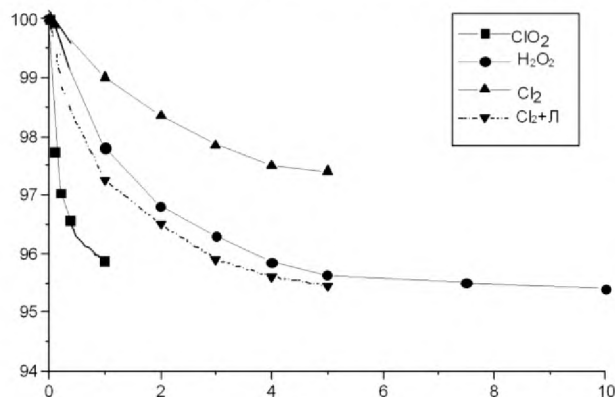


Рис. 1 – Залежність виходу целюлози, %, від витрати вибілювального реагенту, % а. с. ц.

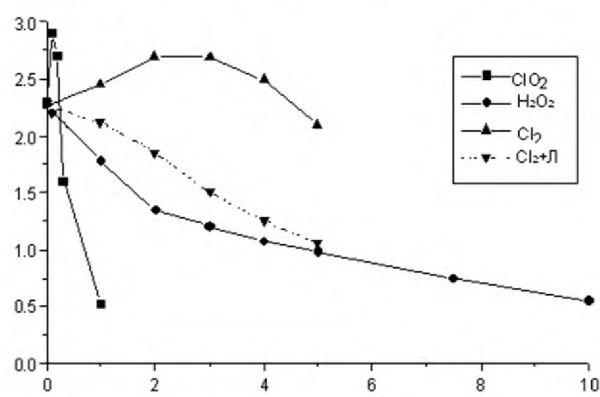


Рис. 2 – Залежність вмісту залишкового лігніну, %, від витрати вибілювального реагенту, % а. с. ц.

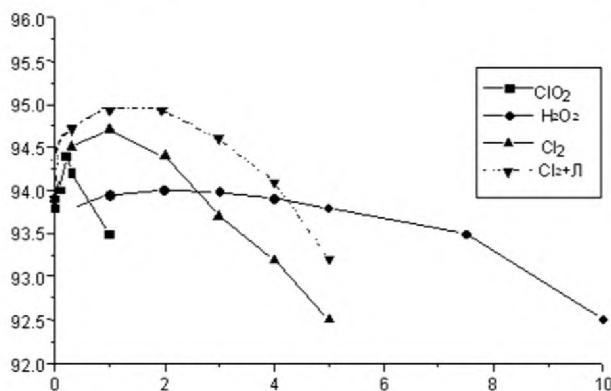


Рис. 3 – Залежність вмісту α -целюлози, %, від витрати вибілювального реагенту, % а. с. ц.

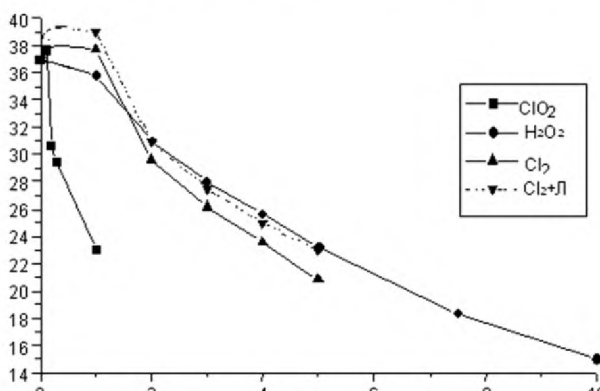


Рис. 4 – Залежність в'язкості целюлози, мПа · с, від витрати вибілювального реагенту, % а. с. ц.

Взаємодія лляної целюлози з двооксидом хлору суттєво змінює її в'язкість за порівняно невеликого змінення вмісту α -целюлози (див. рис. 3 і 4). Це свідчить про те, що внаслідок окиснення відбувається розрив ланцюгів целюлози без її суттєвої деструкції.

Пероксид водню в лужному середовищі має менший окисний потенціал, ніж двооксид хлору та хлорна вода [6]. Тому пероксид водню меншою мірою окислює лляну целюлозу, і після вибілювання її в'язкість падає менше, ніж на 50 %, тоді як вміст α -целюлози зменшується лише за витрати реагенту понад 6 % а. с. ц.

При цьому внаслідок оброблення невибіленої целюлози двооксидом хлору і хлорною водою зольність целюлози зменшується майже вчетверо (див. рис. 5), тоді як після оброблення хлорованої целюлози лугом вміст золи змінюється несуттєво. Після вибілювання целюлози пероксидом водню зольність целюлози, навпаки, підвищується, що відбувається, вочевидь, через осадження на волокні частини силікату, що було додано до розчину як стабілізатор.

Вибілювання целюлози пероксидом водню й двооксидом хлору дає можливість підвищити білість целюлози удвічі за витрати 3 і 0,5...0,6 % а. с. ц. відповідно, тоді як білість целюлози після хлорування з ви-

траятою хлору 5 % зростає лише в 1,5 раза (рис. 6). Лужне оброблення після хлорування, як відомо, зменшує білість целюлози [5], тому його не вели.

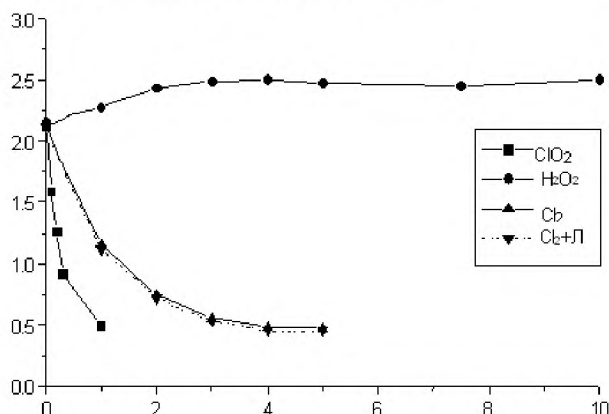


Рис. 5 – Залежність зольності целюлози, %, від витрати вибілювального реагенту, % а. с. п.

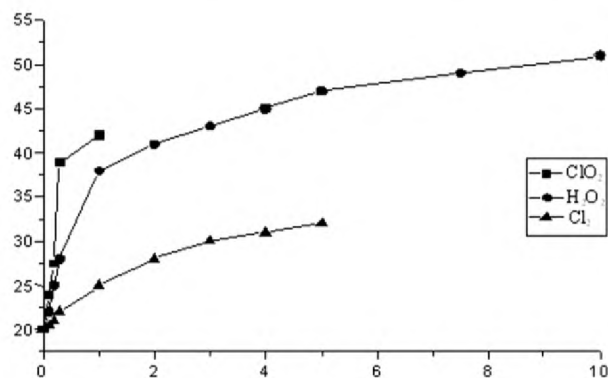


Рис. 6 – Залежність білості лляної целюлози, %, від витрати вибілювального реагенту, % а. с. п.

Висновок. Вибілювання натронної лляної целюлози за витрати двооксиду хлору 0,4...0,5 % і пероксиду водню 2...3 % від маси абсолютно сухої целюлози є ефективнішим, ніж вибілювання хлорною водою з подальшим лужним обробленням, оскільки сприяє кращому видаленню лігніну за збереження вмісту α -целюлози, незначного зменшення в'язкості та зростання білості целюлози майже вдвічі порівняно з невибіленою целюлозою. Хлорування з витратою 3...4 % від маси абсолютно сухої целюлози з подальшим лужним обробленням також надає можливість отримати вибілену целюлозу з високим вмістом α -целюлози, але вищим вмістом лігніну, ніж після вибілювання пероксидом водню й двооксидом хлору.

Список використаної літератури

1. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы : в 3 т. / Ю. Н. Непенин. – М. : Экология, 1994. – Т. 3. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы. – 592 с.
2. Дейкун І. М. Використання лляної целюлози для виробництва колоксиліну й нітроцелюлозного лаку / І. М. Дейкун, В. А. Барбаш // Вісн. Нац. техн. ун-ту України «Київ. політехн. ін.-т»; сер. «Хім. інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2009. – № 2 (4). – С. 23–26.
3. Соболев М. А. Химия льна и лубоволокнистых материалов / М. А. Соболев. – М. : Гизлеспрот, 1963. – 120 с.
4. Федорова Э. И. Об альтернативах и проблемах ЕСF-отбелки сульфатной целлюлозы / Э. И. Федорова, Л. Л. Смолева, А. В. Захарова // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2001. – № 5–6. – С. 30–31.
5. Туманова Т. А. Физико-химические основы отбелки целлюлозы / Т. А. Туманова. – М. : Лесн. пром-ть, 1984. – 216 с.
6. Примаков С. П. Виробництво сульфатної та органосольвентної целюлози / С. П. Примаков, В. А. Барбаш, Р. І. Черьопкіна. – К. : ЕКМО, 2009. – 280 с.

Надійшла до редакції 16.03.2014

Deykun I. M., Barbash V. A.

EFFECT BLEACHING REAGENT ON THE QUALITY OF FLAX CELLULOSE

The paper studies the impact of bleaching chemicals such as chlorine dioxide, hydrogen peroxide and chlorine on the product yield, residual lignin content, α -cellulose, viscosity, ash content and whiteness of flax natron cellulose for chemical processing.

It was found that one-step processing of flax pulp with chlorine dioxide consumption rate 0,3... 0,5 % and with hydrogen peroxide consumption rate 2... 3 % by weight of abs. dry cellulose is more effective than treatment with chlorine water at chlorine consumption rate 3 ... 4 % by weight of abs. dry cellulose followed by alkaline extraction

because it provides better removal of lignin, the retaining of α -cellulose and slight decrease of viscosity as well as and increase pulp brightness as much as twice compared to unbleached pulp.

Keywords: *flax natron cellulose, bleaching, chlorine dioxide, hydrogen peroxide.*

References

1. *Nepenin Yu. N. Tehnologiya tsellyulozy [Cellulose technology] : V 3 t. / Yu. N. Nepenin. – M. : Ekologiya, 1994. – T. 3: Ochistka, sushka i otbelka tsellyulozy. Prochie sposoby polucheniya tsellyulozy. – 592 p.*
 2. *Deykun I. M. Viktoristannya llyanoi tselyulozi dlya virobnitstva koloksilinu y nitrotselyuloznogo laku [The use of flax for the production of cellulose and nitrocellulose lacquer koloksylinu] / I. M. Deykun, V. A. Barbash // Visnik Natsional'nogo tehchnogo universitetu Ukraini «Kyivs'kiy politehnicniy institut» ; ser. «Himichna inzheneriya, ekologiya ta resursozberezhennya». – 2009. – # 2 (4). – P. 23–26.*
 3. *Sobolev M. A. Himiya l'na i lubovoloknistyh materialov [Chemistry of flax and bast-fiber materials] / M. A. Sobolev. – M. : Gizlesprom, 1963. – 120 p.*
 4. *Fedorova E. I. Ob al'ternativah i problemah ECF-otbelki sulfatnoy tsellyulozy [On alternatives and issues ECF-bleaching of sulphate pulp] / E. I. Fedorova, Smoleva L. L., Zaharova A. V. // Tsellyuloza. Bumaga. Karton. – 2001. – # 5–6. – P. 30–31.*
 5. *Tumanova T. A. Fiziko-himicheskie osnovy otbelki tsellyulozy [Physico-chemical basis of pulp bleaching] / T. A. Tumanova. – M.: Lesn. prom-st', 1984. – 216 p.*
 6. *Primakov S. P. Virobnitstvo sul'fitnoi ta organosol'ventnoi tselyulozi [Production of sulphite and organosolvent pulp] / S. P. Primakov, V. A. Barbash, R. I. Cher'opkina. – Kyiv : EKMO, 2009. – 280 p.*
-

УДК 665.3:621.436

**МАРЧЕВСЬКИЙ В. М., к.т.н., проф.; ВОРОНІН Л. Г., к.т.н., доц.; СМІРНОВА В. А., магістрант
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»**

КІНЕТИКА БІОГАЗОВОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ПАПЕРОВОГО ПАКОВАННЯ

Розроблено математичну модель біогазового перероблення відходів паперового пакування, одержано її аналітичний розв'язок. Наведено теоретичні та експериментальні залежності кількості виділеного біогазу від тривалості перероблення за різних температур субстрату, за сталих концентраціях сухих речовин й ферменту та результати перевірки їх адекватності.

Ключові слова: *біогаз, паперове пакування, утилізація.*

© Марчевський В. М., Воронін Л. Г., Смірнова В. А., 2014.

Постановка проблеми. В Україні щорічно утворюються тисячі тонн відходів паперового пакування, розкладання яких займає від 1 до 400 років. З огляду на це, постає проблема їхньої утилізації, зокрема перероблення в біогаз, що може скласти конкуренцію традиційним видам палива завдяки мінімальній вартості сировини.

Аналіз попередніх досліджень. Процес метанового бродіння і вплив на нього різних чинників аналізували автори праць [1-3]. Але в літературі, по-перше, розглядаються субстрати переважно з відходів рослинництва чи тваринництва. По-друге, не виявлено залежностей, що дозволяли б вести розрахунки конкретних процесів. Таким чином, невирішеною частиною наукової проблеми є визначення технологічних параметрів та їхнього впливу на кінетику метанового бродіння для субстратів із відходів паперового пакування.

Метою цієї статті є визначення аналіз кінетики біогазового процесу в біореакторах, що працюють без перемішування.

Виклад основного матеріалу. Бактеріальне метаболічне руйнування органічних субстратів з отриманням біогазу є складним багатостадійним процесом, який умовно можна поділити на чотири стадії. Перша стадія – гідроліз, друга – ацидогенез чи біологічне окиснення, третя – ацетогенез чи кислотне бродіння, четверта – метаногенез. Одержаний завдяки цьому процесу біогаз – це газова суміш, що складається приблизно з 55 % метану, 40 % вуглекислого газу, 1 % сірководню і незначних домішок азоту, кисню, водню й чадного газу. Закономірності анаеробного метанового бродіння органічних речовин залежать від багатьох чинників,