

DOI: <https://doi.org/10.32839/2304-5809/2019-1-65-65>

УДК 676.6.614

Соколовська Н.В., Конотопчик А.В., Трембус І.В.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ДЕЛІГНІФІКАЦІЯ ПШЕНИЧНОЇ СОЛОМИ
ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ В СЕРЕДОВИЩІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**

Анотація. Досліджено науково обґрунтований спосіб одержання целюлози із пшеничної соломи пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти, який забезпечує отримання волокнистого напівфабрикату з високими показниками якості: виходом від 55 до 88% та вмістом залишкового лігніну від 2,3 до 18,3% від маси абс. сух. сировини. Досліджено вплив температури та тривалості процесу окисної делігніфікації на показники якості соломяної целюлози. Розраховано математичні залежності окисно-органосольвентного варіння пшеничної соломи, які дозволяють прослідкувати та вивчити закономірності зміни досліджуваних властивостей отриманої целюлози в залежності від значень, які будуть надані вхідним факторам.

Ключові слова: пшенична солома, целюлоза, вихід, вміст залишкового лігніну, рівняння регресії.

Sokolovska Nina, Konotochik Anastasiia, Trembus Iryna
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”**THE LOW – TEMPERATURE DELIGNIFICATION OF WHEAT STRAW
OF HYDROGEN PEROXIDE IN THE ENVIRONMENT OF ACETIC ACID**

Summary. It is investigated a way of receiving pulp from wheat straw by hydrogen peroxide in the environment of acetic acid. This way provides a fibrous semi-finished product high-performance of quality: yield of pulp from 55 to 88% and content of residual lignin from 2,3 to 18,3%. Temperature effect and durations of process of oxidizing delignification on indicators of quality of pulp is investigated. It is calculated mathematical dependences of delignification of wheat straw.

Keywords: wheat straw, pulp, yield of pulp, content of residual lignin, regression equations.

Постановка проблеми. Важливу роль у розвитку світової целюлозно – паперової промисловості (ЦП) відіграла зміна структури деревної сировини. На сьогоднішній день частка відходів лісозаготівель та деревообробки становить 47-49% [1]. Тому важливим питанням для галузі залишається проблема пошуку нових джерел рослинної сировини. Така сировина повинна мати здатність щорічно відновлюватися і за хімічним складом не значно відрізнятися від деревини, насамперед листяної. Недревна рослинна сировина (НДРС) привертає увагу вчених, не лише як сировина для хімічного перероблення, а і для одержання технічної целюлози.

Проте, традиційні технології одержання целюлози із деревини є не бездоганні, оскільки використовують небезпечні сірко- і хлормісткі делігніфікуючі реагенти і потребують використання високоякісної деревини [2].

Вченими розробляються нові екологічно безпечні технології, які засновані на застосуванні нетоксичних делігніфікуючих реагентів [2]. Зокрема, інтенсивно досліджуються процеси окисно-органосольвентної делігніфікації рослинної сировини пероксидом водню у середовищі органічних кислот [3-4].

Широке використання в якості середовища для проведення процесів делігніфікації таких кислот як оцтова і мурашина обумовлено їх високою здатністю розчиняти лігнін. Застосування HCOOH та CH_3COOH , забезпечує високий вихід технічної целюлози за рахунок м'яких умов делігніфікації рослинної сировини і дозволяє в подальшому виключити використання хлору та йогосполук в процесі вибілювання [4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогоднішній день всебічного використання знайшли такі високоселективні способи делігніфікації, як варіння рослинної сировини пероксомурашиною (МОК) та пероксооцтовою (ПОК) кислотами [5-7]. Слід зауважити, що делігніфікація надкислотами, які генеруються безпосередньо в процесі варіння, не призводить до деструкції високомолекулярної складової рослинної сировини, що дозволяє отримувати волокнистий напівфабрикат (ВНФ) з виходом від 55 до 70% [8]. Але недоліком таких способів одержання ВНФ є високі витрати окисника, а саме пероксиду водню – до 90% від маси абс. сух. сировини [8]. Така особливість процесу делігніфікації в значній мірі збільшує кінцеву собівартість технічної целюлози. Тому виникає гостра необхідність в подальших дослідженнях технологічних параметрів та складу варильного розчину окисно-органосольвентних варінь рослинної сировини з метою зниження вартості целюлози без значного зниження її показників якості.

Постановка завдання. Метою даної роботи є дослідження процесу одержання соломяної целюлози пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти, яка буде придатна для виробництва масових видів картонно-паперової продукції.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для проведення досліджень з отримання соломяної целюлози використано висушені на повітрі стебла пшеничної соломи (*Triticum vulgare*), які заготовлено після закінчення вегетативного періоду. Хімічний склад стебел пшеничної соломи було виконано у відповідності зі стандартними методиками ТАРПІ [9]. В результати ви-

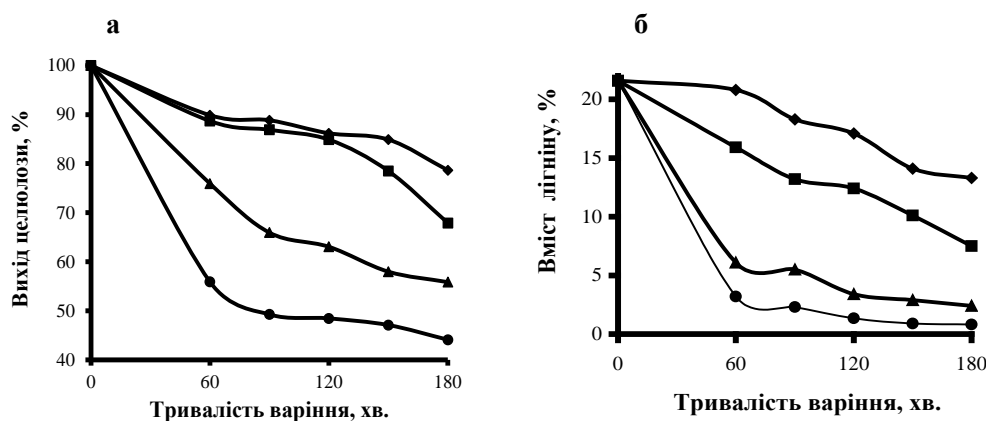


Рис. 1. Залежність виходу солом'яної целюлози (а) та вмісту залишкового лігніну (б) від тривалості варіння пшеничної соломи пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти за різної температури: -○- - 70°C, -■- - 80°C, -▲- - 90°C, -●- - ПОК [10]

значень одержано наступний хімічний склад досліджуваної рослинної сировини: вміст целюлози – 50,9%; лігніну – 21,6%; смол, жирів та восків (СЖВ) – 2,2%; пентозанів – 26,7%; розчинність у воді – 10,1%; розчинність у 1% розчині NaOH – 27,6%; золи – 5,8%. Пшенична солома близька за хімічним складом до деревини листяних порід. При цьому при приблизно однаковому вмісті вуглеводів в пшеничній соломі міститься значно менше лігніну, але значно більше мінеральних речовин, ніж у деревині. До складу мінеральних речовин входить оксид кремнію (до 60...80% від маси абс. сухих мінеральних речовин у пшеничній соломі), який зумовлює більші ускладнення при переробці відпрацьованих щолоків, ніж при виробництві целюлози із деревини.

Окисне варіння січки пшеничної соломи проводили варильним розчином, який містив льодяну оцтову кислоту та воду за їх співвідношення $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} - 75 : 25$ об'ємних % з додаванням пероксиду водню 20% від маси абс. сух. сировини, за концентрації $\text{H}_2\text{O}_2 - 50\%$. Процес делігніфікації проводили за температури $70-90 \pm 2^\circ\text{C}$, тривалості 60–180 хв., гідромодуля 10:1.

Для збереження втрат варильного розчину процес делігніфікації проводили в термостійких колбах з'єднаних зі зворотніми холодильниками. Після закінчення процесу варіння целюлозу промивали проточною водою до нейтральної реакції та сушили до повітряно – сухого стану. Показники якості солом'яної целюлози (вихід целюлози та вміст в ній залишкового лігніну) визначали у відповідності до стандартних методик ТАРРІ [9].

Аналіз результатів досліджень. З метою одержання солом'яної целюлози було поведено серію лабораторних варінь результати яких наведено на рис. 1.

Як видно з графічних залежностей рис. 1 (а) зі збільшенням температури та тривалості варіння вихід солом'яної целюлози зменшується.

Це пов'язано з інтенсифікацією процесу деструкції лігніну за рахунок кислотного розщеплення α -етерних зв'язків лігніну з утворенням проміжних бензильних карбокатионів (рис. 2). Цим пояснюється більш легка делігніфікація недеревної рослинної сировини в якій частка не-

циклічних структур α -арильного етеру, що відповідають за деструкцію лігніну, майже у 2 рази більша, ніж у лігніні хвойних порід. При цьому органічний розчинник, як слабкий нуклеофіл, блокує активні центри лігніну і перешкоджає процесу його конденсації.

Варто відзначити, що при органосольвентних варіннях у кислому середовищі деструкції підлягають і β -етерні зв'язки лігніну (перш за все β -O-4 зв'язок рис. 3) це також призводить до зниження виходу солом'яних волокнистих напівфабрикатів.

Аналогічні залежності спостерігаються на рис. 1 (б), а саме вмісту залишкового лігніну у солом'яній целюлозі від зміни технологічних параметрів. Слід зауважити, що основна кількість лігніну видаляється з рослинної сировини за перші 60 хвилин.

Для отримання математичних залежностей показників якості солом'яної целюлози із стебел пшеничної соломи від їх основних технологічних параметрів в якості математичного методу моделювання використовувався метод групового урахування аргументів [11].

У відповідності з масивом експериментальних даних (рис. 1 а та 1 б) з застосуванням методу групового урахування аргументів було одержано математичні залежності наступних показників якості целюлози: вихід целюлози, %, (Y_1) та вміст залишкового лігніну, %, (Y_2) від основних технологічних параметрів: температури, $^\circ\text{C}$ (X_1) та тривалості процесу делігніфікації, хв. (X_2). Визначені математичні рівняння мають наступний вигляд:

а) математична модель за показником виходу целюлози, %

$$Y_1 = 165,25 - 0,00175 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,884 \cdot X_1 - 3,68 \cdot \sin(X_1) - 2,0 \cdot \sin(X_1) \cdot \sin(X_2)$$

Відносна похибка розроблення математичного опису не перевищує 2,91%.

б) математична модель за показником вмісту залишкового лігніну, %

$$Y_2 = 43,24 - 0,004 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,055 \cdot X_2 + 0,000027 \cdot X_1 \cdot X_2$$

Відносна похибка розроблення математичного опису не перевищує 2,46%.

Використовуючи одержані математичні залежності було розраховано показники якості

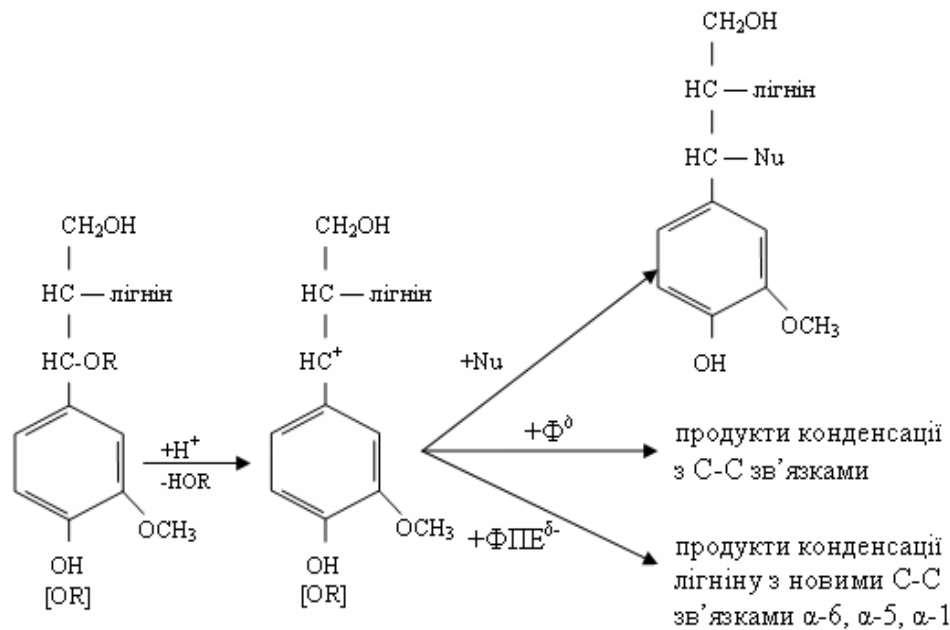


Рис. 2. Розщеплення α -етерних зв'язків лігніну за органосольвентних варінь рослинної сировини у кислому середовищі:

Nu – зовнішній нуклеофіл (НОН, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH та інші);
 $\Phi\text{PE}^{\delta-}$ – внутрішній нуклеофіл (фенилпропанова структурна одиниця лігніну);
 Φ^δ – зовнішній нуклеофіл фенольного типу (фенол, крезоли та інші)

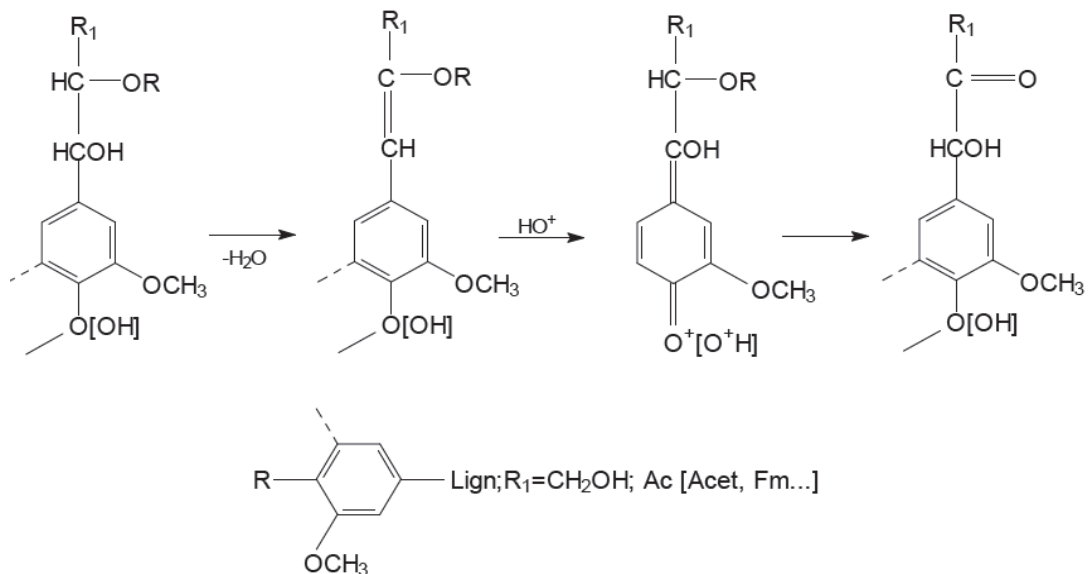


Рис. 3. Механізм розщеплення β - O - 4 зв'язку

солом'яної целюлози у відповідності до досліджених технологічних параметрів, які порівняно з отриманими експериментальними даними (рис. 4).

Можна зробити висновок про те, що експериментальні дані незначно відрізняються від розрахункових показників якості солом'яної целюлози, а саме вихід на 2%, вміст залишкового лігніну на 0,5%.

Висновки. Показана можливість переробки пшеничної соломи пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти за витрат H_2O_2 – 20% від маси абс. сух. сировини. За показниками якості

одержана целюлоза може бути використана для виробництва масових видів картонно-паперової продукції.

Розраховано рівняння регресії, які адекватно описують експериментальні дані і можуть бути використані в якості математичної моделі органосольвентних варінь волокнистих напівфабрикатів із стебел пшеничної соломи. Показано, що застосування запропонованого способу делігніфікації рослинної сировини зменшить собівартість одержання целюлози, за рахунок зменшення витрат перексиду водню у варильному розчині у порівнянні з пероцтовим варінням.

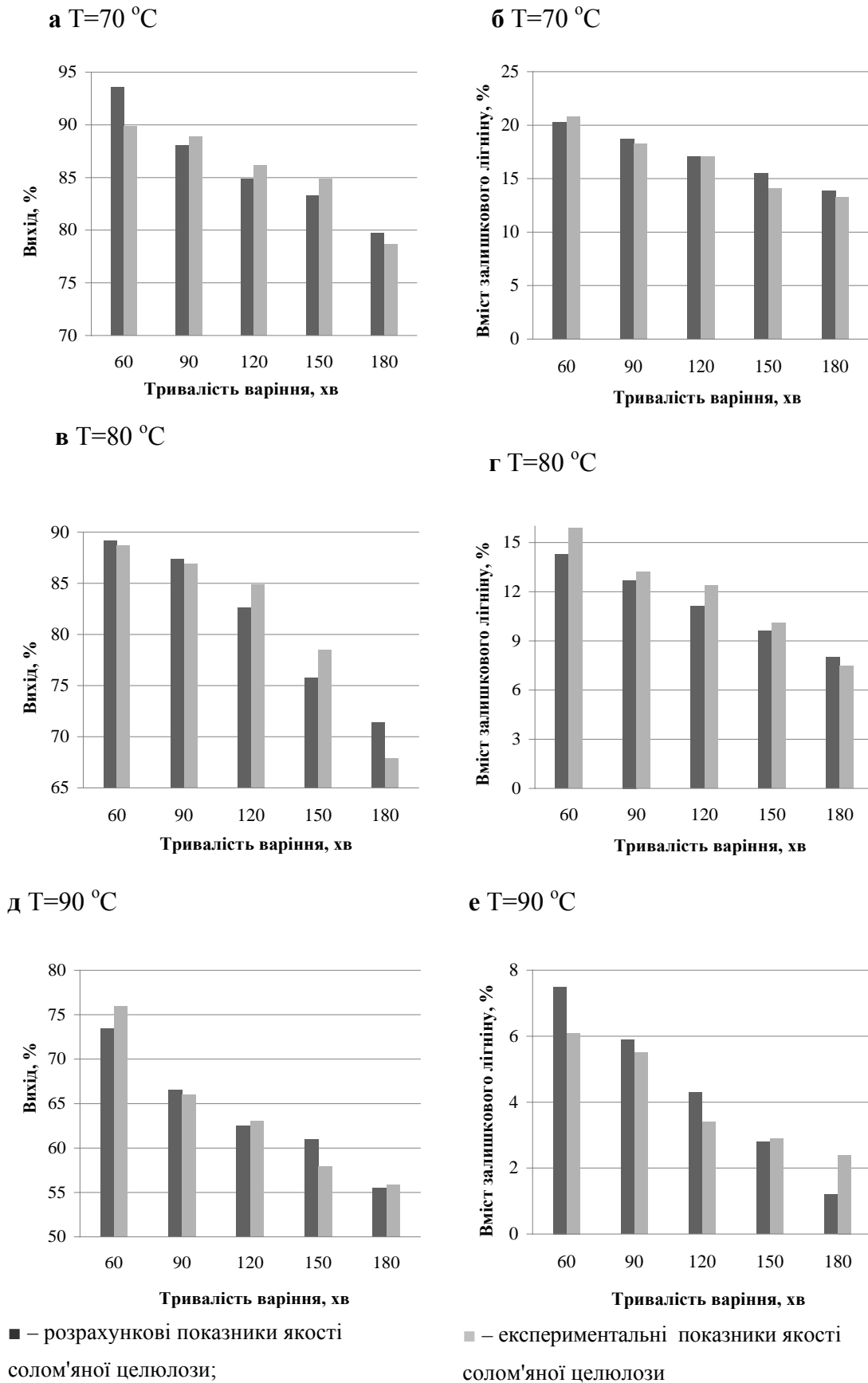


Рис. 4. Показники якості солом'яної целюлози одержаної варінням пшеничної соломи пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти за різної температури: а, в, д – вихід, %; б, г, е – вміст залишкового лігніну, %

Список літератури:

1. Асоціація українських підприємств целюлозно-паперової галузі. URL: <http://www.papirandlife.ukr.com>.
2. Технологія целюлозно-бумажного виробництва. Справочні матеріали: в 3-х томах. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. – ВНИИБ. – СПб.: Политехника, 2003. – 633 с.
3. Trembus I.V., Trophimchuk J.S., Galysh V.V. Obtaining of pulp from sunflower stalks with peracids shells / I.V. Trembus, J.S. Trophimchuk, V.V. Galysh // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2018. – № 2. – P. 122-127.
4. Барбаш В.А., Трембус І.В., Гапон О.С., Шевченко В.М. Одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів пероцтовим способом делігніфікації / В.А. Барбаш, І.В. Трембус, О.С. Гапон, В.М. Шевченко // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2010. – № 3. – С. 42-49.
5. Pen R.Z., Karetnikova N.V. Catalyzed deignification of wood with hydrogen peroxide and peracids (review) / R.Z. Pen, N.V. Karetnikova // *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. – 2005. – № 3. – P. 61-73.
6. Fagbemigun T.K., Fagbemi O.D., Otitoju O., Mgbachiuzor E., Igme C.C. Pulp and paper-making potential of corn husk / T.K. Fagbemigun, O.D. Fagbemi, O. Otitoju, E. Mgbachiuzor, C.C. Igme // *Int. J. AgriScience*. – 2014. – № 4. – P. 209-213.
7. Sundquist J., Laamanen L., Poppius K. Problems of non-conventional pulping processes in the light of peroxyformic acid cooking experiments / J. Sundquist, L. Laamanen, K. Poppius // *Paperi ja Puu*. – 1988. – № 2. – P. 143-148.
8. Kham L., Bigot Y.L., Delmas M., Avignon G. Delignification of wheat straw using a mixture of caroxylic acid and peroxyacids / L. Kham, Y.L. Bigot, M. Delmas, G. Avignon // *Ind. Crop. Prod.* – 2005. – № 21. – P. 9-15.
9. *Test Methods*. Atlanta. Georgia. Tappi press. – 2004.
10. Трембус І.В., Соколовська Н.В. Делігніфікація пшеничної соломи в системі $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ / *Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe East European Scientific Journal*, 2018. – № 2(30) (частина 2). – P. 61-66.
11. Ивахненко А.Г. Индуктивный метод самоорганизации моделей сложных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.