

РОЗДІЛ IV. ХІМІЧНІ ТА ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 676.18

DOI: 10.25140/2411-5363-2020-4(22)-210-221

Ірина Трембус, Ніна Семененко

ОДЕРЖАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ ПШЕНИЧНОЇ СОЛОМИ У ДВОСТУПЕНЕВІЙ СИСТЕМІ ОЦТОВА КИСЛОТА – ПЕРОКСИД ВОДНЮ – ВОДА – ЕТИЛОВИЙ СПИРТ

Актуальність теми дослідження. Залучення вторинної сировини у вигляді відходів сільського господарства та розроблення нових екологічно безпечних способів делігніфікації рослинної сировини для вирішення проблем забруднення навколишнього середовища.

Постановка проблеми. Наявні методи делігніфікації рослинної сировини з використанням окисника – пероксиду водню дають змогу отримати волокнистий напівфабрикат із високим виходом, але з показниками міцності на 15-30 % нижчими в порівнянні з волокнистими напівфабрикатами, одержаним варильними розчинами при $pH > 7$. Тому необхідно вдосконалити наявні способи делігніфікації пшеничної соломи пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти.

Аналіз останніх досліджень. Було детально розглянуто останні вітчизняні та закордонні публікації, що є у відкритому доступі, щодо окисно-органосольвентних способів делігніфікації рослинної сировини з використанням пероксидів та спиртів.

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Дослідження технології окисно-органосольвентної делігніфікації рослинної сировини з використанням спирту у складі варильного розчину та визначення оптимальних значень технологічних параметрів (температури і тривалості) процесу одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів.

Постановка завдання. Дослідження технологічних параметрів одержання солом'яної целюлози в системі оцтова кислота – пероксид водню – вода-етиловий спирт для збільшення фізико-механічних показників і виходу цільового продукту.

Виклад основного матеріалу. Досліджено двоступеневий спосіб одержання солом'яної целюлози із січки пшеничної соломи. На першій стадії делігніфікація проводилася в середовищі оцтова кислота-пероксид водню-вода при витратах пероксиду водню 50 % від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.). На другій стадії варіння до варильного розчину додавали 40 об'ємних % етилового спирту на заміну такої ж кількості відпрацьованого варильного розчину після першої стадії. Визначено вміст основних компонентів у вихідній рослинній сировині. Вивчено вплив умов делігніфікації, а саме температури та тривалості варіння на вихід волокнистого напівфабрикату, вміст у ньому залишкового лігніну, вміст целюлози та показники міцності. Показано, що зростання температури на першій стадії процесу від 50 до 70 °C, на другій стадії від 80 до 100 °C і тривалості обробки рослинної сировини від 60 до 120 хв та від 60 до 180 хв, відповідно до стадій процесу делігніфікації, призводить до зменшення виходу на 7,9-18,9 %, вмісту залишкового лігніну на 4,27-9,11 %, при цьому вміст целюлози у волокнистому напівфабрикаті зростає на 10,1-15,8 %. Досліджено, що показники механічної міцності одержаних волокнистих напівфабрикатів зі збільшенням температури та тривалості обробки вихідної сировини зростають. Розраховано рівняння регресії для кожної стадії варіння, які адекватно описують експериментальні дані й можуть бути використані як математична модель процесу делігніфікації пшеничної соломи пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти. Методом багатокритеріальної оптимізації умов делігніфікації визначено оптимальні значення технологічних параметрів процесу варіння пшеничної соломи. Запропонована лігнін-вуглеводна діаграма делігніфікації рослинної сировини. Визначено ряд, в який розташовуються за ефективністю різні способи делігніфікації пшеничної соломи.

Висновки відповідно до статті. Розроблено технологію одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів в системі «оцтова кислота – пероксид водню – вода – етиловий спирт». Розраховано рівняння регресії, що адекватно описують експериментальні дані і можуть бути використані як математична модель дослідженого способу одержання солом'яного волокнистого напівфабрикату. Встановлено оптимальні технологічні параметри, які забезпечують одержання кінцевого продукту з високими показниками якості. Наведено лігнін-вуглеводну діаграму делігніфікації стебел пшеничної соломи різними способами варіння.

Ключові слова: пшенична солома; оцтова кислота; пероксид водню; етиловий спирт; делігніфікація; вихід волокнистого напівфабрикату; вміст залишкового лігніну; вміст целюлози; рівняння регресії; оптимізація.

Рис.: 6. Бібл.: 15.

Актуальність теми дослідження. Дослідження в галузі макромолекулярних матеріалів створюють наукову основу для раціонального використання відновлювальної рослинної сировини. Беручи до уваги довгострокове глобальне економічне зростання і те, що попит на картонно-паперову продукцію у світі буде в середньому зростати на 1,1 % до 2030 року, це вимагає збільшення обсягів виробництва целюлози [1].

Основною сировиною для виробництва волокнистих напівфабрикатів (ВНФ) у світі залишається деревина хвойних і листяних порід. Для країн, в яких запаси вільної деревини обмежені, актуальною проблемою залишається пошук нових альтернативних джерел волокнистої сировини для потреб целюлозно-паперової промисловості (ЦПП) [2].

Таким джерелом може бути недеревна рослинна сировина, зокрема особливу увагу дослідників привертають стебла злакових культур. Основною перевагою такої сировини є її щорічна відновлюваність і більш низька вартість у порівнянні з деревиною [3].

Постановка проблеми. Існуючі технології отримання целюлози з деревини та недеревної рослинної сировини є енергоємні й екологічно шкідливі через використання сполук сірки та хлору. Вимоги до газових викидів і стічних вод промислових підприємств змушують використовувати більш екологічно безпечні способи делігніфікації рослинної сировини. До числа таких способів належать органосольвентні способи, насамперед окисно-органосольвентна делігніфікація рослинної сировини в середовищі «оцтова кислота – пероксид водню – вода – етиловий спирт». Головною перевагою такої делігніфікації є низька температура варіння і процес не вимагає застосування високого тиску [4]. Використання однорічних рослин як сировини для виробництва целюлози дасть змогу значно розширити сировинну базу целюлозно-паперової галузі України [5]. В умовах України такою сировиною можуть бути відходи сільського господарства, насамперед, пшенична солома. Тому існує необхідність подальшого удосконалення технології одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів у системі «оцтова кислота – пероксид водню – вода – етиловий спирт».

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Нині перспективними є окиснювальні методи делігніфікації рослинної сировини пероксидом водню в кислому середовищі [5-6]. Пероксид водню є м'яким окисником і розглядається як один із найбільш прийнятних з екологічного погляду реагент для процесу делігніфікації [7]. Він утворює з органічними кислотами пероксооцтову й пероксомурашину кислоти, які характеризуються високою делігніфікуючою активністю і генеруються в процесі варіння. Використання органічних пероксокислот за їх концентрації 4-10 % дозволяє проводити делігніфікацію рослинної сировини за атмосферного тиску і температури до 100 °С та скоротити витрати свіжої води [8-10]. Використання пероксокислот не призводить до деструкції високомолекулярної складової рослинної сировини, целюлоза має високе значення показника білості, що дозволяє використовувати її в композиції паперу та картону без застосування додаткової стадії вибілювання, передбачає можливість утилізувати геміцелюлози рослинної сировини і виділяти реакційноздатний лігнін, який легко переробляється в цінні хімічні продукти [9].

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Технологія варіння листяних і хвойних порід деревини в двоступеневій системі оцтова кислота – пероксид водню – вода – етиловий спирт досить широко представлена в літературі, на відміну від отримання ВНФ із відходів сільського господарства, зокрема зі стебел пшеничної соломи. Відсутні визначені оптимальні технологічні параметри (температури та тривалості варіння) процесу делігніфікації.

Постановка завдання. Метою роботи є дослідження процесу одержання волокнистих напівфабрикатів зі стебел пшеничної соломи варильним розчином оцтової кислоти – пероксиду водню – води – етилового спирту.

Для досягнення вказаної мети поставлено такі завдання:

- визначити хімічний склад січки пшеничної соломи;
- дослідити вплив основних факторів процесу делігніфікації на властивості кінцевого продукту;
- провести математичну обробку експериментальних даних на основі одержаних рівнянь регресії здійснити оптимізацію параметрів одержання солом'яної целюлози;
- навести лігнін – вуглеводну діаграму.

Експериментальна частина

Для проведення досліджень з отриманням солом'яних ВНФ целюлози використано висушені на повітрі стебла пшеничної соломи (*Triticum vulgare*). Пшеничну солому сортували від листя та колосся. Подрібнювали до розмірів 15-20 мм та зберігали в ексикаторі для підтримання постійної вологості та хімічного складу. Хімічний склад стебел пшеничної соломи було виконано згідно зі стандартними методиками TAPPI [11].

Процес окисно-органосольвентного варіння целюлози проводили у дві стадії. Окисне варіння січки соломи на першій стадії здійснювали варильним розчином, який містив льодяну оцтову кислоту та воду за співвідношення $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} - 75:25$ об'ємних %, з додаванням пероксиду водню 50 % від маси а.с.с., за концентрації $\text{H}_2\text{O}_2 - 50$ %. Цим розчином проводили першу стадію варіння соломи за різної тривалості, а саме від 60 до 120 хв, за температури від 50 до 70 °С, гідромодуль варіння становив 10:1. На другій стадії проводили відбір 40 % відпрацьованого варильного розчину і додавали до розчину відповідну кількість етилового спирту ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Тривалість варіння становила від 60 до 180 хв, температура 80–100 °С. Початок варіння фіксували з моменту досягнення заданої температури. Після закінчення обробки, волокнистий напівфабрикат відокремлювали від розчину, промивали проточною водою до нейтральних значень рН промивних вод, зневоднювали та висушували до вологості 6–8 %. Для одержаного ВНФ визначали такі показники якості: вихід, вміст залишкового лігніну, вміст целюлози та фізико-механічні характеристики відповідно до стандартних методик [12].

Для отримання математичних залежностей показників якості окисно-органосольвентних солом'яних ВНФ від їх основних технологічних параметрів як математичний метод планування було використано повний факторний експеримент (ПФЕ) [13]. Цей метод широко застосовується для побудови експериментально-статистичних математичних моделей для об'єкта типу технологія – властивість. Як математичну модель обрано поліном другого порядку. Математична модель процесу варіння солом'яних окисно-органосольвентних ВНФ для кожної функції Y_i у вигляді рівнянь регресії для двох перемінних має такий вигляд:

$$Y_i = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + b_4 \cdot x_1^2 + b_5 \cdot x_2^2, \quad (1)$$

де Y_i – показник якості солом'яного волокнистого напівфабрикату;

$b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ – коефіцієнти математичної моделі;

x_1 і x_2 – значення факторів у кодованій формі.

Змінними функціями (Y_i) було визначено такі показники якості окисно-органосольвентних солом'яних волокнистих напівфабрикатів:

Y_1 – вихід волокнистого напівфабрикату, % від маси абс. сух. сировини;

Y_2 – вміст залишкового лігніну, %;

Y_3 – вміст целюлози, %;

Y_4 – кількість подвійних перегинів, к.п.п;

Y_5 – опір продавлюванню, кПа;

Y_6 – розривна довжина, м.

Для перевірки однорідності дострокових дисперсій використовували критерій Кохрена. Значущість коефіцієнтів одержаної експериментально-статистичної моделі перевіряли за допомогою критерію Стьюдента. Перевірку адекватності одержаних математичних моделей виконували з урахуванням критерію Фішера [13].

Для пошуку оптимальних значень параметрів проведення технологічних процесів, як відомо, існують різні методи оптимізації. Одним із найбільш поширених способів розв'язання задачі оптимізації параметрів технологічних процесів за декількома показниками якості є об'єднання критеріїв (показників якості) з використанням узагальненої функції бажаності Харрінгтона D . При її побудові натуральні значення окремих показників якості (Y_i) перетворюють у безрозмірну шкалу бажаності d в інтервалі зміни від 0 до 1. Більше чисельне значення оцінки на шкалі відповідає більшій бажаності – від дуже погано ($d = 0,00-0,20$) до дуже добре ($d = 0,80-1,00$) [13]. Графічні залежності узагальненої функції бажаності D , як середнє геометричне окремих бажаностей d , на площині технологічних факторів $X_1 - X_2$ показують узгодження між усіма показниками якості (Y_i) і більш оптимальними вважаються умови, за яких функція бажаності має максимальне значення.

Виклад основного матеріалу. Як вихідну рослинну сировину використовували стебла пшеничної соломи, які мали такий хімічний склад, % від маси а.с.с.: целюлоза – 44,3; лігнін – 16,5; пентозани – 26,7; смоли жири воски (СЖВ) – 5,2; розчинність у воді – 10,1; розчинність у 1 % розчині NaOH – 38,4; зола – 6,6.

Для визначення впливу температури і тривалості обробки на показники якості солом'яного ВНФ проводили першу стадію варіння пероцтовою кислотою, яка утворювалася в процесі варіння (концентрація пероцтової кислоти не більше 6,4 %) [14]. Результати проведених досліджень наведено на рис. 1, а, б, в.

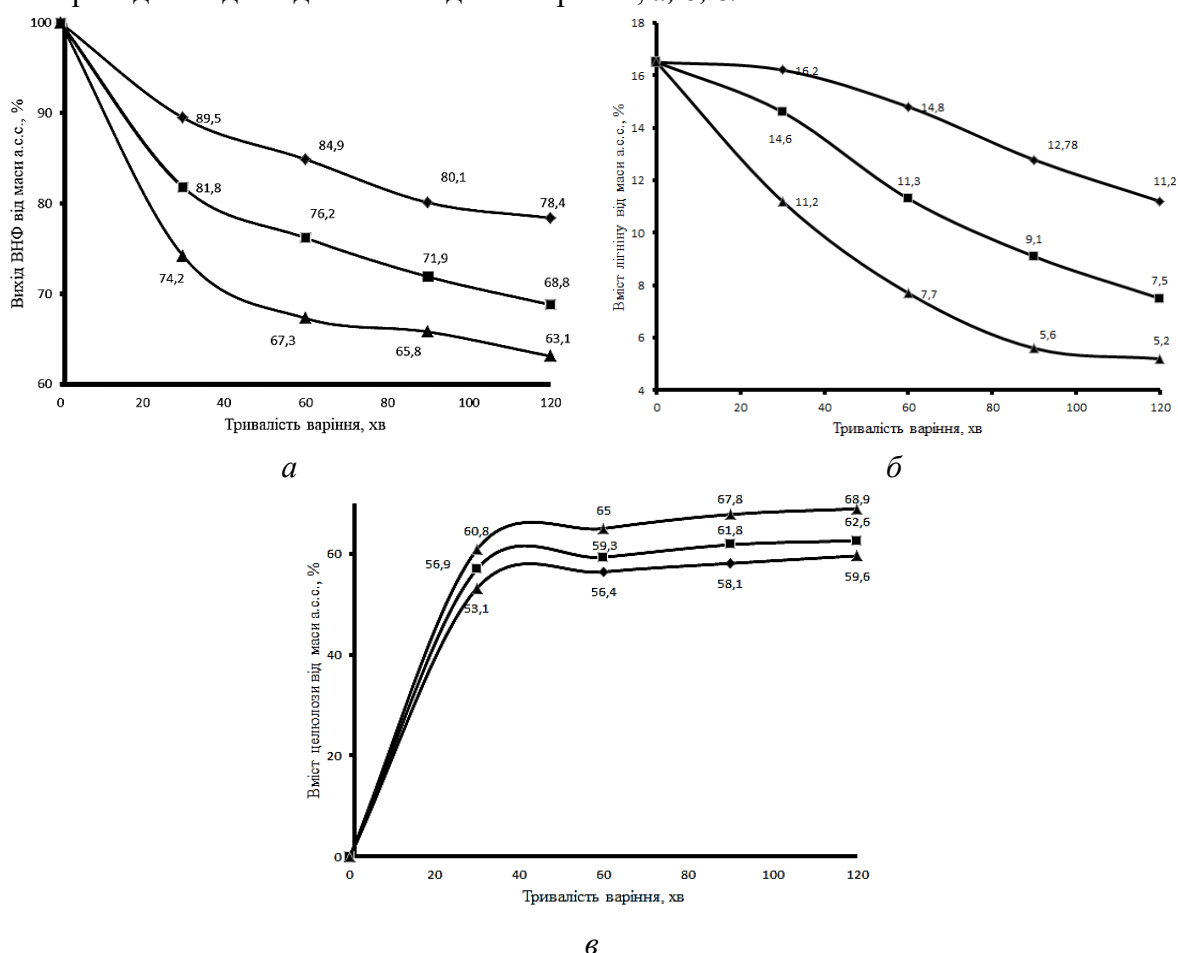


Рис. 1. Залежність виходу (а), вмісту залишкового лігніну (б) та вмісту целюлози (в) солом'яних ВНФ від тривалості процесу варіння пшеничної соломи пероцтовою кислотою за різних температур: -♦- 50 °C; -■- 60 °C; -▲- 70 °C

Зростання технологічних параметрів призводить до зниження такого показника якості технічної целюлози, як вихід (рис. 1, а), що пов'язано з прискоренням процесу деградації лігніну за рахунок кислотного розщеплення α -етерних зв'язків лігніну з утворенням проміжних бензильних карбокатионів [4]. Цим пояснюється і більш легка делігніфікація недеревної рослинної сировини, в якій частка нециклічних структур α -арильного етеру, що відповідають за деградацію лігніну, майже вдвічі більша, ніж у лігніні хвойних порід. При цьому органічний розчинник, як слабкий нуклеофіл, блокує активні центри лігніну й перешкоджає процесу його конденсації. Пероцтова делігніфікація пшеничної соломи супроводжується частковим руйнуванням полісахаридів, що також призводить до зниження виходу технічної целюлози та збільшенню в ній вмісту целюлози (рис. 1, в).

Аналогічні залежності спостерігаються на рис. 1, б, а саме вміст залишкового лігніну в солом'яному ВНФ від зміни технологічних параметрів. Експериментальні дослідження показали, що основна кількість лігніну видаляється за перші 60-90 хв делігніфікації пшеничної соломи на першій стадії в системі оцтова кислота – пероксид водню – вода. Вміст целюлози в одержаному волокнистому напівфабрикаті (рис. 1, в) збільшується за рахунок переходу у варильний розчин розчинної вуглеводної частини рослинної сировини.

Застосування першої стадії варіння призводить до того, що процес делігніфікації проходить у досить сприятливих умовах та має двосторонній характер: фрагментація лігніну з подальшою окисною деструкцією цього лігніну та переведенням його до варильного розчину.

У присутності пероксиду водню інтенсифікується реакція окислення лігніну, що дозволяє отримати продукт із високим вмістом целюлози (до 69 %). При цьому в отриманому продукті зберігається достатньо значна кількість геміцелюлоз.

Для одержання математичних моделей, що описують залежність показників якості окисно-органосольвентних солом'яних ВНФ від технологічних параметрів першої стадії варіння використовували ПФЕ типу 2^2 . Як фактори x_i , що впливають на показники якості ВНФ, були вибрані температура x_1 та тривалість процесу x_2 .

Статистичною обробкою експериментальних даних розраховано такі рівняння регресії (в кодованій формі), що адекватно описують залежності вихідних змінних від основних обраних технологічних чинників:

Вихід волокнистого напівфабрикату, %

$$Y_1 = 70,667 - 10,817x_1 - 7,2667x_2 - 2,325x_1x_2 - 4,05x_1^2 + 2,5x_2^2.$$

Вміст залишкового лігніну, %

$$Y_2 = 4,6889 - 2,1x_1 - 2,1667x_2 + 0,375x_1x_2 + 0,86667x_1^2 + 1,1667x_2^2.$$

Вміст целюлози, %

$$Y_3 = 62,033 + 5,7x_1 + 2,8667x_2 + 0,675x_1x_2 + 3,1x_1^2 - 1,1x_2^2.$$

Аналіз наведених рівнянь регресії для виходу, вмісту залишкового лігніну свідчить, що основні фактори варіння x_1 і x_2 мають від'ємний знак. Тому збільшення температури (x_1) та тривалості процесу делігніфікації (x_2) призводить до зменшення вказаних вище показників якості ВНФ. Для значення вмісту целюлози основні фактори варіння x_1 і x_2 мають додатний знак, що свідчить про збільшення вмісту целюлози за підвищення температури та тривалості варіння. Переважаючий вплив на показники якості кінцевого продукту має температура варіння.

Отримані рівняння регресії були використані для визначення оптимальних значень параметрів проведення першої стадії варіння. Як оптимальна точка $x_{i,opt}$, визначено такі значення x_i , при яких значення Y_i найкраще задовольняють компромісній області. Значення факторів x_1 і x_2 в оптимальній точці дорівнюють: у натуральних одиницях x_1 (температура варіння) = 70 °С, x_2 (тривалість варіння) = 90 хв.

Показники якості солом'яних ВНФ, які розраховані за допомогою одержаних рівнянь регресії, в точці оптимуму мають такі значення: вихід – 65,7 %; вміст залишкового лігніну – 6,0 %; вміст целюлози – 67,6 %.

Методом багатокритеріальної оптимізації з використанням функції бажаності Харрінгтона D для знайдених рівнянь регресії $Y_1 - Y_3$ визначено компромісну область проведення першої стадії варіння пшеничної соломи залежно від основних технологічних параметрів (x_i), яку наведено на рис. 2 (область розташована на площині $X_1 - X_2$).

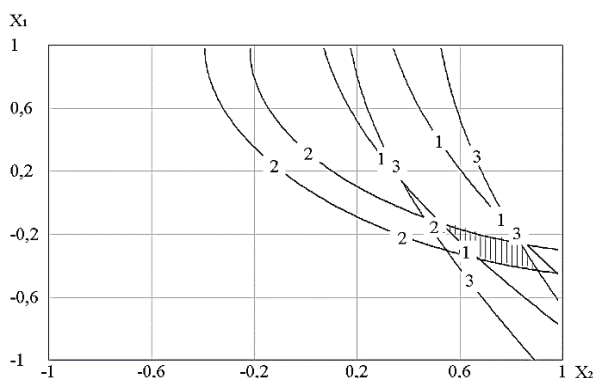


Рис. 2. Компромісна область проведення першої стадії варіння пшеничної соломи:
 1 – вихід ВНФ, %; 2 – вміст залишкового лігніну, %; 3 – вміст целюлози, %

Другу стадію варіння проводили з додаванням до варильного розчину 40 мл етилового спирту на заміну такої ж кількості відпрацьованого варильного розчину. Результати впливу тривалості й температури процесу делігніфікації на якість одержаного волокнистого напівфабрикату наведено на рис. 3, а, б, в.

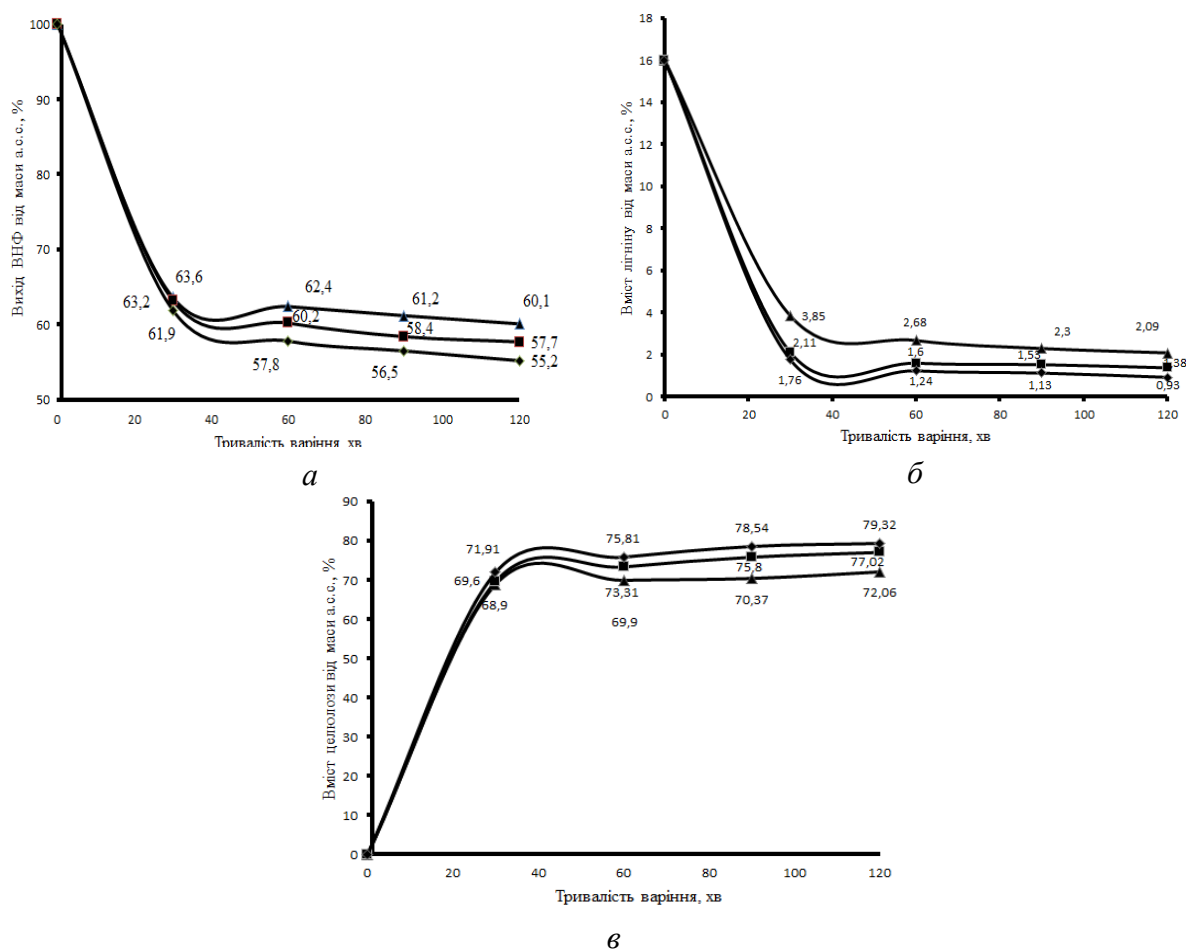


Рис. 3. Залежність виходу (а), вмісту залишкового лігніну (б) та вмісту целюлози (в) у солом'яних ВНФ від тривалості процесу варіння в системі $CH_3C(O)O-OH : C_2H_5OH : H_2O$ за різних температур: -▲- 80 °С; -■- 90 °С; -◆- 100 °С

Як видно з графічних залежностей рис. 3, *а* зі зростанням температури та тривалості варіння, вихід солом'яного волокнистого напівфабрикату зменшується на 7,9–18,9 %. Вміст залишкового лігніну (рис. 3, *б*) зменшується на 4,27–9,11 %, вміст целюлози збільшується на 10,1–15,8 % (рис. 3, *в*), якщо порівнювати з першою стадією варіння. У порівнянні з пероцтовим варінням, вихід ВНФ за дослідженого способу делігніфікації більший на 5,3 %, при цьому вміст залишкового лігніну майже однаковий. Це свідчить про те, що введення етилового спирту підвищує швидкість та вибірковість процесу делігніфікації січки пшеничної соломи пероцтовою кислотою, яка утворюється в процесі варіння.

Експериментальні дослідження показали, що процес делігніфікації січки соломи в системі $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{OH} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ припиняється після 90–120 хв варіння за температури $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$. Подальше продовження варіння призводить до деструкції вуглеводневих компонентів рослинної сировини, а саме за майже однакового вмісту залишкового лігніну, відбувається зниження виходу на 4–6 %.

Для дослідження фізико-механічних характеристик одержаної целюлози було виготовлено лабораторні відливки масою 75 г/м^2 [12]. Результати проведених досліджень наведено на рис. 4, *а*, *б*, *в*.

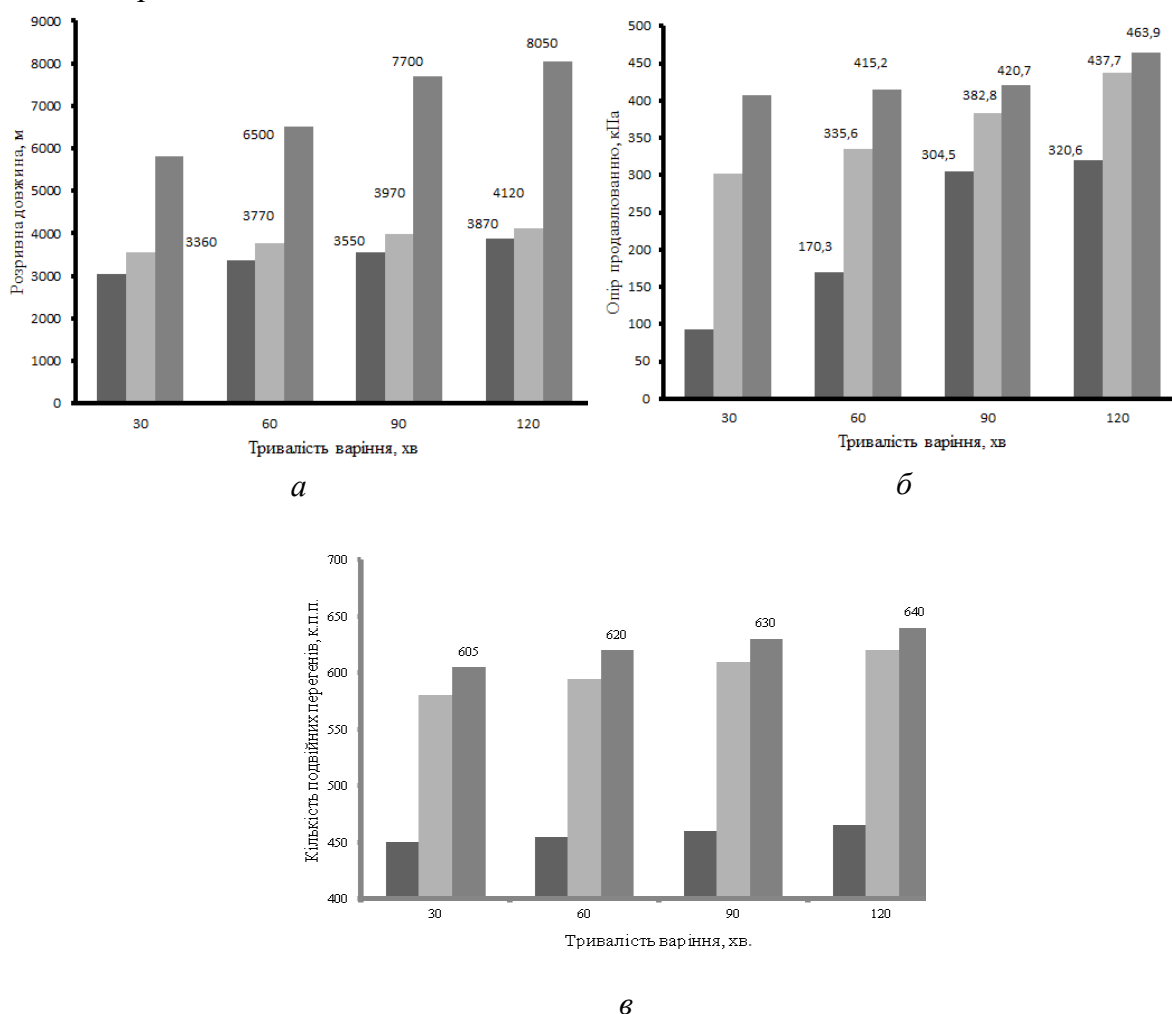


Рис. 4. Показники міцності одержаних окисно-органосольвентних солом'яних волокнистих напівфабрикатів: розривна довжина (*а*); опір продавлюванню (*б*); кількість подвійних перегинів (*в*)

Із наведених на рис. 4 даних видно, що зі збільшенням тривалості процесу варіння, фізико-механічні показники одержаних ВНФ зростають, що пояснюється кращими паперотвірними властивостями солом'яної целюлози за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків між полісахаридами і високим вмістом в них геміцелюлоз, які сприяють покращенню механічної міцності.

Відомо [15], що фізико-механічні показники органосольвентної целюлози також залежать від рН варильних розчинів. Так, показники міцності волокнистих напівфабрикатів, одержаних в кислому середовищі, як правило, нижчі, за аналогічні показники ВНФ одержаних у лужному середовищі. Особливо це стосується розривної довжини, на значення якого впливає вміст геміцелюлоз у ВНФ, структура одержаних ВНФ, властивості поверхні волокон. З експериментальних даних видно, що солом'яна целюлоза, одержана дослідженим способом, за показником розривної довжини наближається до відповідних показників целюлози, одержаних при лужному рН.

Статистичною обробкою експериментальних даних розраховано наступні рівняння регресії (в кодованій формі), що адекватно описують залежності вихідних змінних від основних обраних технологічних чинників:

Вихід волокнистого напівфабрикату, %

$$Y_1 = 59,433 - 5,7167x_1 - 2,6833x_2 + 0,675x_1x_2 - 3,45x_1^2 + 0,45x_2^2.$$

Вміст залишкового лігніну, %

$$Y_2 = 0,78889 - 0,58167x_1 - 0,45333x_2 + 0,2925x_1x_2 + 0,33167x_1^2 + 0,07667x_2^2.$$

Вміст целюлози, %

$$Y_3 = 75,767 + 3,4383x_1 + 4,4217x_2 - 0,73x_1x_2 - 2,595x_1^2 + 0,335x_2^2.$$

Міцність на злам під час багаторазових перегинів

$$Y_4 = 112,22 + 36,667x_1 + 14,167x_2 + 5x_1x_2 - 18,333x_1^2 + 4,1667x_2^2.$$

Опір продавлюванню, кПа

$$Y_5 = 397,72 + 84,067x_1 + 46,85x_2 - 25,4x_1x_2 - 42,733x_1^2 - 8,6833x_2^2.$$

Розривна довжина, м

$$Y_6 = 4172,2 + 1778,3x_1 + 951,67x_2 + 60x_1x_2 + 1351,7x_1^2 + 424,67x_2^2.$$

Отримані рівняння регресії були використані для визначення оптимальних значень параметрів проведення процесу делігніфікації. В якості оптимальної точки x_{iopt} , визначені такі значення x_i , при яких значення Y_i найкраще задовольняють компромісній області. Значення факторів x_1 і x_2 в оптимальній точці дорівнюють: в натуральних одиницях x_1 (температура варіння) = 100 °С, x_2 (тривалість варіння) = 100 хвилин.

Показники якості солом'яних ВНФ, які розраховані за допомогою одержаних рівнянь регресії, в точці оптимуму мають такі значення: вихід – 55,7 %; вміст залишкового лігніну – 1,05 %; вміст целюлози – 79,6 %; міцність на злам під час багаторазових перегинів – 635 ч.п.п.; опір продавлюванню – 428,7 кПа; розривна довжина – 7900 м.

Методом багатокритеріальної оптимізації з використанням функції бажаності Харінгтона D для розрахованих рівнянь регресії $Y_1 - Y_6$ визначено компромісну область проведення варіння пшеничної соломи залежно від основних технологічних параметрів (x_i), яку наведено на рис. 5.

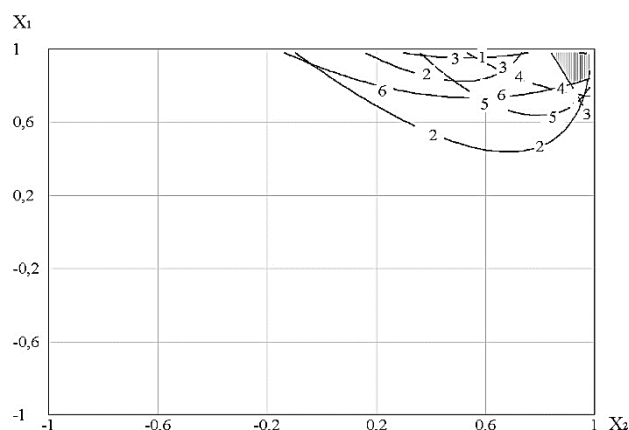


Рис. 5. Компромісна область проведення варіння пшеничної соломи в системі $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{OH} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$: 1 – вихід ВНФ, %; 2 – вміст залишкового лігніну, %; 3 – вміст целюлози, %. 4- міцність на злам під час багаторазових перегинів; 5 – опір продавлюванню; 6 – розривна довжина

Для порівняння ефективності різних способів делігніфікації січки пшеничної соломи на рис. 6 наведено діаграму, яка характеризує залежність вмісту виходу одержаного волокнистого напівфабрикату від вмісту в ньому залишкового лігніну.

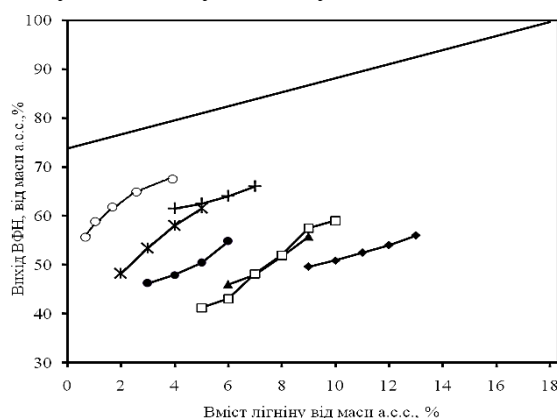


Рис. 6. Залежність виходу ВНФ із стебел пшеничної соломи, одержаних різними способами делігніфікації від вмісту залишкового лігніну:
 - \circ - $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$; -+- ASAE [16]; -*- MILOX [16];
 -●- ПОК + каталізатор [16]; -□- ПОК [16]; -▲- Н-Су [16]; -◆- Na [16].

Лінія «ідеальної делігніфікації» (рис. 6) характеризує максимальний вміст полісахаридів рослинної сировини для певного вмісту залишкового лігніну у волокнистому напівфабрикаті. Тому чим ближче лінія конкретного процесу делігніфікації до лінії «ідеальної делігніфікації» для певного залишкового лігніну, тим більший вихід ВНФ за рахунок збереження, насамперед полісахаридів (целюлози і геміцелюлози).

Із діаграми (рис. 6) можна зробити висновок про те, що за наближенням до «ідеальної лінії делігніфікації», тобто за збільшенням ефективності одержання із стебел пшеничної соломи ВНФ різними способами делігніфікації, їх можна розташувати в порядку зростання в наступній послідовності: Na – Н-Су – ПОК – ПОК+каталізатор – MILOX – ASAE – $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{OH} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$.

Висновки відповідно до статті. Уперше науково обґрунтовано технологію отримання вибіленої целюлози із пшеничної соломи у двоступеневій системі $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{OH} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$. Отримано солоний ВНФ з виходом від 78,4 до 55,2 %, вмістом залишкового лігніну від 11,2 до 0,93 % та вмістом целюлози від 59,6 до 79,3 %.

За результатами комплексних досліджень визначено, що дослідженим способом варіння січки пшеничної соломи можна одержати целюлозу з наступними показниками міцності: розривна довжина від 3040 до 8050 м, опір продавлюванню від 92,8 до 463,9 кПа, міцність на злам під час багаторазових перегинів від 450 до 640 ч.п.п. Такі показники міцності дозволяють у подальшому провести дослідження з метою одержання пакувальних видів паперу, в композиції якого будуть використані одержані солом'яні волокнисті напівфабрикати.

Розраховано рівняння регресії, які адекватно описують експериментальні дані й можуть бути використані як математична модель дослідженого способу варіння. Методом багатокритеріальної оптимізації визначено оптимальні умови процесу й показники якості солом'яної целюлози в точці оптимуму.

Показано, що застосування даної технології дозволяє отримати целюлозу з виходом більшим на 5,3 % у порівнянні з целюлозою, отриманою пероцтовим варінням (за однакового ступеня делігніфікації вихід пероцтового ВНФ становить 50,4 %).

Запропоновано лігнін вуглеводну діаграму. Показано розташування розглянутих способів делігніфікації пшеничної соломи за збільшенням ефективності видалення лігніну із стебел пшеничної соломи, які розподіляються у наступний ряд: Na – H-Cu – ПОК – ПОК + каталізатор – MILOX – ASAE – CH₃C(O)O-OH : C₂H₅OH : H₂O₂.

Список використаних джерел

1. Трембус І. В., Соколовська Н. В., Галиш В. В., Носачова Ю. В., Оверченко Т. А. Низькотемпературна делігніфікація пшеничної соломи органічними кислотами. *Питання хімії і хімічної технології*. 2019. № 1. С. 82–89.
2. Fagbemigun T. K., Fagbemi O. D., Otitoju O., Mgbachiuzor E., Igme C. C. Pulp and paper-making potential of corn husk. *Int. J. AgriScience*. 2014. № 4. Рр. 209–213.
3. Барбаш В. А., Дейкун І. М. Хімія рослинних полімерів : навчальний посібник. Київ : Едельвейс, 2014. 440 с.
4. Пен Р. З., Каретникова Н. В., Вишишкова І. А., Пен В. Р. Делигніфікація пшеничної соломи пероксоеднаннями. *Фундаментальні дослідження*. 2013. № 6. С. 855–858.
5. Пен Р. З., Каретникова Н. В., Катализуемая делігніфікація деревини пероксидом водорода і пероксикислотами. *Хімія рослинного сировини*. 2005. № 3. С. 61–73.
6. Трембус І. В., Соколовська Н. В. Делігніфікація пшеничної соломи в системі CH₃COOH – H₂O – H₂O₂. *Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe East European Scientific Journal*. 2018. № 2(30), ч. 2. Рр. 61–66.
7. Smook G. A. Handbook for pulp and paper technologists. *Angus Wilde Publications*. Canada, 2002. 425 p.
8. Rodriguez A., Moral A., Serrano L., Labidi J., Jiménez L. Rice straw pulp obtained by using various methods. *Bioresource Technology*. 2008. № 99(8). Рр. 2881–2886.
9. El-Ghany N. Organosolv pulping of cotton linters. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2009. № 43. Р. 419–426.
10. Michael A Johnson, Mohammad H. Moradi. New Identification and Design Methods. Springer, 2005. 543 p.
11. TAPPI Test Methods. Atlanta, Georgia, *Tappi Press* (2004).
12. ГОСТ 14363.4-89 (ИСО 5264-3-79, ИСО 5269-2-80). Целлюлоза. Метод подготовки проб к физико-механическим испытаниям. Москва : Издательство стандартов, 1989. 16 с.
13. Барбаш В. А., Дейкун І. М. Оптимізація процесу одержання целюлози для хімічної переробки натронним способом з попереднім гідролізом. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2003. № 1. С. 74–78.
14. Edel R. M., Brunow G. Reactions of β-aryl ether lignin model compounds under formic acid and peroxyformic acid pulping conditions. *The Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry*. May 22–25; Raleigh, -NC, -USA, 1989.
15. Барбаш В. А., Трембус І. В. Органосольвентные способы получения волокнистых полуфабрикатов из пшеничной соломы. *Энерготехнология и ресурсосбережение*. 2009. № 1. С. 37–41.
16. Barbash V., Trembus I., Sokolovska N. Performic pulp from wheat straw. *Cellulose chemistry and technology*. 2018. № 52(7-8). Рр. 673–680.

References

1. Trembus, I. V., Sokolovska, N. V., Halysh, V. V., Nosachova, Yu. V., Overchenko, T. A. (2019). Nyzkotemperaturna delihnifikatsiia pshenichnoi solomy orhanichnymy kyslotamy [Low temperature delignification of wheat straw with organic acids]. *Pytannia khimii i khimichnoi tekhnologii – Questions of chemistry and chemical technology*, (1), pp. 82–89.
2. Fagbemigun, T. K., Fagbemi, O. D., Otitoju, O., Mgbachiuzor, E., Igme, C. C. (2014). Pulp and paper-making potential of corn husk. *Int. J. AgriScience*, (4), pp. 209–213.
3. Barbash, V. A., Deikun, I. M. (2014). *Himiia roslinnykh polimeriv [Chemistry of plant polymers]*. Edelveis.
4. Pen, R. Z., Karetnykova, N. V., Vshyshkova, Y. A., Pen, V. R. (2013) Delihnifikatsiia pshenichnoi solomy peroksoiedineniiami [Delignification of wheat straw by peroxy compounds]. *Fundamentalnye issledovaniia – Basic research*, (6), pp. 855–858.
5. Pen, R. Z., Karetnykova, N. V. (2005) Kataliziruyemaia delihnifikatsiia drevesiny peroksidom vodoroda i peroksikislotami [Catalyzed wood delignification with hydrogen peroxide and peroxyacids]. *Khimiia rastitel'nogo syria – Chemistry of plant raw materials*, (3), pp. 61–73.
6. Trembus, I. V., Sokolovska, N. V. (2018). Delihnifikatsiia pshenichnoi solomy v systemi $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ [Delignification of wheat straw in the system $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$]. *Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe East European Scientific Journal*, 2(30)(2), pp. 61–66.
7. Smook, G. A. (2002). Handbook for pulp and paper technologists. *Angus Wilde Publications*.
8. Rodriguez, A., Moral, A., Serrano, L., Labidi, J., Jiménez, L. (2008). Rice straw pulp obtained by using various methods. *Bioresource Technology*, (99(8)), pp. 2881–2886.
9. El-Ghany, N. (2009). Organosolv pulping of cotton linters. *Cellulose Chemistry and Technology*, (43), pp. 419–426.
10. Michael, A Johnson, Mohammad, H. Moradi. (2005). *New Identification and Design Methods*.
11. Test Methods. (2004) *Tappi press*.
12. Izdatelstvo standartov [Publishing house of standards]. (1989). *Tsellyuloza. Metod podgotovki prob k fiziko-mekhanicheskim ispytaniyam [Cellulose. Method for preparing samples for physical and mechanical tests]*. (State Standard 14363.4-89 (ISO 5264-3-79, ISO 5269-2-80).
13. Barbash, V. A., Deikun, I. M. (2003). Optyimizatsiia protsesu oderzhannia tseliulozy dia khimichnoi pererobky natronnym sposobom z poperednim hidrolizom [Optimization of the process of obtaining cellulose for chemical processing by sludge with preliminary hydrolysis]. *Naukovi visti NTUU «KPI» – Scientific news of NTUU “KPI”*, (1), pp. 74–78.
14. Edel, R. M., Brunow, G. (May 22–25, 1989). Reactions of β -aryl ether lignin model compounds under formic acid and peroxyformic acid pulping conditions. *The Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry*. Raleigh.
15. Barbash, V. A., Trembus, Y. V. (2009). Organosolventnye sposoby polucheniia voloknistykh polufabrikatov iz pshenichnoi solomy [Organosolvent methods for producing fibrous semi-finished products from wheat straw]. *Energotekhnologiya i resursosberezhenie – Energy technology and resource conservation*, (1), pp. 37–41.
16. Barbash, V., Trembus, I., Sokolovska, N. (2018). Performic pulp from wheat straw. *Cellulose chemistry and technology*, (52(7-8)), pp. 673-680.

UDC 676.18

Trembus Irina, Semenenko Nina

OBTAINING PULP FROM WHEAT STRAW IN A TWO-STAGE SYSTEM “ACETIC ACID – HYDROGEN PEROXIDE – WATER – ETHANOL”

Urgency of the research. Involvement of secondary raw materials in the form of agricultural waste and development of new ecologically safe ways of delignification of vegetable raw materials to solve problems of environmental pollution.

Target setting. Available methods of delignification of vegetable raw materials using oxidant - hydrogen peroxide allow to obtain a fibrous semi-finished product with a high yield, but with strength values of 15-30% lower compared to fibrous semi-finished products obtained by cooking solutions at $\text{pH} > 7$. Therefore, it is necessary to improve existing methods. hydrogen peroxide in acetic acid.

Actual scientific researches and issues analysis. The latest available domestic and foreign publications on oxidative-organosolvent methods of delignification of plant raw materials using peroxyacids and alcohols were considered in detail.

Uninvestigated parts of general matters defining. Research of technology of oxidative-organosolvent delignification of vegetable raw materials with use of alcohol as a part of a cooking solution and definition of optimum values of technological parameters (temperature and duration) of process of reception of straw fibrous semi-finished products.

The research objective. Investigation of technological parameters of straw cellulose production in the system acetic acid-hydrogen peroxide-water-ethyl alcohol in order to increase the physical and mechanical parameters and the yield of the target product.

The statement of basic materials. A two-stage method for producing straw pulp from wheat straw at the first stage has been investigated. Delignification was carried out in the "acetic acid-hydrogen peroxide-water" environment at a hydrogen peroxide consumption of 50% of the mass of absolutely dry raw material (a.d.r.m.) and at the second stage of cooking, 40 volume % of ethyl alcohol was added to the cooking solution to replace the same amount of spent cooking solution after the first stage. The content of the main components in the original plant raw materials is determined. The influence of delignification conditions, namely temperature and duration of cooking on the yield of fibrous semi-finished product, the content of residual lignin, cellulose content and strength indicators was studied. It is shown that the temperature increase at the first stage of the process from 50 °C to 70 °C, at the second stage from 80 to 100 °C and the duration of processing of vegetable raw materials from 60 to 120 min. and from 60 to 180 minutes, according to the stages of the delignification process, leads to a decrease in yield by 7.9-18.9%, the residual lignin content by 4.27-9.11%, while the cellulose content in the fibrous semi-finished product increases by 10.1-15.8 %. It is investigated that the indicators of mechanical strength of the obtained fibrous semi-finished products increase with increasing temperature and duration of processing of raw materials. Regression equations for each stage of cooking are calculated, which adequately describe the experimental data and can be used as a mathematical model of the process of delignification of wheat straw with hydrogen peroxide in acetic acid. The method of multicriteria optimization of delignification conditions determines the optimal values of technological parameters of the wheat straw cooking process. The lignin-carbohydrate diagram of delignification of vegetable raw materials is offered. The number in which various methods of delignification of wheat straw are located on efficiency is defined.

Conclusions. The technology of obtaining straw fibrous semi-finished products in the system "acetic acid-hydrogen peroxide-water-ethanol" has been developed. Regression equations are calculated that adequately describe the experimental data and can be used as a mathematical model of the investigated method of obtaining straw fibrous semi-finished product. The optimal technological parameters are established, which ensure the production of the final product with high quality indicators. The lignin-carbohydrate diagram of delignification of wheat straw stalks by different cooking methods is given.

Keywords: wheat straw, acetic acid, hydrogen peroxide, ethanol, delignification, yield of fibrous semi-finished product, residual lignin content, pulp content, regression equation, optimization.

Fig.: 6. References: 15.

Трембус Ірина Віталіївна – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського (вул. Академіка Янгеля 3, м. Київ, 03056, Україна).

Trembus Irina – PhD., Associate Professor of Ecology and technology of plant polymers Department, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (3 Academician Yangel Str., 03056 Kyiv, Ukraine).

E-mail: tivkpi@gmail.com,

Scopus Author ID: 55227349800

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6985-4424>

Семененко Ніна Валеріївна – аспірантка кафедри екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського (вул. Академіка Янгеля 3, м. Київ, 03056, Україна).

Semenenko Nina – PhD student of Ecology and Technology of Plant Polymers Department, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (3 Academician Yangel Str., 03056 Kyiv, Ukraine).

E-mail: nina_sokolovska@ukr.net

Scopus Author ID: 57203786467

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6297-516X>