

The Influence of Carrier Chemical Modification on Nickel and Clinoptilolite Catalysts Properties in the Process of Gas Synthesis Obtaining by Carbon Dioxide Methane Conversion

*Rustamova S.T., Abbasova N.I.,
Ahmedov M.M., Talybly I.A.*

The Institute of Chemical Problems of NAS of Azerbaijan, Baku

The results of the carrier (clinoptilolite containing rock from the Azerbaijan Republic Ajdagsky deposit) nickel catalysts chemical modification optimal conditions search are presented. The catalysts properties are investigated. The investigation purpose is active systems obtaining for the process of carbon dioxide by methane conversion. The catalysts are characterised by thermal programme reduction by hidrogen and thermal programme ammonia desorption methods.

Key words: carrier, modification, catalys, activity.

Received August 5, 2009

УДК 676.16.022.6.034

Получение волокнистых полуфабрикатов из сорго сахарного

*Барбаш В.А.¹, Макаренко А.А.¹,
Бондар Р.В.², Бондар С.Е.², Трембус И.В.¹*

¹ *Національний технічний університет України «КПІ», Київ*

² *ЗАО «Інститут паперу», Київ*

Изучена возможность получения небеленой и беленой целлюлозы из сорго сахарного различными способами делигнификации (натронным, сульфатным и нейтрально-сульфитным на аммониевом и натриевом основаниях) для использования в производстве бумаги и картона. Установлена невозможность получения качественной целлюлозы из стеблей сорго сахарного без предварительного удаления паренхимной фракции. Показана возможность отбеливания сорговой целлюлозы без использования молекулярного хлора и хлорсодержащих реагентов.

Ключевые слова: сорго сахарное, делигнификация, целлюлоза, отбелка.

Досліджено можливість отримання небіленої та біленої целюлози із сорго цукрового різними способами делігніфікації (натронним, сульфатним та нейтрально-сульфитним на амонійній та натрієвій основах) для використання у виробництві паперу та картону. Встановлено неможливість отримання якісної целюлози із стебел сорго цукрового без попереднього видалення паренхімної фракції. Показано можливість вибілювання соргової целюлози без використання молекулярного хлору та хлормістких реагентів.

Ключові слова: сорго цукрове, делігніфікація, целюлоза, вибілювання.

Одним из показателей социального благополучия населения любой страны является потребление бумаги и картона на человека. В мире этот показатель составляет в среднем 65 кг, в странах Европы 250 кг, а в Украине только 34 кг [1]. Для существенного увеличения производства бумаги и картона в Украине и для сохранения древесины — традиционного сырья

для получения волокнистых полуфабрикатов (ВПФ) при производстве бумаги и картона — необходимо расширять сырьевую базу целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) за счет использования недревесного растительного сырья. К нему относятся солома злаковых культур (пшеницы, риса, сорго), стебли технических и кормовых растений (тростника, льна,

Таблица 1. Химический состав растительного сырья, %

Сырье	Целлюлоза	Лигнин	Растворимость		Пентозаны	Зольность
			в H ₂ O	в NaOH		
Сорго сахарное	49,3	16,2	11,3	32,2	22,7	4,4
Пшеничная солома	44,3	16,5	10,0	38,4	26,7	6,6
Ржаная солома	45,2	19,3	9,9	36,9	26,1	4,6
Рисовая солома	40,8	12,2	12,7	48,2	23,4	17,2
Тростник	41,8	21,0	6,7	23,6	22,7	4,4
Береза	41,0	21,0	2,2	11,2	28,0	0,5
Ель	46,1	28,5	7,3	18,3	10,7	0,2

конопли, канарника тростниковидного, кенафа, рапса) [2].

В данной статье рассматривается возможность использования сорго сахарного, культивируемого в южных областях Украины, для получения целлюлозы для производства картонно-бумажной продукции.

Сорго сахарное (*Sorghum saccharatum*) — однолетнее растение семейства злаковых, имеет форму куста с мощными высокорослыми стеблями высотой 250–300 см, с сердцевинной, заполненной паренхимными клетками — мездрой. Стебель содержит 13–15 % сахара, после отжима которого может быть использован как сырье для получения ВПФ. Сорго сахарное культивируется в качестве кормовой и продовольственной культуры в районах Средиземноморья, Африки, Северной Америки. Лубяные волокна сорго сахарного имеют длину 0,5–4,5 мм и диаметр 0,01–0,03 мм. Качественные показатели волокнистой массы из сорго снижаются из-за наличия значительного количества (до 25 %) мездры с паренхимными клетками длиной 0,01–0,50 мм [3].

По химическому составу сорго сахарное (табл.1) сопоставимо с наиболее распространенными представителями древесины и однолетних растений и ближе к лиственной, чем к хвойной, древесине [2].

На предприятиях ЦБП из сорго сахарного получают волокнистые полуфабрикаты щелочными (натронным и сульфатным) и нейтрально-сульфитным способами делигнификации [4].

В качестве исходного сырья использовались отжатые стебли сорго сахарного с мездрой. Измельченное на установке Sprout-Waldron сырье помещалось в эксикаторы для усреднения влажности и использовалось для дальнейших испытаний или предварительно подвергалось сортированию на лабораторной сортировке с целью удаления мездры. После определения влажности растительного сырья сечка сорго помещалась в лабораторные автоклавы, в которые за-

ливали пропиточный или варочный раствор. Автоклавы помещались в глицериновую баню, где выдерживались в изотермических условиях заданное время. По окончании химико-термической обработки масса из автоклавов выгружалась, промывалась и анализировалась с использованием стандартных методик [5].

Результаты получения ВПФ из различных частей стебля сорго сахарного натронным и сульфатным способами делигнификации представлены в табл.2. Данные способы и режимы варки выбраны с учетом условий обработки растительного сырья в многотрубных варочных аппаратах непрерывного действия типа «Пандия» [4]. Из табл.2 видно, что наличие мездры в исходном сырье при проведении варки сечки стебля негативно влияет на качественные характеристики полученного ВПФ. Это связано с неравномерной пропиткой сырья варочным раствором, вследствие чего полученный ВПФ неравномерно проваривается. Наличие мелких волокон паренхимной части стебля (мездры) придает волокнистой массе жирность, приводит к затруднениям в определении истинной степени помола и уменьшению физико-механических показателей ВПФ.

Таблица 2. Параметры проведения щелочной делигнификации сорго сахарного и качественные показатели полученных ВПФ

Характеристики	Сечка стебля	Мездра	Сечка луба
Параметры пропарки:			
гидромодуль	–/3:1	5:1	3:1
температура, °С	–/180	180	180
продолжительность, мин	–/15	10	10
Параметры варки:			
расход NaOH (в ед. Na ₂ O), %	15/12	12	12
сульфидность	–/25	–	–
гидромодуль	5:1/5:1	9:1	5:1
температура, °С	160/180	180	180
продолжительность, мин	60/15	15	15
Параметры черного щелока:			
остаточная щелочность, г/дм ³	–/9,6	14,9	15,8
pH конечный	11,9/12	11,9	11,8
Характеристики ВПФ:			
выход, % от абс. сух. сырья	56,3/55,2	57,0	57,1
степень делигнификации, ед. Каппа	10,0/29,6	39,0	16,0
Физико-механические показатели:			
разрывная длина, м	5100/6500	4000	6900
удлинение, мм	–/4,5	1,9	3,3
сопротивление продавливанию, кПа	187/346	168	369
сопротивление раздиранию, мН	491/922	380	790
Прочность на излом при многократных перегибах, ч.д.п.	59/866	1,0	981

Примечание. Везде способ делигнификации — натронный (в знаменателе — сульфатный).

Таблица 3. Качественные показатели ВПФ, полученного нейтрально-сульфитным способом делигнификации сечки луба стеблей сорго для вариантов 1–5

Характеристика	Аммониевое основание		Натриевое основание		
	1	2	3	4	5
Параметры варки:					
концентрация SO ₂ , г/ дм ³	30,0	30,0	15,0	15,0	15,0
pH варочного раствора	9,0	9,0	10,0	10,0	10,0
продолжительность, мин	30	95	20	35	35
Параметры черного щелока:					
концентрация SO ₂ , г/дм ³	15,0	–	6,7	5,1	1,9
pH конечный	7,9	5,4	7,1	7,1	6,6
Характеристики ВПФ:					
выход, % от абс. сырья	86,7	54,3	74,4	70,2	63,0
степень делигнификации, ед. Каппа	40	35	28	27	26
Физико-механические показатели:					
разрывная длина, м	7000	4700	8800	9700	7700
удлинение, мм	3,2	2,6	3,2	3,5	3,5
сопротивление продавливанию, кПа	311	223	388	433	373
сопротивление раздиранию, мН	540	420	560	480	660
прочность на излом при многократных перегибах, ч.д.п.	179	15	418	621	570

Сульфатная варка сечки луба сорго сахарного позволяет получить по сравнению с натронной варкой более светлую и мягкую целлюлозу, которая по физико-механическим показателям превосходит натронную целлюлозу. При этом отмечается более высокое значение сопротивления раздиранию сульфатной сорговой целлюлозы по сравнению с натронной целлюлозой, что важно при производстве бумаги и картона повышенной прочности.

В мировой практике ЦБП для получения ВПФ высокого выхода из листовенной древесины и однолетних растений широко используется нейтрально-сульфитный способ делигнификации. Поэтому в лабораторных условиях были проведены опытные варки сорго сахарного нейтрально-сульфитным способом делигнификации на аммониевом и натриевом основаниях при 180 °С и гидромодуле 5 : 1, результаты которых представлены в табл.3. Видно, что при нейтрально-сульфитной варке сечки луба сорго сахарного получается ВПФ высокого выхода с высокими физико-механическими характеристиками, позволяющими использовать его при производстве разных видов картонно-бумажной продукции. Наблюдаются более высокие физико-механические показатели сорговой целлюлозы, полученной нейтрально-сульфитным способом на натриевом основании по сравнению с аммониевым.

Изучен процесс отбеливания натронной и сульфатной сорговой целлюлозы без использования экологически вредных хлорсодержащих реагентов.

Для этого отбеливание целлюлозы проводили пероксидом водорода в две ступени с промежуточной и заключительной кислотной. Результаты проведенных исследований представлены в табл.4. Для сравнения эффективности действия H₂O₂ как отбеливающего реагента на процесс отбеливания сорговой сульфатной и натронной целлюлозы использовали гипохлорит натрия при расходе соответственно 2,5 и 3,0 % в единицах активного хлора в пересчете на абсолютно сухую целлюлозу. Отбеливание целлюлозы гипохлоритом натрия проводилось при 40 °С в течение 150 мин, остальные параметры процесса были аналогичны отбеливанию пероксидом водорода. При этом белизна полученных натронной и сульфатной целлюлоз составила соответственно 62 и 65 % белого.

Таким образом, отбеливание сорговой целлюлозы пероксидом водорода позволяет получить более высокую степень белизны (68–70 %) по сравнению с отбеливанием гипохлоритом натрия (62–65 %). Физико-механические показатели белых целлюлоз находятся примерно на одном уровне с прочностными характеристиками, полученными для небеленой сорговой целлюлозы (см. табл.2 и 4). Это объясняется тем, что при пероксидной отбеливке происходит минимальная деструкция углеводных компонентов растительного сырья, а основные реакции при такой отбеливке направлены лишь на окисление хромофорных групп лигнина и экстрактивных веществ, за счет чего белизна целлюлозы повышается без значительного понижения механической прочности [6].

Проведенные исследования показали, что ВПФ из лубяных волокон стеблей сорго сахарного, полученные натронным, сульфатным и нейтрально-сульфитным способами делигнификации имеют физико-механические показатели, которые сопоставимы с прочностными характеристиками древесной целлюлозы. Поэтому сорговая целлюлоза, полученная указанными способами варки, может быть успешно использована в композициях различных видов бумаги и картона.

Таблица 4. Параметры проведения отбелки и качественные показатели беленых целлюлоз

Условия проведения отбелки	Натронная целлюлоза	Сульфатная целлюлоза
Расход реагентов при отбелке, % к абс. сух. целлюлозе		
H ₂ O ₂	2,0	2,0
NaOH	1,5	1,2
Na ₂ SiO ₃	2,5	2,5
NaClO, % (в ед. акт. Cl ₂)	–	–
Температура, °C	80	80
Продолжительность, мин	60	60
Массовая доля целлюлозы, %	10	10
Расход реагентов при окисловке, % к абс. сух. целлюлозе		
H ₂ SO ₄	1,0	1,0
HCl	–	–
Продолжительность, мин	60	60
Массовая доля целлюлозы, %	3,0	3,0
Расход реагентов при дообелке, % к абс. сух. целлюлозе		
H ₂ O ₂	1,0	1,0
NaOH	0,7	1,0
Na ₂ SiO ₃	2,0	2,0
Температура, °C	80	80
Продолжительность, мин	60	60
Массовая доля целлюлозы, %	10	10
Расход реагентов при заключительной окисловке		
H ₂ SO ₄ , % к абс. сух. целлюлозе	1,5	1,5
Продолжительность, мин	60	60
Массовая доля целлюлозы, %	3,0	3,0
Физико-механические показатели целлюлозы		
Разрывная длина, м	7100	6600
Сопротивление продавливанию, кПа	375	352
Сопротивление раздиранию, мН	776	875
Прочность на излом при многократных перегибах, ч.д.п.	945	820
Белизна, %	68	70

Химико-термическая обработка паренхимных клеток сердцевин стелбей (мездры) сорго сахарного или стелбей сорго сахарного без предварительного удаления мездры исследуемыми способами делигнификации не позволяет получить волокинистый полуфабрикат с физико-механическими показателями, необходимыми для получения картонно-бумажной продукции высокого качества.

Отбелка сульфатной и натронной сорговой целлюлозы пероксидом водорода позволяет получить беленый ВПФ с белизной около 70 % белого и прочностными характеристиками, позволяющими использовать его в композиции большинства писчих и печатных видов бумаги.

Таким образом, комплексная переработка сорго сахарного на зерно, спирт, волокинистый полуфабрикат для производства картонно-бумажной продукции и высокоэффективный сорбент позволит создать практически безотходное производство.

Список литературы

1. Тарасова Я. Прогноз – УА. Часть 1 // Бумага и жизнь. – 2007. – № 1–2. – С. 20–23.
2. Примаков С.П., Барбаш В.А. Технологія паперу та картону : Навч. посіб. для вузів. – К. : ЕКМО, 2002. – 396 с.
3. Утеуш Ю.А., Лобас М.Г. Кормові ресурси флори України. – К. : Наук. думка, 1996. – 224 с.
4. Непенин Ю.Н. Технологія целлюлози. Производство сульфатной целлюлозы. – М. : Гослесбумиздат, 1963. – Т. 2. – 824 с.
5. Примаков С.П., Антоненко Л.П., Барбаш В.А. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт і контрольних завдань з дисципліни «Технологія целюлози». – К. : ПП «ЕКМО», 2003. – 71 с.
6. Кэсеги Д., Морвай И. Исследование сорго сахарного для выработки целлюлозы // Бум. пром-сть. – 1995. – Т. 34, № 9. – С. 25–26.

Поступила в редакцию 15.01.08

Fibrous Semifinished Products Obtaining from Copro Sugar

**Barbash V.A.¹, Makarenko A.A.¹, Bondar R.V.²,
Bondar S.Ye.², Trembus I.V.¹**

¹ National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev

² Closed JSK «The Institute of Paper», Kiev

The possibility of obtaining unbleached and bleached pulp from sorghum saccharatum by different delignification methods (alkali, sulphate and neutral-sulphite on ammonium and sodium bases) for paper and paperboard production application is investigated. The impossibility of qualitative pulp from sorghum saccharatum obtaining without preliminary removing of parenchymas faction is established. The possibility of sorghum pulp bleaching without molecular chlorine and chlorine content reagent application is displayed.

Key words: sorghum sugar, delignification, pulp, bleaching.

Received January 15, 2008