

16. Мовчан Б.А., Тихоновский А.Л., Курапов Ю.А. Электронно-лучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов. — Киев : Наук. думка, 1972. — 240 с.
17. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Козлитин Д.А. и др. Электронно-лучевая плавка. — Киев : Наук. думка, 1997. — 265 с.

Поступила в редакцию 15.12.11

***Bondarenko B.I, Zhuk H.V., Kozhan O.P.,
Bohomolov V.O., Simeyko K.V.***

The Gas Institute of NASU, Kiev

The Prospects of Solar Silicon Manufacture Technology by Quartz Sand with Pyrocarbon Reduction

The problem of solar grade silicon obtaining by carbon direct reduction is considered. The brief analysis of existing methods for metallurgical and solar silicon manufacture is executed. The experiments of quartz sand covering by pyrocarbon and semi-product reduction in induction furnace are carried out. The reduction process thermodynamic aspects are investigated.

Key words: metallurgical silicon, reduction, impurities, pyrolytic carbon.

Received December 15, 2011

УДК 676.1.062+676.2+676.6

***Барбаш В.А., Трембус И.В.,
Оксентюк Н.Н., Примаков С.Ф.***

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

Альтернативное сырье для получения органосольвентных волокнистых полуфабрикатов

Рассмотрено применение стеблей конопли и сорго многолетнего в качестве альтернативного растительного сырья для получения органосольвентных волокнистых полуфабрикатов. Определен химический состав растений. Изучено влияние температуры и продолжительности щелочно-сульфитно-спиртовой делигнификации на показатели качества рассматриваемых волокнистых полуфабрикатов. Рассчитаны показатели избирательности извлечения лигнина из исследуемых растений. Физико-механические показатели полученных органосольвентных волокнистых полуфабрикатов свидетельствуют о возможности их использования для производства картонно-бумажной продукции.

Ключевые слова: органосольвентная делигнификация, конопля, сорго многолетнее, волокнистый полуфабрикат, избирательность извлечения лигнина.

Розглянуто використання стебел конопель та сорго багаторічного як альтернативної рослинної сировини для одержання органосольвентних волокнистих напівфабрикатів. Визначено хімічний склад рослин. Вивчено вплив температури та тривалості лужно-сульфитно-спиртової делігніфікації на показники якості волокнистих напівфабрикатів, що розглядаються. Розраховано показники вибіркової вилучення лігніну з досліджених рослин. Фізико-механічні показники одержаних органосольвентних волокнистих напівфабрикатів свідчать про можливість їх використання для виробництва картонно-паперової продукції.

Ключові слова: органосольвентна делігніфікація, коноплі, сорго багаторічне, волокнистий напівфабрикат, вибірковість вилучення лігніну.

Основным источником сырья для получения волокнистых полуфабрикатов (ВПФ) для производства бумаги и картона в мировой целлюлозно-бумажной промышленности является древесина хвойных и лиственных пород. Увеличение объемов потребления картонно-бумажной продукции требует поиска новых источников волокнистого сырья для бумажного производства. Для стран, которые не имеют больших запасов свободной древесины, в частности, для Украины таким альтернативным источником волокнистого сырья может быть недревесное растительное сырье, потенциальные ресурсы которого в мире составляют более 1 млрд т/год [1].

В Украине, стране с развитым сельским хозяйством, ежегодно выращивается большое количество зерновых и технических культур, которые можно использовать для получения ВПФ для производства картонно-бумажной продукции. На территории страны под посевы только технических культур занято 7,28 млн га сельскохозяйственных площадей, в том числе 0,7 млн га под посевы конопли [2, 3]. Перспективно также выращивание других сельскохозяйственных культур, в частности, сорго многолетнего, которое характеризуется большой урожайностью зеленой биомассы, которая в зависимости от условий выращивания составляет 65–75 т/га [2].

Наиболее распространенные в мировой практике сульфатная и сульфитная технологии получения целлюлозы пока остаются экологически вредными из-за выбросов меркаптанов и других соединений серы. Требования к газовым выбросам и стокам промышленных предприятий отрасли определяют необходимость применения экологически более безопасных способов делигнификации растительного сырья. К таким способам относятся органосольвентные варки, которые характеризуются большим избирательным действием на лигнин и меньшей энергоемкостью, что дает возможность получать волокнистые полуфабрикаты с большим выходом полисахаридов за счет сохранения гемицеллюлоз, возможностью регенерации химикатов, применения простых схем и меньшей экологической нагрузки на окружающую среду [4]. Среди органосольвентных способов делигнификации одной из наиболее эффективных считается щелочно-сульфитно-спиртовая варка растительного сырья [5].

Цель данной работы — изучение возможности получения волокнистых полуфабрикатов, пригодных для производства бумаги и картона, из стеблей конопли и сорго многолетнего щелочно-сульфитно-спиртовым способом делигнификации.

Конопля (*Cannabis*) принадлежит к техническим прядильным культурам и широко используется для изготовления канатов и шпагата, а отходы (костра) — в целлюлозно-бумажной промышленности или в качестве топлива [3]. В Украине коноплю выращивают в Днепропетровской, Черниговской и Полтавской обл. Стебли конопли у основания круглые, а выше второго междоузлия имеют рифленую форму, в средней части стебли округлые и бороздчатые. Высота стебля конопли достигает 3–5 м, толщина 3–5 см. Урожайность волокна 10–12 ц/га [3].

Сорго многолетнее, или трава Колумба (*Sorghum alatum Parodi*) — многолетнее растение, принадлежит к семейству злаковых, выращивается в Лесостепи и на Полесье. Стебель растения гладкий, при благоприятных условиях может достигать в высоту 2,5–3 м. Солома сорго многолетнего используется для производства плетеных изделий, веников, изгородей, кровли крыш, в качестве топлива [6].

В работе использовали стебли конопли из Черниговской обл. и стебли сорго многолетнего из Киевской обл. В лабораторных условиях воздушно-сухие стебли измельчались до размеров 20 ± 5 мм и хранились в эксикаторах для постоянства влажности и химического состава при последующих испытаниях.

В табл.1 представлен химический состав изучаемого недревесного растительного сырья в сравнении с наиболее распространенными в Украине представителями лиственных и хвойных пород древесины. Видно, что при приблизительно одинаковом количестве целлюлозы и меньшем содержании лигнина в исследуемых растениях по сравнению с древесиной содержание минеральных веществ (зольность) и растворимых в воде и NaOH компонентов (крахмала, пектинов, неорганических солей, циклических спиртов, красителей, таннидов, гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлозы) выше, чем в древесине хвойных и лиственных пород. Такой химический состав растительного сырья позволяет сделать вывод о том, что для органосольвентной делигнификации исследуемых растений потребуется меньший расход варочных реагентов и меньшая продолжительность температурной обработки по сравнению с варкой древесины для достижения одинаковой степени провара.

Для получения ВПФ из стеблей конопли и сорго многолетнего была проведена серия лабораторных варок щелочно-сульфитно-спиртовым способом в батарее стальных автоклавов объемом 400 мл, нагреваемых на глицериновой ба-

Таблица 1. Химический состав растительного сырья, %

Сырье	Целлюлоза	Растворимость		Лигнин	СЖВ	Пентозаны	Зольность
		в H ₂ O	в NaOH				
Конопля	46,2	6,9	25,0	17,0	1,2	20,2	2,6
Сорго многолетнее	44,3	11,2	29,2	17,6	1,5	18,4	3,3
Береза	41,0	3,5	11,2	21,0	1,3	28,0	0,5
Сосна	47,0	6,7	19,4	27,5	3,4	10,4	0,2

не по заданному температурному режиму. В качестве варочного раствора использовали раствор сульфита натрия с расходом 20 % и едкого натра с расходом 5 % от массы абсолютно сухого сырья (мас. а.с.с.) и с гидромодулем 5 : 1 при соотношении этилового спирта к воде (35 : 65) % (об.), расходе антрахинона 0,1 % (мас. а.с.с.). После окончания варки автоклавы охлаждались под проточной водой, а полученный ВПФ диффузионно промывали до достижения нейтральной среды в промывных водах, сушили до воздушно-сухого состояния, определяли выход и содержание остаточного лигнина согласно стандартным методикам [7].

Для определения физико-механических показателей полученные ВПФ из стеблей конопли и сорго многолетнего предварительно размалывали в центробежно-размалывающем аппарате до достижения степени помола 60 ± 2 ШР и на листоотливном аппарате ЛА-1 изготавливали лабораторные отливки массой (75 ± 1) г/м² в соответствии с принятыми методиками [7].

В [8] показано, что доминирующими технологическими факторами процесса органосольвентной делигнификации недревесного растительного сырья является температура и продолжительность варки. С целью исследования влияния температуры и продолжительности варки на показатели качества ВПФ из стеблей конопли и сорго многолетнего проведена серия лаборатор-

ных щелочно-сульфитно-спиртовых варок растительного сырья, результаты которых представлены в табл.2.

С увеличением температуры и продолжительности органосольвентной делигнификации стеблей конопли и сорго многолетнего выход ВПФ и содержание в них остаточного лигнина уменьшаются. Уменьшение этих показателей связано с интенсификацией процессов расщепления α - и β -эфирных алкиларильных связей макромолекул лигнина и переводом продуктов деструкции лигнина, экстрактивных и минеральных веществ растительного сырья в варочный раствор. Физико-механические показатели полученных органосольвентных ВПФ с увеличением температуры и продолжительности процесса делигнификации возрастают за счет удаления лигнина и улучшения возможности образования дополнительных водородных связей между полисахаридами (целлюлозой и гемицеллюлозами).

При увеличении температуры процесса делигнификации растительного сырья наблюдается уменьшение численных значений разрывной длины ВПФ, что объясняется следующими факторами. Как видно из данных табл.2, при одинаковых значениях остаточного содержания лигнина выход ВПФ ниже при более высоких температурах варки за счет меньшего содержания в них гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы со-

Таблица 2. Показатели качества органосольвентных ВПФ из растительного сырья

Температура варки, °С	Выход ВПФ, % (мас. а.с.с.)	Содержание лигнина, %	Разрывная длина, м	Сопротивление продавливанию, кПа	Сопротивление излому, ч.д.п.
Конопля					
150	67,7/65,2/64,1	15,7/12,3/10,1	7630/8960/9890	207/251/302	260/480/540
160	63,7/59,5/58,2	9,9/4,8/3,5	7600/7780/8960	246/284/312	370/510/590
170	56,9/55,0/54,6	5,9/3,2/1,9	4780/5300/6300	260/320/369	400/700/950
Сорго многолетнее					
150	63,7/62,1/59,6	8,7/7,7/4,8	8840/9870/10100	297/313/343	190/230/280
160	60,6/59,1/57,8	5,9/3,9/2,9	8740/9020/9600	338/380/392	250/430/440
170	57,5/55,1/54,7	4,6/3,1/2,3	6850/6890/7400	279/297/314	205/270/350

Примечание. Продолжительность варки 60/120/150 мин.

держат более короткие полисахаридные цепи, способные более легко по сравнению с целлюлозой, подвергаться деструкции и переходить в раствор. Уменьшение количества гемицеллюлоз в ВПФ приводит к уменьшению когезионной способности смежных поверхностей целлюлозных волокон, которая обуславливает разрывную длину лабораторных отливок полученных органосольвентных ВПФ.

Это подтверждают значения показателей степени удаления углеводов (СУУ), селективности (Сл) и степени делигнификации (СД), представленные в табл.3.

Расчет указанных показателей производился по следующим уравнениям [9]:

$$Сл = \frac{В}{100 - (А \cdot СД)/100} \cdot 100\%; \quad (1)$$

$$СУУ = 100 - \frac{В(100 - С)}{100 - А}, \%; \quad (2)$$

$$СД = 100 - \frac{В \cdot С}{А}, \%. \quad (3)$$

где А — начальное содержание лигнина в растительном сырье, %; В — выход растительного остатка, %; С — содержание остаточного лигнина в волокнистом полуфабрикате, %.

Представленные в табл.3 данные подтверждают, что увеличение температуры варки приводит к увеличению степени удаления углеводов и уменьшению численных значений показателя селективности. Снижение показателя селективности с увеличением времени и температуры варки связано с преобладающим уменьшением выхода ВПФ по сравнению с растворением лигнина за счет удаления гемицеллюлоз, что подтверждается увеличением показателя СУУ в изученных температурно-временных интервалах. Общей закономерностью представленных в табл.3 данных является то, что с увеличением

температуры и продолжительности варки такие показатели избирательности извлечения лигнина, как степень удаления углеводов и степень делигнификации, возрастают, показатель селективности уменьшается. Несколько более высокими показателями избирательности извлечения лигнина характеризуется щелочно-сульфитно-спиртовой способ делигнификации сорго многолетнего по сравнению с коноплей.

Об относительной эффективности получения ВПФ щелочно-сульфитно-спиртовым способом из данных растений, а также других представителей недревесного растительного сырья можно сделать заключение из анализа диаграммы зависимости выхода полученных волокнистых полуфабрикатов от содержания в них остаточного лигнина, представленной на рисунке.

Предложенная диаграмма отличается от известных диаграмм Гирца, Росса и Шмидта [10] методологией ее построения. На оси ординат откладывается выход полученных ВПФ от 40 % (для наглядности на несколько процентов ниже содержания целлюлозы в растительном сырье) до 100 %. По оси ординат также откладывается точка, которая соответствует содержанию в растительном сырье холоцеллюлозы (сумма целлюлозы, пентозанов и гексозанов). В данном случае взята точка, отвечающая среднему значению содержания холоцеллюлозы в исследуемых представителях недревесного растительного сырья (72,4 %). По оси абсцисс слева направо откладывается содержание лигнина в ВПФ от нуля до максимального значения содержания лигнина в растительном сырье (в процентах). Пересечение горизонтальной линии 100 % выхода волокнистого полуфабриката и вертикальной линии содержания лигнина в растительном сырье дает точку, которая отвечает начальному содержанию всех компонентов растительного сырья (целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, смол, жиров, восков, минеральных и экстрактивных веществ). Линия, соединяющая

Таблица 3. Показатели избирательности извлечения лигнина щелочно-сульфитно-спиртовым способом делигнификации из растительного сырья

Температура варки, °С	Сл, %	СУУ, %	СД, %
Конопля			
150	72,7 / 72,3 / 71,6	29,5 / 30,5 / 31,4	37,4 / 60,4 / 61,9
160	71,3 / 70,5 / 70,4	30,2 / 30,5 / 30,7	62,7 / 83,0 / 87,6
170	65,8 / 64,9 / 64,8	35,4 / 35,6 / 35,8	80,2 / 89,6 / 93,8
Сорго многолетнее			
150	74,8 / 70,3 / 70,1	26,9 / 30,8 / 31,3	68,0 / 73,7 / 84,0
160	70,8 / 70,1 / 70,0	30,3 / 30,4 / 30,8	81,0 / 87,1 / 90,4
170	65,7 / 65,6 / 65,5	34,9 / 34,9 / 35,5	85,7 / 90,4 / 92,9

Примечание. Продолжительность варки 60 / 120 / 180 мин.

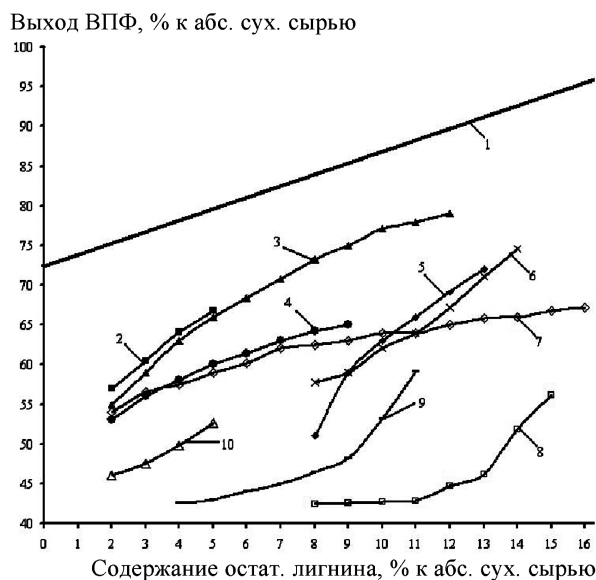


Диаграмма зависимости выхода недревесных ВПФ, полученных щелочно-сульфитно-спиртовым способом делигнификации, от содержания остаточного лигнина: 1 — линия «идеальной делигнификации»; 2 — пшеничная солома [5]; 3 — кукуруза [11]; 4 — сорго многолетнее; 5 — мальва мелиока [11]; 6 — сида многолетняя [11]; 7 — конопля; 8 — щавнат [11]; 9 — соя [12]; 10 — амарант [11].

эту точку с содержанием холоцеллюлозы в растительном сырье, может рассматриваться как линия «идеальной делигнификации». Она характеризует максимальное содержание полисахаридов растительного сырья для определенного содержания остаточного лигнина в ВПФ. Поэтому, чем ближе линия конкретного процесса делигнификации к линии «идеальной делигнификации» в исследуемом интервале значений остаточного лигнина, тем больше выход полисахаридов в полученном волокнистом полуфабрикате за счет сохранения углеводов (целлюлозы и гемицеллюлоз).

Из представленной диаграммы можно сделать вывод о том, что по степени приближения к линии «идеальной делигнификации» щелочно-сульфитно-спиртовым способом варки стебли конопля и сорго многолетнего располагаются в середине ряда следующих представителей недревесного растительного сырья: щавнат — соя — амарант — конопля — сида многолетняя — мальва мелиока — сорго многолетнее — стебли кукурузы — пшеничная солома.

Выводы

Показана возможность эффективной переработки стеблей конопля и сорго многолетнего щелочно-сульфитно-спиртовым способом делигнификации на волокнистые полуфабрикаты, которые по своим физико-механическим показате-

лям могут быть использованы для производства массовых видов картонно-бумажной продукции.

Определены показатели избирательности извлечения лигнина для щелочно-сульфитно-спиртового способа варки недревесного растительного сырья. Установлено, что органосольвентный процесс варки стеблей конопля и сорго многолетнего характеризуется высокой избирательностью извлечения лигнина.

Предложенная диаграмма оценки эффективности процесса делигнификации растительного сырья подтверждает более высокие показатели избирательности извлечения лигнина из сорго многолетнего по сравнению с коноплей. По степени приближения к линии «идеальной делигнификации» щелочно-сульфитно-спиртовым способом варки исследуемое растительное сырье распределяется в следующий ряд: щавнат — соя — амарант — конопля — сида многолетняя — мальва мелиока — сорго многолетнее — стебли кукурузы — пшеничная солома.

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства / Состав. В.Г.Харазов и др. — СПб.: Политехника, 2003. — (Сырье и производство полуфабрикатов). Ч. 2: Производство полуфабрикатов. — 2003. — 633 с.
2. Экономические известия. Агрорынок. — <http://www.economica.com.ua//agro>.
3. Аграрний сектор України. Коноплі. Морфологічні та екологічні особливості та технологія вирощування конопель. — <http://arpoua.net/plant/catalog>.
4. Примаков С.П., Барбаш В.А., Черьопкіна Р.І. Виробництво сульфитної і органосольвентної целюлози. — Київ: ЕКМО, 2009. — 280 с.
5. Барбаш В.А., Трембус И.В., Шевченко В.М. Органосольвентные методы получения волокнистых полуфабрикатов из пшеничной соломы // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2009. — № 1. — С. 37–41.
6. Шорин П.М., Малиновский Б.Н., Мирошниченко В.Ф. Сорго — ценная кормовая культура. — М., 1973. — 220 с.
7. Примаков С.Ф., Антоненко Л.П., Барбаш В.А. Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Технология целлюлозы». — Киев: НТУУ «КПІ», 1991. — 68 с.
8. Барбаш В.А., Трембус И.В. Сольволизні варіння целюлози із пшеничної соломи // Наук. вісті Нац. техн. ун-т Укр. «КПІ». — 2002. — № 1. — С. 119–125.
9. Симхович Б.С., Зильбергейт М. А., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты // Химия древесины. — 1986. — № 3. — С. 34–38.
10. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. — М.: Лесн. пром-сть, 1976. — Т. 1. — 624 с.

11. Барбаш В.А., Трембус И.В., Алексеева М.С. Отримання волокнистих напівфабрикатів із нових рослин // Вісн. Нац. техн. ун-т Укр. «КПІ». Хім. інженерія, екологія та ресурсозбереження. — 2010. — № 1. — С. 79–83.
12. Барбаш В.А., Трембус И.В. Волокнистые полуфабрикаты из стеблей сои в производстве бумаги и картона // Упаковка. — 2010. — № 1. — С. 22–24.

Поступила в редакцию 11.01.12

**Barbash V.A., Trembus I.W.,
Oksentyuk N.N., Primakov S.F.**

National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev

The Prospects of Solar Silicon Manufacture Technology by Quartz Sand with Pyrocarbon Reduction

The application of hemp stalks and multiyear sorghum as alternative raw materials for organosolvent pulp obtaining is investigated. The chemical composition of plants is determined. The influence of temperature and duration of alkali-sulphite-alcohol delignification on pulp obtained from the stems of hemp and multiyear sorghum quality indexes is researched. The indexes of lignin extraction selectivity from the researched plants are calculated. Physical and chemical indexes of obtained organosolvent fibrous pulp testify the possibility of their application in pulp and paper products manufacture.

Key words: organosolvent delignification, hemp, multiyear sorghum, fibrous pulp, lignin extraction selectivity.

Received January 11, 2012

УДК 579.26:620.193.925

**Бондарь Е.С.¹, Сизая О.И.², Ходаченко А.Н.¹,
Демченко Н.Р.¹, Савченко О.Н.²**

¹ Черниговский национальный педагогический университет

² Черниговский государственный технологический университет

Ингибирование биокоррозии стали композициями на основе растительного сырья

В рядах производных триазолоазепинилацетонитрила, тиатриазин диоксида и бромидов имидазоазепиния выявлены ингибиторы биокоррозии малоуглеродистой стали с биоцидным действием. Максимальный защитный эффект (94,7 %) в нейтральной среде с высокой концентрацией коррозионно-опасных микроорганизмов проявляет бромид имидазоазепиния, для которого установлено биоцидное действие на сульфатовосстанавливающие, железовосстанавливающие и денитрифицирующие бактерии. Его использование для модификации ингибитора МГ-ЧДТУ на основе поверхностно-активных веществ растительного происхождения позволило получить эффективную (97,9 %) синергетическую композицию для защиты малоуглеродистой стали от коррозии в водно-солевой среде с бактериальной сульфатредукцией.

Ключевые слова: малоуглеродистая сталь, биокоррозия, ингибитор.