

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ГАЛИШ ВІТА ВАСИЛІВНА

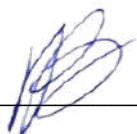
УДК 628.16+676.088+676.038.2

ДИСЕРТАЦІЯ
КОМПЛЕКСНІ РЕСУРСОЕФЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ВОД
ПАПЕРОВИХ ВИРОБНИЦТВ

05.17.21 – Технологія водоочищення

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



В.В. Галиш

Науковий консультант:

Радовенчик Вячеслав Михайлович
доктор технічних наук, професор

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Галиш В.В. КОМПЛЕКСНІ РЕСУРСОЕФЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ВОД ПАПЕРОВИХ ВИРОБНИЦТВ. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – Технологія водоочищення. – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2023.

Зміст анотації

Дисертаційна робота присвячена створенню комплексних ресурсоефективних технологій очищення вод підприємств, які виробляють картонно-паперову продукцію та широко використовують вторинну сировину – макулатуру, шляхом розробки технологічних рішень зі збільшення ефективності очищення підсіткових вод в локальних умовах, зменшення об'ємів утворення забруднених стічних вод, їх ефективного освітлення та повторного використання в технологічних процесах, а також часткової заміни вторинного волокна на первинне з вітчизняної сировини, що також має позитивний вплив на інтенсифікацію очищення забруднених підсіткових вод.

У першому розділі розглянуто сучасний стан проблеми утворення та очищення стічних вод паперових виробництв. Описано способи забезпечення ефективного очищення підсіткових вод з використанням механічних, фізико-хімічних та біологічних способів, економії водних ресурсів у виробництві паперу та картону з макулатури. Детальну увагу приділено способам підвищення ефективності утримання волокна на сітці під час формування паперу, серед яких використання допоміжних хімічних речовин, таких як зміцнюючі добавки, флокулянти та коагулянти, заміна вторинного волокна первинним целюлозним з дешевої недеревної сировини. Іншим напрямком, який забезпечує зменшення водокористування, є ефективне локальне очищення підсіткових вод з повторним їх

використанням в технологічних процесах. Актуальним є також розробка ефективних способів утилізації побічних продуктів процесів очищення стічних вод, виробництва картонно-паперової продукції та целюлозного волокна. Незважаючи на великий обсяг виконаних раніше досліджень, залишаються невирішеними питання, зокрема вибору хімічних речовин для використання у виробництві макулатурного паперу для зменшення втрат волокна, зменшення забрудненості підсіткових вод, збільшення частки використання скопу, що містить велику кількість дрібних волокон, у композиції паперу без втрат його показників міцності та зменшення витрат підготовленої води шляхом заміни на очищену підсіткову. Мало уваги приділено комплексному використанню вітчизняної недеревної рослинної сировини для одержання первинного целюлозного волокна, придатного для заміни неліквідного макулатурного. Важливим та невирішеним є питання використання неволокнистих рослинних відходів у вирішенні проблеми забруднення навколишнього середовища токсичним синтетичними барвниками, які також містяться у стічних водах паперових та картонних виробництв.

Другий розділ містить відомості про об'єкти дослідження, матеріали та речовини, що використовувалися в дисертаційних дослідженнях для очищення підсіткових вод від виробництва паперу та картону, одержання зразків паперу та картону, первинного волокна, біосорбентів з неволокнистої рослинної сировини, лігніну з відпрацьованого делігніфікуючого розчину, його карбонізації, утилізації побічних продуктів водоочищення в складі епоксикомпозитів та будівельних сумішей. Наведено методики дослідження структурних та сорбційних властивостей вихідних матеріалів, цільових та побічних продуктів, а також методики очищення підсіткових вод з використанням флокулянтів та коагулянтів. Представлено методи статистичної та математичної обробки експериментальних даних, оптимізації технологічних процесів.

У третьому розділі детально досліджено умови використання флокулянтів різної природи для коагуляції дрібного волокна у виготовленні картону тарного з вторинного волокна в композиції зі скопом паперових виробництв за його витрати від 15 до 50 %. Збільшення частки скопу в композиції картону призводить до

зниження показників міцності, що є очікуваним з огляду на фракційний склад скопу. За збільшення вимоїв коротких волокон, каламутність підсіткових вод збільшується. Результат використання промислових флокулянтів в обробці макулатурної маси свідчить про їхній неоднозначний вплив, оскільки спостерігається позитивний ефект на якість очищення підсіткових вод, проте відбувається погіршення показників міцності картону. Максимально ефективними виявилися катіонні флокулянти за дози 0,15 % та за вмісту скопу у композиції картону на рівні 15 %. Використання аніонних флокулянтів виявилось малоефективним, що, очевидно, пов'язано з електрокінетичними властивостями флокулянта та волокнистих частинок макулатурної маси, які у водному середовищі набувають негативного заряду, що є причиною виникнення електростатичного відштовхування.

Дослідження показують, що за умов використання скопу вторинні волокна та крохмаль не повністю утримуються на сітці. Вміст вуглеводів в підсіткових водах зменшується при переході від нативного до модифікованого крохмалю. У випадку збільшення витрати модифікованих катіонованих крохмалів відбувається зниження каламутності підсіткових вод. В усіх випадках за використання крохмалів зафіксовано зменшення часу зневоднення макулатурної маси на сітці під час формування полотна. За використання катіонних крохмалів з витратою 1,0-1,3 % було одержано зразки картону макулатурного з необхідними показниками міцності.

Результати дослідження використання у композиції картону макулатурного 20 % скопу, а також крохмалів у поєднанні з флокулянтами свідчать про ефективність такого поєднання компонентів, що сприяє зменшенню каламутності підсіткових вод. Позитивний вплив флокулянту зафіксовано лише за використання нативного крохмалю. Застосування катіонних флокулянтів у композиції з модифікованими крохмалю є недоцільним, оскільки суттєвого поліпшення процесу з точки зору технічної організації чи ресурсоефективності, чи навіть покращення показників якості кінцевої продукції не відбувається.

У результаті модифікування нативного кукурудзяного крохмалю гексаметилентетраміном, гексаметилолмеламіном та епоксипропілтриетаноламонійхлоридом одержано катіонові крохмалі з різним вмістом нітрогену. В усіх випадках використання одержаних модифікованих крохмалів встановлений їхній позитивний вплив на показники каламутності підсіткових вод та якості макулатурного картону. Збільшення витрат крохмалів призводить до збільшення значення показників абсолютного опору продавлюванню та зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі. Аналогічний позитивний вплив на показники міцності має і збільшення вмісту нітрогену в отриманих катіонних крохмалях.

Зразки картону, одержані за використання обробленого гексаметилентетраміном крохмалю, за значеннями абсолютного опору продавлюванню відповідають зразкам з нативним кукурудзяним крохмалем. Картон з модифікованим гексаметилолмеламіном крохмалем практично за всіма вимірними фізико-механічними показниками не поступається зразкам з катіонним крохмалем Катіонаміл. За використання крохмалів, модифікованих гексаметилентетраміном, їхній вплив на абсолютний опір продавлюванню може бути співставленим зі значеннями, одержаними за використанні сильнокатіонного крохмалю Церезану. Найкращі результати отримані тільки за використання крохмалю, модифікованого епоксипропілтриетаноламонійхлоридом, застосування якого з витратою 1 % дозволяє значно знизити каламутність підсіткових вод до 26 мг/дм³. За збільшенням ефективності в підвищенні показників міцності та якості підсіткових вод синтезовані катіоновані крохмалі розташовуються в наступній послідовності: крохмаль модифікований гексаметилентетраміном – крохмаль модифікований гексаметилолмеламіном – крохмаль модифікований епоксипропілтриетаноламонійхлоридом.

Результати дослідження процесів освітлення підсіткових вод від виробництва картону з макулатури показали, що найкращими коагулянтами є 1/3 та 5/6 гідроксохлориди алюмінію. Чим більше концентрація завислих речовин у суспензії, тим більшу коагулюючу дію проявляє коагулянт. Під час оброблення

води з вмістом завислих речовин 1520 мг/дм^3 максимальна ефективність освітлення сягала лише 92,5 %, в той час як для концентрації 3200 мг/дм^3 – 98 % за умов однакової витрати коагулянтів. Однак, навіть за цих значень ступеня освітлення, концентрації залишкових завислих речовин сягають 114 та 64 мг/дм^3 , відповідно.

В окремих партіях освітленої води залишковий вміст завислих речовин сягає $200\text{-}400 \text{ мг/дм}^3$, основна частина яких припадає на зміцнюючі добавки та наповнювачі. Результати дослідження свідчать про те, що мінеральні наповнювачі погано видаляються з суспензії як механічними, так і фізико-хімічними методами.

Результати дослідження ефективності освітлення промислової підсіткової води свідчать про доцільність проведення попереднього відділення волокнистої фракції з суспензії з наступним видаленням дрібнодисперсних речовин шляхом коагулювання та з наступним фільтруванням. У всіх випадках гідроксохлориди алюмінію значно ефективніше забезпечують видалення завислих речовин. Причому, шляхом двостадійного відстоювання дозу коагулянтів можна знизити з $70\text{-}100 \text{ мг/дм}^3$ за Al_2O_3 до 30 мг/дм^3 . Однак у тих випадках, коли у воді є каолін, ефективно освітлювати воду навіть із застосуванням коагулянтів досить складно. Завдання вирішується застосуванні додаткової стадії оброблення - фільтруванні води.

Більшість промислових флокулянтів виявилися малоефективними під час освітлення виробничої стічної води через високу залишкову каламутність, яка обумовлена присутністю мінеральних наповнювачів. Флотацією відстоюної води з наступним фільтруванням досягнуто суттєве зниження каламутності підсіткових вод. За додаткового використання допоміжних хімічних речовин, ефективність процесу флотації вдалося підвищити. Наступним фільтруванням можна досягти глибокого освітлення води.

В четвертому розділі виконано оцінку ефективності очищення підсіткових вод від виробництва картону з первинного целюлозного волокна та встановлено придатність використання волокнистих відходів сільського господарства у вигляді соломи та стебел, а також стебел швидкоростучих технічних рослин для одержання первинного целюлозного волокна, використання якого в композиції паперу та

картону дозволить частково або повністю замінити вторинне волокно. Представлені результати розрахунків свідчать про те, що зі збільшенням тривалості варіння ступінь делігніфікації збільшується, але разом з тим, в деякій мірі збільшується і ступінь видалення вуглеводної складової. Збільшення тривалості обробки призводить до зменшення показника селективності. Всі досліджені зразки целюлози характеризуються однаковою тенденцією у зміні оптимальності видалення лігніну та полісахаридів зі збільшенням тривалості обробки і всі одержані залежності проходять через певні максимуми, які відповідають оптимальній тривалості надоцтової делігніфікації.

Визначені оптимальні параметри надоцтової делігніфікації, які дозволяють одержати волокнисті напівфабрикати з високими фізико-механічними показниками за прийнятних виходів та вмісту залишкового лігніну. Одержані результати показали, що оптимальними параметрами некаталітичного варіння є концентрація надоцтової кислоти 10,5 % і тривалість 2,0 год. Встановлено, що використання каталізатору дозволяє зменшити концентрацію надоцтової кислоти в реакційній суміші. У випадку використання як каталізатору вольфрамату натрію оптимальна концентрація надоцтової кислоти складає 8,3 %, молібдату натрію – 8,5 %, а змішаного каталізатору – 8,0 %.

Виробництво картону тарного зі 100 % целюлози з недеревної рослинної сировини дозволяє одержати кінцевий продукт з високими показниками міцності, що не поступається вимогам діючих технічних вимог. Результати дослідження якості підсіткових вод показали, що використання в композиції тарного картону первинних волокон з недеревної рослинної сировини сприяє зменшенню їхньої забрудненості. Причому збільшення витрат первинного волокна призводить до зменшення каламутності підсіткових вод. Така стічна вода може бути легко освітлена шляхом відстоювання та фільтрування, після чого повернута в технологічний процес для заміни води на спорсках паперо- чи картоноробних машин.

П'ятий розділ присвячено розробці способів модифікування неволокнистої рослинної сировини для одержання ефективних біосорбентів – поглиначів

синтетичних барвників з підсіткових вод паперових виробництв. Встановлено вплив модифікуючих речовин органічної та неорганічної природи на склад, структуру та сорбційну здатність одержаних продуктів щодо органічних барвників. Визначено закономірності поглинання барвників на лігноцелюлозних та целюлозних сорбентах, досліджено залежності фіксації фарбуючих йонів синтетичних барвників на поверхні біосорбентів в залежності від тривалості процесу. Наведено ізотерми сорбції. Для досліджених зразків одержаних сорбентів процес поглинання органічних синтетичних токсикантів добре описується рівнянням ізотерми Ленгмюра та кінетичним рівнянням псевдо-другого порядку.

Шостий розділ присвячено розробці способів утилізації побічних продуктів водоочищення, одержання целюлозного волокна. Досліджено структуру лігніну та його хімічний склад. Показано, що надоцтовий лігнін характеризується наявністю великої кількості оксигеновмісних функціональних груп, які визначають його сорбційну здатність. Карбонізація лігніну дозволяє підвищити його сорбційні властивості, завдяки утворенню матеріалу з високорозвиненою поруватою поверхнею. Одержаний сорбент на основі надоцтового лігніну характеризується високою сорбційною здатністю, щодо катіонних барвників, які широко використовуються у виробництві паперу та картону. За сорбційною ємністю лігнін майже не поступається, а в деяких випадках перевищує відомі аналоги.

Показано, що відпрацьовані матеріали можуть бути ефективно утилізовані як компоненти органічних та неорганічних композитів. Основним ефектом використання відходів целюлозно-паперової промисловості як добавок до будівельних сумішей є прискорення тужавлення, а також твердіння цементних сумішей. Оптимальним є використання волокнистих добавок у кількості, що не перевищує 1 % від маси цементу. Введення скопу паперових виробництв в композицію епоксикомпозиту у кількості 20 % дозволяє підвищити його стійкість до дії агресивних середовищ, таких як органічні розчинники, пероксид водню, нітратна кислота та морська вода.

У сьомому розділі представлено схеми технологічних процесів очищення підсіткових вод і наведено їхнє техніко-економічне обґрунтування, яке також

підтвердило доцільність повторного використання очищеної підсіткової води як оборотної в технологічних процесах виробництва картонно-паперової продукції. Техніко-економічне обґрунтування свідчить також про доцільність використання допоміжних хімічних речовин та організації процесу локального очищення підсіткових вод для забезпечення економії водних ресурсів в технологічному процесі виробництва картонно-паперової продукції з макулатури. Ефективним з точки зору техніко-економічної оцінки є використання у приготуванні композиції паперової маси 20 % скопу у поєднанні з крохмалем модифікованим епоксипропілтриетаноламонійхлоридом. Такий підхід дозволяє забезпечити відчутну економію у водокористуванні та економію на подальше поводження зі скопом

Повторне застосування очищених вод дозволяє забезпечити раціональне їхнє використання, сприяє зменшенню витрат підготовленої води в технологічних процесах. Застосування первинного целюлозного волокна з недеревної рослинної сировини дозволяє відчутно знизити витрати на сировинні ресурси.

Ключові слова: підсіткові води, процеси водоочищення, очищення стічних вод, обробка рідин, каламутність, макулатура, волокно, промисловий скоп, органічні домішки, крохмаль, флокулянт, коагулянт, целюлоза, модифікування поверхні, лігнін, делігніфікація, біосорбент, дисоціація, композит, переробка відходів, математична модель, фільтрат

ABSTRACT

Halysh V.V. COMPLEX RESOURCE-EFFICIENT TECHNOLOGIES FOR WATER TREATMENT FROM PAPER PRODUCTION. - Qualifying scientific work, manuscript.

Dissertation for obtaining a scientific degree of Doctor of Technical Sciences (Doctor of Sciences) on a specialty 05.17.21 - Technology of water purification, - National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute named after Igor Sikorsky", Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the creation of complex recourse-saving technologies for water purification at enterprises that produce cardboard and paper products and widely use secondary raw materials - waste paper, by developing technological solutions on increasing the efficiency of cleaning sub-grid waters in local conditions, reducing the volume of polluted wastewater, its effective clarification and reuse in technological processes, as well as the partial replacement of secondary fiber with primary from domestic raw materials, which also has a positive effect on the intensification of the treatment of polluted sub-grid waters.

The first chapter describes the current state of the problem of the generation and treatment of wastewater from paper industries. Methods for ensuring the effective treatment of grid waters with the application of mechanical, physical and chemical and biological methods, saving water resources in the production of paper and cardboard from secondary raw materials are described. Detailed attention is paid to methods of increasing the efficiency of fiber retention on the forming grid during papermaking, including the use of additional chemicals such as strengthening additives, flocculants and coagulants, replacement of secondary fiber with primary cellulose from cheap non-wood raw materials, using simple and effective delignification methods to ensure water savings in technological processes. Another direction that ensures environmental safety and reducing water resource use is effective local treatment of recycled water with its reuse

in technological processes to replace fresh water. The development of effective methods of disposal of by-products from wastewater treatment process, from the production of cardboard and paper products and cellulose fiber as well as is also relevant. Despite the large volume of previously conducted research, issues remain unsolved, in particular: the selection of chemicals for use in the production of waste paper to reduce fiber loss, reducing the pollution of sub-grid waters, increasing the application of the part of sludge containing a large number of fine fibers in the composition of paper without loss its strength indicators and reduction of consumption of fresh water by replacing it with clarified circulating water. Little attention has been paid to the comprehensive use of domestic non-wood plant raw materials for obtaining primary cellulose fiber suitable for replacing unsuitable waste paper. An important and unresolved issue is the use of non-fibrous plant waste in solving the problem of environmental pollution with toxic synthetic dyes, which are also contained in wastewater from paper and cardboard industries.

The second chapter contains information about the objects of research, materials and substances used in the dissertation research for the treatment of wastewater from the production of paper and cardboard, to obtain samples of paper and cardboard, primary fiber, cationization of starch, obtaining flocculants, lignin from the spent delignifying solution, its carbonization, utilization of by-products in the composition of epoxy composites and building mixtures. Methods of researching the properties of starting materials, target and by-products as well as techniques for clarifying sub-grid waters using flocculants and coagulants are given. Methods of statistical and mathematical processing of experimental data, optimization of technological processes are presented.

In the third chapter, the conditions of using flocculants in the production of cardboard from secondary fiber in a composition with a sludge from paper production with the consumption from 15 to 50 % are investigated. An increase in the proportion of sludge in the composition of cardboard leads to a decrease in strength indicators, which is expected regarding the fractional composition of sludge. With an increase in the washout of short fibers, the turbidity of the sub-grid waters increases. The result of the use of industrial flocculants in the preparation of paper pulp indicates their ambiguous effect, since a positive effect on the quality of sub-grid waters is observed, but the strength

of the cardboard deteriorates. The cationic flocculants were the most effective at a dose of 0.15 % and with a sludge content of 15 %. The use of anionic flocculants turned out to be ineffective, which is obviously related to the electrokinetic properties of the flocculant and particles of waste paper mass, which acquire a negative charge in the aqueous environment, which is the cause of electrostatic repulsion.

Research shows that the secondary fibers and starches are not completely retained on the grid when using a sludge. Carbohydrate content in sub-grid waters decreases during the transition from native to modified starch. In the case of an increase in the consumption of modified cationic starches, the turbidity of sub-grid water decreases. In all cases of the use of starches, a decrease in the time of dehydration of waste paper mass on the grid during paper formation was recorded. With the use of cationic starches with a consumption of 1.0-1.3 %, waste paperboard samples with the required strength indicators were obtained.

The results of the study of the use of 20 % of sludge in the composition of cardboard, as well as starches in combination with flocculants, showed their effectiveness of such combination of components that promote the reducing of turbidity of sub-grid waters. The positive effect of the flocculant was recorded only when native starch was used. It is impractical to use cationic flocculants in a composition with modified starches, since there is no significant improvement of the process from the point of view of technical organization or resource efficiency, or improvement of the quality indicators of the final products.

As a result of modification of native corn starch with hexamethylenetetramine, hexamethylmelamine and epoxypropyltriethanolammonium chloride, cationic starches with different nitrogen content were obtained. In all cases, their positive influence on indicators of turbidity of sub-grid waters and quality of waste cardboard was established. An increase in the consumption of starches leads to an increase in the values of absolute resistance to compression and compressive strength over a short distance in the transverse direction. An increase in the nitrogen content in the obtained cationic starches has a similar positive effect on strength indicators.

Samples of cardboard obtained with the application of starch treated with hexamethylenetetramine corresponds to native corn starch in terms of absolute resistance to compression. Cardboard with starch modified with hexamethylolmelamine is not inferior to cationic starch Kationamyl in almost all measured physical and mechanical parameters. When using starches modified with hexamethylenetetramine, their effect on the absolute resistance to compression can be compared with the values obtained when using the highly cationic Cerezanstarch. The best results are obtained only when using starch modified with epoxypropylenetriethanolammonium chloride, the use of which with a consumption of 1 % allows to significantly reduce the turbidity of sub-grid waters to 26 mg/dm^3 . Synthesized cationic starches are arranged in the following sequence according to increasing efficiency in increasing strength indicators: starch modified with hexamethylenetetramine – starch modified with hexamethylolmelamine – starch modified with epoxypropyltriethanolammonium chloride.

The results of research of the processes of clarification of sub-grid waters from the production of paperboard from waste paper showed that the best coagulants are 1/3 and 5/6 hydroxochlorides of aluminum. The greater the concentration of suspended substances in the suspension, the greater the coagulant effect. When treating water with a suspended substances content of 1520 mg/dm^3 , the maximum efficiency of purification reached only 92.5 %, while for a concentration of 3200 mg/dm^3 it was 98 % for the same dose of coagulants. However, even with these values of the degree of purification, the concentrations of residual suspended substances reach 114 and 64 mg/dm^3 , respectively.

In individual batches of clarified water, the residual content of suspended solids reaches $200\text{-}400 \text{ mg/dm}^3$, the main part of which is attributed to strengthening additives and fillers. The results of the study indicate that mineral fillers are poorly removed from the suspension by both mechanical and physicochemical methods.

The results of the study of the efficiency of clarification of industrial sub-grid water indicate the expediency of the preliminary separation of the fibrous fraction from the suspension followed by the removal of fine particles by coagulation and with the following filtration. In all cases, hydroxochlorides are much more effective in removing suspended solids. Moreover, by two-stage settling, the dose of coagulants can be reduced

from 70-100 mg/dm³ according to Al₂O₃ to 30 mg/dm³. However, in cases kaolin presence in the water, it is quite difficult to effectively clarify the water even with the use of coagulants. The task is solved when filtering water.

Most of the industrial flocculants turned out to be ineffective in clarifying industrial circulating water due to high residual turbidity, which is caused by the presence of mineral fillers. The flotation of settled water with subsequent filtering has achieved a significant reduction in the turbidity of sub-grid waters. With the additional use of chemicals, it was possible to increase the efficiency of the flotation process. The following filtering can achieve a deep clarification of the water.

In the fourth chapter, an evaluation of the effectiveness of cleaning sub-grid water from the production of cardboard from primary cellulose fiber was performed and the suitability of using fibrous agricultural waste in the form of straw and stalks, as well as stalks of fast-growing technical plants for obtaining primary cellulose fiber, the use of which in the composition of paper and cardboard will allow to partially or completely replace secondary fiber and thereby increase the efficiency of fiber retention on grid during the formation of the paper, reducing its washout and contamination of sub-grid waters, was established. The presented results of the calculations indicate that the degree of delignification increases as the duration of cooking increases, but at the same time, the degree of removal of the carbohydrate components also increases to some extent. An increase in the duration of processing leads to a decrease in the selectivity index. All investigated cellulose samples are characterized by the same tendency in changing the optimality of lignin and polysaccharide removal with increasing duration of processing, and all obtained dependencies pass through certain maxima that correspond to the optimal duration of peracetic delignification.

The optimal parameters of peracetic delignification have been determined, which allow obtaining fibrous semi-finished products with high physical and mechanical parameters with acceptable yields and residual lignin content. The obtained results showed that the optimal parameters of non-catalytic cooking are a peracetic acid concentration of 10.5 % and a duration of 2.0 hours. It was established that the use of a catalyst allows reducing the concentration of peracetic acid in the reaction mixture, in the

case of application of sodium tungstate as a catalyst, the optimal concentration of peracetic acid is 8.3 %, sodium molybdate is 8.5 %, and the mixed catalyst is 8.0 %.

The production of packaging cardboard from 100 % cellulose from non-woods allows to obtain a final product with high strength indicators, which does not yield to the requirements of the current technical requirements. The results of the study of the quality of sub-grid waters showed that the use of such primary fibers in the composition of packaging cardboard helps to reduce their pollution. Moreover, an increase in the consumption of primary fiber leads to a decrease in the turbidity of sub-grid water. Such wastewater can be easily clarified by settling and filtering, after which it is returned to the process to replace fresh water on the spurs of paper or cardboard machines.

The fifth chapter is devoted to the development of methods of modification of non-fibrous plant materials for the obtaining of effective biosorbents – sorbents of synthetic dyes from sub-grid water from paper mills. The effect of modifying substances of organic and inorganic nature on the composition, structure and sorption properties of obtained products towards organic dyes was established. The regularity of dyes adsorption onto the lignocellulosic and cellulosic sorbents was determined, the dependence of dye fixation onto the surface of biosorbents on the time of the process was investigated. The isotherms were described. For the studied samples of obtained sorbents the process of organic dyes adsorption good described with Langmuir isotherm and with the equation of pseudo-second order.

The sixth chapter is devoted to the development of methods of disposal of by-products of water purification, production of cellulose fiber. The structure of lignin and its chemical composition were studied. It is shown that peracetic lignin is characterized by the presence of a large number of oxygen-containing functional groups, which determine its sorption capacity. Carbonization of lignin made it possible to increase its sorption properties, due to the formation of a material with a highly developed surface. The obtained sorbent based on lignin is characterized by a high sorption capacity for cationic dyes, which is almost not inferior, and in some cases, exceeds known analogues.

It is shown that waste materials can be effectively utilized as components of organic and inorganic composites. The main effect of using sludge waste as additives to

construction mixtures is the acceleration of hardening and hardening of cement mixtures. It is optimal to use an additive in an amount not exceeding 1 %. The introduction of 20 % sludge into the composition of the epoxy composite allows to increase its resistance to the action of aggressive environments, such as organic solvents, hydrogen peroxide, nitric acid and sea water.

The seventh chapter presents schemes of technological processes of cleaning sub-grid water and their technical and economic justification is given, which also confirmed the feasibility of re-using purified sub-grid water as recyclable in the technological processes of production of cardboard and paper products. The feasibility study also shows the expediency of using auxiliary chemicals and organizing the process of local treatment of sub-grid water to ensure the saving of water resources in the technological process of production of cardboard and paper products from waste paper. It is effective from the point of view of technical and economic evaluation is the use of 20% sludge in combination with starch-modified epoxypropyltriethanolammonium chloride in the preparation of the paper pulp composition. This approach makes it possible to provide significant savings in water use and savings on further handling of the osprey

The repeated use of purified water allows to ensure their rational use, helps to reduce the consumption of fresh water in technological processes. The use of primary cellulosic fiber from non-wood plant raw materials allows you to significantly reduce the cost of raw materials.

Keywords: sub-grid water, water treatment processes, wastewater treatment, turbidity, liquid treatment, waste paper, fiber, industrial sludge, organic impurities, starch, flocculant, coagulant, cellulose, surface modification, lignin, delignification, biosorbent, dissociation, composite, waste processing, mathematical model, filtrate

Список публікацій здобувачки:

Статті у фахових журналах

1. **Галиш В.В.** Вивчення процесів очищення підсіткових вод для повторного використання в целюлозно-паперовій промисловості / **В.В. Галиш**, Я.В. Радовенчик, М.Д. Гомеля, В.М. Радовенчик // Вісник Хмельницького національного університету. Серія: «Технічні науки». – 2022. – №5. (297). – С.128-133. <https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2022-313-5-128-133> (Категорія «Б») *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень з визначення якості підсіткових вод та їхнього очищення, написання статті.*
2. **Галиш В.В.** Вуглецеві сорбенти з пероцтового лігніну / **В.В. Галиш**, І.М. Дейкун, І.М. Трус, В.М. Радовенчик, М.Д. Гомеля // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія. екологія та ресурсозбереження. – 2022. – №3. – С. 69-76. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2022.265362> (Категорія «Б») *Особистий внесок – дослідження сорбційної здатності вуглецевих матеріалів для використання в технологіях водоочищення, написання статті.*
3. Барбаш В.А., **Галиш В.В.**, Дейкун І.М. Вплив пероцтової делігніфікації на лігноцелюлозний комплекс біомаси / В.А. Барбаш, **В.В. Галиш**, І.М. Дейкун // Питання хімії та технічної технології. – 2022. – №4. – С. 3-10. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-143-4-3-10> (Категорія «А») *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень з одержання первинного волокна для заміни макулатури, зменшення забрудненості підсіткових вод та їхнього ефективного очищення.*
4. **Галиш В.В.**, Дейкун І.М. Ресурсозберігаюча технологія одержання картонно-паперової продукції / **В.В. Галиш**, І.М. Дейкун // Вісник Хмельницького національного університету. Серія: «Технічні науки». – 2021. – №3. (297). – С.112-115. <https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2021-297-3-112-115> (Категорія «Б») *Особистий внесок – дослідження використання первинних целюлозних волокон у*

виробництві картонно-паперової продукції для заміни макулатури, та інтенсифікації очищення підсіткових вод, написання статті.

5. **Галиш В.В.**, Трус І.М., Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Біосорбенти для очистки стічних вод / **В.В. Галиш**, І.М. Трус, В.М. Радовенчик, М.Д. Гомеля // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія. екологія та ресурсозбереження. – 2021. – №3. – С. 51–57. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2021.241049> (Категорія «Б») *Особистий внесок – дослідження здатності лігноцелюлози поглинати синтетичні барвники з водних розчинів, написання статті.*

6. **Галиш В.В.**, Соколовська Н.В., Ніколайчук А.А., Трембус І.В. Сорбційні властивості органосольвентного лігніну щодо метилового синього / **В.В. Галиш**, Н.В. Соколовська, А.А. Ніколайчук, І.В. Трембус // Вісник НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського». – 2020. – №2(19). – С. 47-58. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2020.208327> (Категорія «Б») *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень з визначення структурно-сорбційних характеристик лігніну для використання в водоочисних технологіях, написання статті.*

7. Фосфорилування шкаралуп волоських горіхів для підвищення ефективності очищення водних розчинів / А. Ковальчук, Т. Почечун, **В. Галиш**, І. Трус // Технічні науки та технології. – 2018. – №2. – С. 236-244. [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2018-2\(12\)-236-244](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2018-2(12)-236-244) (Технічні науки). *Особистий внесок – визначення сорбційної здатності вихідних та модифікованих шкаралуп волоського горіху для використання в технології водоочищення, написання статті.*

8. Мукало Є.О., **Галиш В.В.** Одержання й властивості сорбентів із рослинних відходів / Є.О. Мукало, **В.В. Галиш** // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія. екологія та ресурсозбереження». – 2017. – №1 (16). – С. 90-95. <https://doi.org/10.20535/2306-1626.1.2017.119484> (Технічні науки). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень з визначення сорбційної*

здатності вихідних та модифікованих шкаралуп абрикосу щодо синтетичних барвників, написання статті.

Статті у міжнародних наукометричних журналах

9. Structural characterization of by-product lignins from organosolv rapeseed straw pulping and their application as biosorbents / **V. Halysh**, M. Skiba, A. Nesterenko et al. // Journal of Polymer Research. – 2022. – №29. – Article number: 510. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03368-w> (квартиль Q2, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень з визначення структурних характеристик надоцтового лігніну для його використання у технології водоочищення, написання статті.*

10. Application of paper mill sludge from paper production and additional chemical substances in the production of packaging cardboard / **V. Halysh**, I. Trus, I. Radovenchik et al. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2022. – № 5/6(119). – P. 22-29. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.265112> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження впливу побічних продуктів очищення підсіткових вод паперових виробництв на якість картону, написання статті.*

11. Starch modification to ensure resource savings and environmental safety in the production cardboard from waste paper / **V. Halysh**, I. Trus, M. Tverdokhlib et al. // Journal of Ecological Engineering. – 2022. – № 23(11). – P. 68-75. <https://doi.org/10.12911/22998993/153393> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження використання модифікованих крохмалів як коагулянтів дрібного волокна для забезпечення ефективного освітлення підсіткових вод, написання статті.*

12. The technical and economic feasibility for the production of cellulose from non-wood – agricultural residues / **V. Halysh**, I. Deykun, A. Nikolaichuk et al. // Ecological Engineering & Environmental Technology. – 2022. – № 23(6) . – P. 99-103. <https://doi.org/10.12912/27197050/152914> (квартиль Q3, індексується базою даних

Scopus). *Особистий внесок – виконання техніко-економічного обґрунтування виробництва первинного волокна для заміни макулатури та для забезпечення ефективного локального очищення підсіткових вод, написання статті.*

13. Trembus I., Hondovska A., **Halysh V.** et al. Feasible Technology for Agricultural Residues Utilization for the Obtaining of Value-Added Products / I. Trembus, A. Hondovska, **V. Halysh** et al. // Ecological Engineering and Environmental Technology. – 2022. – №23(2). P. 1–8. <https://doi.org/10.12912/27197050/145732> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – реалізація хімічного перероблення рослинних відходів для використання в паперовій галузі для зменшення вимог волокна та ефективного очищення підсіткових вод, написання статті.*

14. **Halysh V.**, Sevastyanova O., Pikus S. et al. Sugarcane bagasse and straw as low-cost lignocellulosic sorbents for the removal of dyes and metal ions from water / **V. Halysh**, O. Sevastyanova, S. Pikus et al. // Cellulose. – 2020. – 27(14) . – P.8181-8197. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03339-8> (квартиль Q1, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження структурних особливостей рослинної сировини, її здатності щодо сорбції синтетичних барвників з водних розчинів, узагальнення результатів, аналітичний огляд літератури, написання статті.*

15. **Halysh V.V.**, Skiba M.I. Chemical composition and sorption properties of lignocellulosic complexes of fruit seed shells and walnut shells / **V.V. Halysh**, M.I Skiba // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2021. – №1 . – P. 16–23. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-134-1-16-23> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження структури шкаралуп плодово-ягідних кісточок, визначення їхніх сорбційних характеристик для використання в технологіях водоочищення, написання статті.*

16. **Halysh V.**, Trus I., Nikolaichuk A. et al. Spent biosorbents as additives in cement production / **V. Halysh**, I. Trus, A. Nikolaichuk et al. // Journal of Ecological Engineering. – 2020. – №21 (2). – P. 131-138.

<https://doi.org/10.12911/22998993/116328> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень з встановлення впливу побічних продуктів водоочищення на якість цементу, написання статті.*

17. **Halysh V.**, Trus I., Gomelya M. et al. Utilization of modified biosorbents based on walnut shells in the processes of wastewater treatment from heavy metal ion / **V. Halysh**, I. Trus, M. Gomelya et al. // Journal of Ecological Engineering. – 2020. – №21 (4). – P. 128-133. <https://doi.org/10.12911/22998993/119809> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження способу утилізації відпрацьованих біосорбентів, які є відходами процесу водоочищення, написання статті.*

18. Trembus I., **Halysh V.** Wheat straw solvolysis delignification / Trembus I., Halysh V. // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2019. – №54(5). – P. 986-992. https://journal.uctm.edu/node/j2019-5/14_18-212_986-992.pdf (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – оптимізація параметрів одержання целюлози для використання в паперовій галузі для зменшення вимоїв волокна та ефективного очищення підсіткових вод, написання статті.*

19. Effect of oxidative treatment on composition and properties of sorbents prepared from sugarcane residues / **V. Halysh**, O. Sevastyanova, D. M. de Carvalho et al. // Industrial Crops and Products. – 2019. – №139. – 111566. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111566> (квартиль Q1, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження здатності біосорбентів поглинати синтетичні барвники з водних розчинів, написання статті.*

20. Trembus I.V., Sokolovska N.V., **Halysh V.V.** et al. Low-temperature method for manufacturing of cellulose from wheat straw / I.V. Trembus, N.V. Sokolovska, **V.V. Halysh** et al. // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2019. – № 1. – P. 116-122. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-122-1-116-122> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження процесу*

одержання целюлози для використання в паперовій галузі для попередження забруднення та ефективного очищення підсіткових вод, написання статті.

21. Deykun I. Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking / I. Deykun, **V. Halysh**, V. Barbash // Cellulose Chemistry and Technology. – 2018. – №53. – P. 833-839. [https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10\(2018\)/p.833-839.pdf](https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10(2018)/p.833-839.pdf) (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідженням делігніфікації соломи ріпаку для заміни макулатурного волокна, покращення якості підсіткових вод та подальшого їхнього ефективного очищення, написання статті.*

22. **Halysh V.**, Sevastyanova O., Riazanova A.V. et al. Walnut shells as a potential low-cost lignocellulosic sorbent for dyes and metal ions / **V. Halysh**, O. Sevastyanova, A.V. Riazanova et al. // Cellulose. – 2018. – Vol. 25. № 8. – P. 4729-4742. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1896-y> (квартиль Q1, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень з визначення сорбційної здатності шкаралуп волоського горіху у поглинанні синтетичних барвників з водних розчинів, написання статті.*

23. Trembus I.V., Trophimchuk Ju.S., Galysh V.V. Preparation of pulp from sunflower stalks using peroxy acids / I.V. Trembus, Ju.S. Trophimchuk, V.V. Galysh // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2018. № 2. – P. 122-127. <http://vhht.dp.ua/wp-content/uploads/pdf/2018/2/Trembus.pdf> (індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження надоцтової делігніфікації для заміни вторинного волокна первинним для попередження забруднення та ефективного очищення підсіткових вод, написання статті.*

24. Development of effective technique for the disposal of the prunus armeniaca seed shells / Halysh V., Trembus I., Deykun I. et al. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. Vol. 1, № 10. – P. 4–9. <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/123979/119359> (квартиль Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок – дослідження сорбційної здатності кісточок абрикосу для використання в процесах водоочищення, написання статті.*

Монографії та розділи монографій

25. Трус І.М., Галиш В.В., Гомеля М.Д. Розробка методів переробки осадів та відпрацьованих біосорбентів для створення маловідходних технологій очищення води. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2023. – 115. с. *Особистий внесок – розробка способів утилізації побічних продуктів водоочищення.*

26. Trembus I., Halysh V. SECTION 5. Resource-saving technology in chemical processing of lignocellulosic raw materials / I. Trembus, V. Halysh // Resource- and energy-saving technologies in the chemical industry : Scientific monograph. Riga. Latvia : “Baltija Publishing”. 2022. 272 p. (P. 102-116). <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-219-7-5> *Особистий внесок – одержання целюлозних волокон для заміни макулатурних у виробництві картонно-паперової продукції та для підвищення ефективності очищення підсіткових вод.*

27. Трус І.М., Воробйова В.І., Галиш В.В., Скиба М.І. Розробка поліфункціональних матеріалів для ресурсозберігаючих екологічно безпечних технологій : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2021. – 216 с. *Особистий внесок – дослідження систем раціонального водокористування та водоочисних технологій з використанням біосорбентів на основі рослинних відходів.*

28. Трус І.М., Галиш В.В., Скиба М.І. та ін. Нові високоефективні методи очищення води від розчинних та нерозчинних поллютантів : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2020. – 272 с. *Особистий внесок – дослідження процесів адсорбції синтетичних барвників з водних розчинів.*

29. Галиш В.В., Трус І.М., Радовенчик Я.В. та ін. Комплексні технології сорбційного очищення води від йонів важких металів : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2020. – 152 с. *Особистий внесок – дослідження сорбційних властивостей рослинних матеріалів для використання в технологіях водоочищення.*

30. Trembus I., Halysh V. Organosolv pulping of wheat straw / I. Trembus, V. Halysh // Relevant Issues of Development and Modernization of the Modern Science: the

Experience of Countries of Eastern Europe and Prospects of Ukraine. – 2018. – P. 359-380. http://dx.doi.org/10.30525/978-9934-571-26-8_19 *Особистий внесок – оптимізація параметрів одержання целюлози для заміни макулатури, попередження забруднення та ефективного локального очищення стічних вод.*

Патенти на корисну модель

31. **Галиш В.В.**, Дейкун І.М. Спосіб одержання целюлозного продукту. Патент на корисну модель № 148739. Україна: МПК (2006.01): D21C 3/00, D21C 3/20, B01J 20/22, B01J 20/30; № u202103802, заявл. 05.07.2021; опубл. 08.12.2021, бюл. №49. *Особистий внесок – експериментальні дослідження з одержання целюлозного продукту для заміни макулатури, зменшення вимоїв волокна та ефективного локального очищення стічних вод, пошук аналогів.*

32. **Галиш В.В.**, Дейкун І.М. Спосіб одержання волокнистої маси для виготовлення паперу для друку. Патент на корисну модель № 151590. Україна: МПК (2006): D21D 5/00, D21H 11/04; № u202107582 заявл. 24.12.2021; опубл. 17.08.2022, бюл. №33. *Особистий внесок здобувача – експериментальні дослідження з одержання волокнистої маси для попередження забруднення та ефективного локального очищення стічних вод, пошук аналогів, написання текстової частини патенту, реферату та формули.*

33. **Галиш В.В.**, Трус І.М., Гомеля М.Д., Радовенчик В.М. Спосіб утилізації біосорбентів рослинного походження в складі цементів загальнобудівельного призначення. Патент на корисну модель № 149831. Україна: МПК (2006): C04B 22/00, C04B 7/00; № u202006598 заявл.13.10.2020; опубл. 15.09.21, бюл. №37. *Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями з дослідження способу утилізації побічних продуктів водоочищення, написання текстової частини.*

34. **Галиш В.В.**, Білявський С.О., Сарахман Р.Б. Спосіб одержання сорбентів зі шкаралуп волоських горіхів. Патент на корисну модель № 132298. Україна: МПК (2006.01): B01J 20/30, B01J 20/22; № u201808208 заявл. 25.07.2018; опубл. 25.05.2019, бюл. №4. *Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями з одержання сорбентів для використання у технологіях водоочищення, пошук аналогів, написання тексту патенту, реферату та формули.*

35. Ковальчук А.І., Почечун Т.П., **Галиш В.В.**, Трус І.М. Спосіб одержання рослинних сорбентів. Патент на корисну модель №134509. Україна: МПК (2006.01): B01J 20/22; № u201811323 заявл.19.11.2018; опубл. 27.05.2019, бюл. №10. *Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями з одержання сорбентів для очищення води, пошук аналогів, написання текстової частини.*

Тези доповідей

36. **Halysh V.V.**, Gomelya M.D. Starch modification for efficient paper production / V.V. Halysh, M.D. Gomelya // Ukrainian Conference with International Participation “CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE” AND WORKSHOP “MICROWAVES AND NANOPARTICLES FOR REAL-TIME DETECTION OF HUMAN PATHOGENS”. – 19-20 October 2022. – Kyiv, Ukraine. – P. 75.

37. **Halysh V.V.** Processing of lignocellulosic complex of annual and fast-growing plants / V.V. Halysh // Ukrainian Conference with International Participation “CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE” AND WORKSHOP “MICROWAVES AND NANOPARTICLES FOR REAL-TIME DETECTION OF HUMAN PATHOGENS”. – 19-20 October 2022. – Kyiv, Ukraine. – P.76.

38. **Halysh V.**, Deykun I. Liquid waste of organosolvent delignification of rape straw / V. Halysh, I. Deykun // XXII Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство», 20-21 травня, 2021. – Київ, Україна. – 2021. – С. 119-122.

39. Kryvosheiev A. Reduction of wastewater turbidity in the production of paper and cardboard / A. Kryvosheiev, A. Vozovich, **V. Halysh** // VII Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 25-26 листопада 2021. – Київ, Україна. – 2021. – С. 41-44.

40. Ганжук А. Скоп паперових виробництв як наповнювач полімерних матеріалів / А. Ганжук, **В. Галиш**, Д. Старокадомський // Збірник тез доповідей XIII Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнарод. участю «Хімічні проблеми сьогодення», 25-27 березня 2020. – Вінниця, Україна. – 2020. – С. 160.

41. Утилізація твердих відходів виробництва паперу та картону у складі полімерних матеріалів / А.М. Ганжук, **В.В. Галиш**, Д.Л. Старокадомський, М.Д. Гомеля // XXI Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО», 21-22 травня 2020. – Київ, Україна. – 2020. – С. 139-141.

42. Сорбція метиленового синього органосольвентним лігніном / Н.В.Соколовська, **Галиш В.В.**, А.А. Ніколайчук, І.В. Трембус // XXI Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО», 21-22 травня 2020. – Київ, Україна. – 2020. – С. 231-233.

43. Sokolovska N. Agricultural residues delignification / N. Sokolovska, **V. Halysh**, I. Trembus // XVIII міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених ”Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”, 21-22 травня 2020. – Київ, Україна. – 2020. – С. 139-141.

44. Очистка стічних вод паперових виробництв методом коагуляції / С. Гарбарчук, В. Костюченко, О. Бортнік, А. Ганжук, **В. Галиш** // VI Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 14-15 листопада 2019. – Київ, Україна. – 2019. – С. 80.

45. Утилізація скопу паперових виробництв / А. Ганжук, С. Гарбарчук, **В. Галиш**, Д. Старокадомський // VI Міжнародна науково-практичної конференції

«Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 14-15 листопада 2019. – Київ, Україна. – С. 81.

46. Дослідження хімічного складу рослинних відходів агропромислового комплексу / А. Гондовська, С. Горяной, А. Гусол, **В. Галиш** // XX Міжнародна науково-практична конференція ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО, 28 листопада 2018. – Київ, Україна. – 2019. – С. 49-50.

47. **Halysh V.** Influence of delignification conditins of solid agricultural wastes on the composition of spent solutions / V. Halysh, I. Deykun, I. Trembus // Book of abstract Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, 23-24 May 2018. – Kyiv, Ukraine. – 2018. – P. 64.

48. **Halysh V.** Chemical composition of spent liquors after peracid delignification of plant waste of agriculture / V. Halysh, I. Deykun, I. Trembus // Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference "INTERNATIONAL TRENDS IN SCIENCE AND TECHNOLOGY", 16 March 2018. – Warsaw, Poland. – 2018. – P. 47-49.

49. Попередження забруднення стічних вод при виробництві картону тарного макулатурного / А. Атаманчук, А. Ковальчук, Т. Почечун, **В. Галиш** // XV міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених ”Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”, 28 листопада 2018. – Київ, Україна. – 2018. – С. 125-126.

50. Оцінка придатності використання твердих рослинних відходів для хімічної переробки / А. Коваленко, А. Атаманчук, А. Гондовська, **В. Галиш** // XV міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених ”Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”, 28 листопада 2018. – Київ, Україна. – 2018. – С. 147-148.

51. Мукало Є.О., **Галиш В.В.** Сорбція барвників на лігноцелюлозних сорбентах / Є.О. Мукало, В.В. Галиш // Збірник тез доповідей X Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з між народ. участю

«Хімічні проблеми сьогодення», 27-29 березня 2017. – Вінниця, Україна. – 2017. – С. 270.

52. Білявський С.О. Окисно-органосольвентне модифікування рослинних відходів / С.О. Білявський, Р.Б. Сарахман, **В.В. Галиш** // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 1-2 грудня 2016. – Харків, Україна. – 2016. – С. 11-12.

ЗМІСТ

| | |
|---|-----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ | 34 |
| ВСТУП..... | 35 |
| РОЗДІЛ 1 ШЛЯХИ ВОДООЧИЩЕННЯ ТА ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВОДОЗБЕРЕЖЕННЯ В ЦЕЛЮЛОЗНО-ПАПЕРОВІЙ ГАЛУЗІ..... | 43 |
| 1.1 Сучасний стан проблеми очищення стічних вод паперових виробництв | 43 |
| 1.2 Формування джерел забруднення стічних вод в залежності від технологічних аспектів виробництва картонно-паперової продукції | 46 |
| 1.3 Інтенсифікація процесів очищення підсіткових вод з використанням первинних целюлозних волокон для заміни макулатури..... | 55 |
| 1.4 Водоочисні технології у виробництві паперу та картону | 80 |
| 1.4.1 Забруднюючі компоненти підсіткових вод | 84 |
| 1.4.2 Способи очищення стічних вод паперових виробництв..... | 88 |
| 1.4.3 Реагенти для очищення стічних вод паперових виробництв | 90 |
| 1.5 Регенерація та утилізація вторинних продуктів водоочищення, виробництва первинних волокон..... | 94 |
| 1.5.1 Утилізація скопу від процесів очищення підсіткових вод паперових виробництв | 94 |
| 1.5.2 Утилізація варильних розчинів для потреб водоочищення..... | 96 |
| 1.6 Біосорбенти з рослинних матеріалів для поглинання синтетичних барвників з водних систем | 98 |
| ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1 | 104 |
| РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ | 106 |
| 2.1 Характеристика вихідних матеріалів та реагентів для реалізації досліджень | 106 |
| 2.2 Методики одержання продуктів та реагентів..... | 113 |
| 2.2.1 Методика виготовлення зразків паперу та картону | 113 |
| 2.2.2 Методика катіонування крохмалю гексаметилентетраміном | 114 |
| 2.2.3 Методика катіонування крохмалю гексаметилолмеламіном | 115 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 2.2.4 | Методика катіонування крохмалю з використанням епіхлоргідрину і триетаноламіну..... | 115 |
| 2.2.5 | Методика одержання 1/3 гідроксохлориду алюмінію..... | 116 |
| 2.2.6 | Методика одержання 2/3 гідроксохлориду алюмінію..... | 116 |
| 2.2.7 | Методика одержання 2/3 гідроксохлориду алюмінію..... | 116 |
| 2.2.8 | Одержання целюлозних продуктів з недеревної рослинної сировини..... | 116 |
| 2.2.9 | Одержання біосорбентів з неволокнистої рослинної сировини..... | 117 |
| 2.2.10 | Одержання лігніну з відпрацьованого розчину | 118 |
| 2.2.11 | Карбонізація надоцтового лігніну..... | 119 |
| 2.2.12 | Утилізація скопу в складі епоксикомпозитів | 119 |
| 2.2.13 | Утилізація відходів водоочищення у композиції будівельних сумішей . | 120 |
| 2.3 | Методики дослідження ефективності водоочищення, властивостей матеріалів та реагентів..... | 120 |
| 2.3.1 | Дослідження показників якості підсіткових вод | 120 |
| 2.3.2 | Дослідження процесу освітлення підсіткових вод відстоюванням | 120 |
| 2.3.3 | Дослідження процесу освітлення підсіткових вод флотацією | 121 |
| 2.3.4 | Дослідження хімічного складу вихідної рослинної сировини, продуктів делігніфікації..... | 121 |
| 2.3.5 | Визначення фізико-механічних показників зразків картону, паперу та целюлози..... | 122 |
| 2.3.6 | Дослідження структурних особливостей лігноцелюлозних матеріалів методом інфрачервоної спектроскопії..... | 123 |
| 2.3.7 | Дослідження полісахаридного та елементного складу | 123 |
| 2.3.8 | Визначення вмісту функціональних груп лігніну методом ядерного магнітного резонансу..... | 123 |
| 2.3.9 | Визначення молекулярної маси лігніну..... | 124 |
| 2.3.10 | Дослідження структурно-поверхневих властивостей лігніну та біосорбентів..... | 124 |
| 2.3.11 | Дослідження дзета-потенціалу лігніну | 124 |

| | |
|--|------------|
| 2.3.12 Дослідження сорбційних властивостей лігноцелюлозних, вуглецевих сорбентів та біосорбентів..... | 125 |
| 2.3.13 Дослідження впливу реагентів на зневоднення скопу | 126 |
| 2.3.14 Дослідження властивостей епоксикомпозитів, до складу яких входить скоп..... | 128 |
| 2.3.15 Дослідження властивостей композитів на основі цементу, що містять відходи водоочищення | 128 |
| 2.4 Статистична та математична обробка експериментальних даних, оптимізація технологічних процесів | 128 |
| РОЗДІЛ 3 ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ВИРОБНИЦТВА ПАПЕРУ ТА КАРТОНУ З МАКУЛАТУРИ..... | 131 |
| 3.1 Вплив флокулянтів на каламутність підсіткових вод за використання скопу як компонента макулатурного картону..... | 131 |
| 3.2 Вплив витрат крохмалів на ефективність зменшення каламутності підсіткових вод за використання скопу як компонента макулатурного картону | 142 |
| 3.3 Модифікування кукурудзяного крохмалю для інтенсифікації процесів локального очищення підсіткових вод..... | 150 |
| 3.4 Вплив типу та доз коагулянтів на ефективність очищення підсіткових вод .. | 161 |
| 3.5 Вплив типу та доз флокулянтів на ефективність очищення підсіткових вод . | 172 |
| 3.6 Оцінка ефективності застосування флотації як другої стадії очищення підсіткових вод | 178 |
| ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3..... | 180 |
| РОЗДІЛ 4 РЕАЛІЗАЦІЯ ЕФЕКТИВНОГО ЛОКАЛЬНОГО ВОДООЧИЩЕННЯ У ВИРОБНИЦТВІ ПАПЕРУ ТА КАРТОНУ ЗА УМОВ ВИКОРИСТАННЯ ПЕРВИННОГО ЦЕЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА З НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ | 183 |
| 4.1 Вплив виду первинного целюлозного волокна з недеревної рослинної сировини на ефективність відстоювання волокнистих суспензій..... | 183 |
| 4.2 Вплив первинного целюлозного волокна з недеревної рослинної сировини на ефективність фільтрування волокнистих суспензій | 191 |

| | |
|--|-----|
| 4.3 Вплив первинного волокна з недеревної рослинної сировини на забрудненість підсіткових вод та ефективність їхнього локального очищення | 209 |
| ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4 | 217 |
| РОЗДІЛ 5 ОЧИЩЕННЯ СТИЧНОЇ ВОДИ ВІД СИНТЕТИЧНИХ БАРВНИКІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ НЕВОЛОКНИСТОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ | 219 |
| 5.1 Оцінка структури та сорбційної здатності неволокнистої рослинної сировини – відходів агропромислового комплексу | 219 |
| 5.2 Окисно-органосольвентне модифікування шкаралуп волоського горіху для використання в технологіях водоочищення як сорбенту | 230 |
| 5.3 Окисна обробка шкаралуп кісточок абрикосу в середовищі оцтової кислоти для підвищення їх поглинальної здатності щодо синтетичних барвників | 243 |
| 5.4 Лужне модифікування шкаралуп волоського горіху для використання в очищенні водних систем як сорбенту | 256 |
| 5.5 Обробка шкаралуп волоського горіху ортофосфатною кислотою для збільшення їх сорбційної здатності щодо катіонного барвника..... | 262 |
| ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5 | 271 |
| РОЗДІЛ 6 РЕГЕНЕРАЦІЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ПРОЦЕСІВ ВОДООЧИЩЕННЯ ТА ОДЕРЖАННЯ ПЕРВИННИХ ВОЛОКОН | 273 |
| 6.1 Структурні особливості надоцтового лігніну з недеревної рослинної сировини як поглинача синтетичних барвників | 273 |
| 6.2 Сорбційні властивості надоцтового лігніну | 279 |
| 6.3 Сорбційна здатність карбонізованого лігніну щодо поглинання барвників з водних розчинів | 288 |
| 6.4 Інтенсифікація процесу зневоднення скопу | 296 |
| 6.5 Утилізація скопу в складі епоксикомпозитів | 303 |
| 6.6 Використання відходів водоочисних технологій у виробництві будівельних сумішей | 312 |
| ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6 | 314 |

| | |
|---|-----|
| РОЗДІЛ 7 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ЕФЕКТИВНОГО ВОДООЧИЩЕННЯ ТА ВОДОЕФЕКТИВНОГО КОРИСТУВАННЯ НА ПІДПРИЄМСТВАХ ЦЕЛЮЛОЗНО-ПАПЕРОВОЇ ГАЛУЗІ..... | 316 |
| 7.1 Технології очищення підсіткових вод процесів переробки вторинних волокон | 316 |
| 7.2 Технологія очищення підсіткової води з використанням рослинних біосорбентів | 322 |
| 7.3 Економічний ефект від використання допоміжних хімічних речовин для інтенсифікації процесів водоочищення | 323 |
| 7.4 Техніко-економічне обґрунтування виробництва та використання катіонного крохмалю для зменшення каламутності підсіткових вод | 327 |
| 7.5 Економічний ефект від впровадження процесу флоатації в системі локальної очищення підсіткових вод..... | 330 |
| 7.6 Оцінка технології одержання целюлозних матеріалів для забезпечення ефективного водоочищення у виробництві паперу та картону | 331 |
| 7.7 Техніко-економічне обґрунтування реалізації розроблених технологій очищення підсіткових вод від процесів переробки вторинного волокна..... | 337 |
| ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 7..... | 346 |
| ВИСНОВКИ | 348 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 352 |
| ДОДАТКИ..... | 400 |
| ДОДАТОК А Результати досліджень | 401 |
| ДОДАТОК Б Економічний ефект | 404 |
| ДОДАТОК В Акти випробувань та впроваджень | 408 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

а.с.с. – абсолютно-суха сировина

БЕТ – Брунауер-Еммет-Теллер

БСК – біохімічне споживання кисню

КРМ – картоноробна машина

КРОХАМ – крохмаль модифікований епоксипропілтриетаноламонійхлоридом

КРОХМЕЛ – крохмаль модифікований гексаметилолмеламіном

КРОХУР – крохмаль модифікований гексаметилентетраміном

ЛЦ-сорбент – лігноцелюлозний сорбент

НДРС – недеревна рослинна сировина

ПАА – поліакриламід

ПФЕ – повний факторний експеримент

ХСК – хімічне споживання кисню

Ц-сорбент – целюлозний сорбент

ЦПП – целюлозно-паперова промисловість

ВСТУП

Актуальність теми. В останні роки через економічні та екологічні обмеження процеси, пов'язані з виготовленням паперу та картону, через відсутність власного виробництва первинних волокнистих напівфабрикатів, вдосконалюються саме у напрямі збільшення частки використання макулатури, що призводить до значного забруднення виробничих стічних вод, та збільшення використання підготовленої природної води в технологічних процесах. Загострюється також проблема утворення великих об'ємів волокнисто-неорганічних відходів водоочищення у вигляді гідрофільних осадів з високою вологістю. Повторне використання вловленого в процесах локального очищення стічної води волокна обмежене вимогами, що висуваються до якості готової продукції. Проблема ефективного очищення виробничих стічних вод паперових виробництв від забруднюючих домішок на етапі локального очищення для одержання води, придатної для повторного використання на різних етапах технологічного процесу, як і проблема перероблення вторинних відходів водоочищення залишаються невирішеними.

Вирішити зазначені завдання можна шляхом комплексного підходу в технологіях очищення виробничих стічних вод, а також з урахуванням всіх особливостей виробництва картону та паперу, в тому числі вибору компонентів маси та її підготовки, формування паперового полотна, переробки скопу. Більше уваги слід приділити питанню зменшення кількості неліквідного макулатурного волокна шляхом заміни його на первинне целюлозне волокно вітчизняного виробництва з наявних дешевих сировинних ресурсів з використанням побічних продуктів делігніфікації як сорбентів в технологіях водоочищення. Важливою є також розробка ефективних сорбційних матеріалів для поглинання зі стічних вод синтетичних барвників із залученням підходів «зеленої хімії» є актуальним та важливим для вирішення низки екологічних проблем, зокрема використання неліквідних багатотонажних неволокнистих рослинних відходів агропромислового

комплексу може бути альтернативою традиційним промисловим сорбентам для ефективного вилучення синтетичних барвників зі стічних вод.

Створення комплексних ресурсоефективних технологій очищення води для забезпечення ощадного водокористування на підприємствах паперової галузі у виробництві картонно-паперової продукції є актуальною та важливою задачею технології водоочищення та важливим напрямом розвитку вітчизняної галузі..

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційні дослідження виконано на кафедрі екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського з урахуванням рекомендацій "Стратегії розвитку целюлозно-паперової промисловості України на період до 2020 року", що була розроблена Асоціацією українських підприємств целюлозно-паперової галузі «УкрПапір», а також в рамках виконання держбюджетних тем, що фінансувалися Міністерством освіти та науки України: «Розробка і застосування нових екологічно безпечних технологій одержання наноцелюлози, продуктів хімічних і фармацевтичних виробництв із недеревної рослинної сировини» (2015-2016 рр., № державної реєстрації 0115 U 002411) та «Розробка екологічно більш чистих технологій одержання композиційних матеріалів на основі наноцелюлози, мікрокристалічної та оксидцелюлози із вітчизняної рослинної сировини» (2017-2019 рр., № державної реєстрації 0117 U 004265), програми «Екологічно безпечні технології перероблення недеревної рослинної сировини в наноматеріали», № договору 2301/1, дата реєстрації 2020-01-01, виконання науково-дослідних робіт в рамках закордонного гранту CA 17128 - Establishment of a Pan-European Network on the Sustainable Valorization of Lignin від COST (European Cooperation in Science and Technology), в рамках гранту FSA3-20-66700 від the U.S. Civilian Research & Development Foundation (CRDF Global) за фінансової підтримки Державного департаменту США та гранту від The Baltic Sea and Visby cooperation program за фінансової підтримки Шведського Інституту (ref. number: 24514/2018).

Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є підвищення екологічної безпеки виробництва картонно-паперової продукції шляхом розробки та застосування науково

обґрунтованих комплексних ресурсоефективних технологій очищення стічної води.

Досягти зазначеної мети можна вирішенням наступних поставлених завдань:

1. Виконати критичний аналіз світового досвіду очищення виробничих стічних вод від виготовлення картонно-паперової продукції та визначити основні причини низької ефективності реалізації водоочищення у виготовленні продукції з коротковолокнистої сировини.

2. Оцінити ефективність зниження каламутності підсіткових вод в залежності від витрат скопу у композиції картону тарного макулатурного, визначити основні напрями підвищення ефективності очищення стічних вод та якості готової продукції.

3. Узагальнити закономірності впливу крохмалів, коагулянтів та флокулянтів різної природи на процеси коагуляції дрібного волокна та на освітлення виробничих стічних вод, визначити оптимальні дози додаткових хімічних речовин та умови їхнього використання та поєднання.

4. Розробити наукові засади ефективного модифікування нативного крохмалю для підвищення ефективності освітлення підсіткових вод.

5. Запропонувати способи очищення підсіткових вод у виробництві паперу та картону з первинного целюлозного волокна.

6. Оцінити придатність неволокнистої рослинної сировини для використання як поглиначів синтетичних барвників зі стічних вод картонно-паперових виробництв, розробити способи підвищення сорбційної здатності рослинних біосорбентів шляхом застосування хімічного модифікування.

7. Розробити наукові засади ефективної утилізації та переробки побічних продуктів водоочищення, виробництва паперу та картону, а також целюлозного волокна.

8. На основі одержаних залежностей та результатів розробити ресурсоефективні технології очищення підсіткових вод паперових виробництв, а також виконати їхнє техніко-економічне обґрунтування.

Об'єктом дослідження є процеси очищення промислових стічних вод виробництва картонно-паперової продукції.

Предметом дослідження є гідродинаміка руху середовищ, кінетика процесів розділення рідких неоднорідних систем при застосуванні різних реагентів та домішок.

Методи дослідження.

Для дослідження якості виробничих стічних вод паперових виробництв використовували фізико-хімічні та хімічні методи аналізу. Оцінку показників міцності паперу та картону визначали фізико-механічними методами. Фракційний склад по волокну первинних та вторинних волокон визначали методом лазерно-кореляційної спектроскопії на апараті FS-100 фірми "Каяні". Дослідження складу та структури лігніну виконували з застосуванням вискоефективної рідинної хроматографії на колонці Shim-Pack GPC-800P (Shimadzu, Японія), ядерного магнітного резонансу на ядрах ^{31}P за допомогою приладу Bruker 400 МГц, низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту за допомогою аналізатора 3FLEX (Micromeritics, США), емісійної скануючої електронної мікроскопії за допомогою мікроскопу FE-SEM S-4800 (Hitachi, Японія), інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є на спектрометрі Perkin-Elmer Spectrum 100. Сорбційні властивості лігніну та вуглецевих матеріалів визначали титрометричним та спектрофотометричним методами. Дзета-потенціал лігніну визначали за допомогою Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK). Дослідження показників міцності неорганічних та органічних композитів використовували фізико-механічні та хімічні методи.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в розробці наукових засад підвищення ефективності очищення виробничих стічних вод паперових виробництв для їх повторного використання на різних етапах технологічних процесів та утилізації вторинних продуктів, які утворюються в технологіях водоочищення.

Вперше отримано такі наукові результати:

- розроблено наукові засади забезпечення ефективного очищення підсіткових вод на підприємствах паперової галузі шляхом поєднання оптимальних доз допоміжних хімічних речовин і вторинного волокна;

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено доцільність поєднання стадій фізико-хімічного та механічного очищення виробничих стічних вод для досягнення максимальної ефективності вилучення забруднюючих домішок у виробництві картонно-паперової продукції з вторинного та первинного волокна;

- встановлено закономірності зміни структурно-сорбційних властивостей вихідної та хімічно модифікованої неволокнистої рослинної сировини при створенні на їх основі новітніх сорбентів для очищення виробничих стічних вод паперових виробництв від синтетичних барвників;

- отримано нові сорбенти на основі ароматичної складової відпрацьованих варильних розчинів від одержання целюлозних продуктів з недеревної рослинної сировини, встановлено взаємозв'язок між методом синтезу сорбентів та їхньою сорбційною здатністю відносно синтетичних барвників;

Удосконалені та отримали подальший розвиток:

- способи модифікування нативного крохмалю та визначено раціональні дози модифікованих гексаметилентетраміном, гексаметиллолмеламіном та епоксипропілтриетаноламонійхлоридом крохмалів для забезпечення ефективного освітлення підсіткових вод та нормованих показників міцності готової продукції;

- наукові уявлення щодо використання коагулянтів і флокулянтів для очищення підсіткових вод в залежності від компонентного складу забруднюючих речовин;

- способи утилізації волокнисто-неорганічних вторинних продуктів, які утворюються в результаті очищення підсіткових вод, як компонентів органічних та неорганічних композитів;

- комплексні ресурсоефективні технології очищення виробничих стічних вод паперових виробництв з отриманням очищених вод різної якості, придатних для повторного використання у технологічних процесах.

Практичне значення одержаних результатів полягає у створенні наукових основ забезпечення ефективного водоочищення та водокористування у виробничих процесах виготовлення паперу та картону, які можуть бути реалізовані на будь-якому вітчизняному підприємстві паперової галузі. У результаті виконання досліджень стало можливим збільшити частку скопу в композиції паперу та картону до 20 % шляхом використання зміцнюючих добавок та оптимальних доз допоміжних хімічних речовин з одночасним підвищенням продуктивності процесу та зменшенням забрудненості стічних вод. Такий підхід дозволяє значно скоротити об'єми утворення волокнисто-неорганічних відходів, і, таким чином, скоротити фінансові витрати на їхнє зневоднення та переробку. Підвищено ефективність локального очищення підсіткових вод, що робить можливим її використання в технологічних процесах і забезпечить істотне зниження споживання підготовленої природної води на 1 т готової продукції. Важливим є можливість реалізації технологій одержання та використання первинного целюлозного волокна з недеревної рослинної сировини та використання неволокнистої рослинної сировини для одержання ефективних біосорбентів синтетичних барвників.

Наукові положення і результати експериментальних досліджень використано в підготовці лекційних курсів, практичних та лабораторних занять з навчальних дисциплін «Комплексна переробка рослинної сировини», «Основи фізичної та біохімічної конверсії лігноцелюлозних матеріалів» і «Очистка та рекуперація промислових викидів підприємств з переробки рослинної сировини», які вивчаються здобувачами вищої освіти першого (бакалаврського) та другого (магістерського) рівнів вищої освіти за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія на кафедрі екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського. Випробування результати дисертації пройшли на ПрАТ «Інститут паперу», ТОВ «Агрофірма «Дитятки», ТОВ «БПК АТЛАНТ», Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка Національної академії наук України.

Отримані наукові результати можуть бути використані інженерами-технологами целюлозно-паперових підприємств, а також викладачами та

здобувачами всіх рівнів освіти закладів вищої освіти, що спеціалізуються на технологіях водоочищення, переробки вторинної сировини та рослинної сировини.

Особистий внесок здобувача.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі екології та технології рослинних полімерів інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського і є результатом як самостійних досліджень, так і досліджень за участю магістрів, науковим керівником яких була здобувачка наукового ступеня. Деякі дослідження з визначення структурних характеристик одержаних матеріалів були виконані на базі Інституту хімії поверхні імені О.О. Чуйка Національної академії наук України, ПрАТ «Інститут паперу», Королівського технологічного інституту (KTH Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеція), Технологічного університету міста Компьень (Université de Technologie de Compiègne, Франція), Університету міста Хаен (University of Jaén, Іспанія). Науковий консультант докторської дисертації д.т.н., проф. Радовенчик Вячеслав Михайлович. Авторкою дисертації визначено мету і основні завдання дослідження, сформульовані наукові ідеї на основі критичного аналізу літературних та патентно-інформаційних джерел, виконані експериментальні дослідження, реалізована математична обробка експериментальних даних, проведена інтерпретація результатів та зроблено теоретичні узагальнення отриманих результатів. Основні результати досліджень, що представлені в дисертації, опубліковано у журналах, що входять до переліку фахових видань України та до міжнародних наукометричних баз даних, захищені патентами України на корисні моделі.

Апробація результатів дисертації. Наукові результати досліджень та основні положення доповідалися на міжнародних науково-технічних конференціях, основними серед яких були: Міжнародна наукова конференція молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» (Харків, Україна, 2016), Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, Україна, 2017, 2020), Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Київ, Україна, 2018,

2022), International Scientific and Practical Conference "INTERNATIONAL TRENDS IN SCIENCE AND TECHNOLOGY" (Warsaw, Poland, 2018), Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання" (Київ, Україна, 2018, 2020), Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО» (Київ, Україна, 2018, 2020, 2021), Міжнародна науково-практичної конференції «ЧИСТА ВОДА. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ, ПРИКЛАДНІ ТА ПРОМИСЛОВІ АСПЕКТИ» (Київ, Україна, 2019, 2021).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи на здобуття ступеня доктора наук опубліковано 52 наукові праці, у тому числі 24 статті у наукових виданнях (8 у виданнях України, що включені до фахових видань України, та 16 у виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних), отримано 5 патентів на корисну модель, видано 6 монографій та розділів монографій, опубліковано 17 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг роботи. Обсяг дисертації – 417 сторінки. Вона містить перелік умовних позначень, вступ, 7 розділів, висновки, список використаних джерел, і включає 114 рисунків, 69 таблиць та 3 додатки. Бібліографія – 463 джерела.

РОЗДІЛ 1 ШЛЯХИ ВОДООЧИЩЕННЯ ТА ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВОДОЗБЕРЕЖЕННЯ В ЦЕЛЮЛОЗНО-ПАПЕРОВІЙ ГАЛУЗІ

1.1 Сучасний стан проблеми очищення стічних вод паперових виробництв

Концепція сталого розвитку суспільства включає три напрями, а саме соціальний, економічний та екологічний, та має на меті забезпечення можливості задоволення потреб сучасного та майбутніх поколінь. Основна мета сталого розвитку в області екології – розробка ефективних технологій водоочищення для забезпечення ресурсоощадності виробництва товарів широкого споживання, до яких відноситься також і картонно-паперова продукція.

Целюлозно-паперова промисловість є однією з галузей промисловості, яка є джерелом утворення великих обсягів токсичних за своєю природою стічних вод. Паперові фабрики використовують у виробничих процесах велику кількість води (~30–60 м³ води для виробництва 1 т паперу), і, відповідно, утворюється величезна кількість хімічно забруднених стічних вод. У стічних водах паперової фабрики міститься велика кількість хімічних речовин, які використовуються на різних етапах виробництва паперу. Високий вміст завислих речовин в стічних водах обумовлений композицією паперу та картону, що виробляється.

Обсяги виробництва паперу та картону у світі щорічно зростають і на кінець 2018 року сягнули майже 420 млн т [53]. Китай є найбільшим у світі виробником паперу на сьогоднішній день з обсягом виробництва 110 мільйонів тон у 2018 році. Друге місце посідають Сполучені Штати Америки, виробивши 72 млн т. В цілому Азія домінує у регіональному світовому виробництві паперу з часткою 47 %. Виробництво пакувального паперу та картону неухильно зростає [54]. Відповідно, зростає споживання підготовленої води в технологічних процесах та утворення забруднених стічних вод від виробництва паперу та картону.

Що стосується сьогоднішнього дня, то статистичні дані за 2020 рік свідчать про те, що обсяги виробництва паперу та картону в Європі склали 85,2 млн т, причому лише 45 % від всього обсягу було виготовлено з первинного целюлозного волокна, а 55 % з вторинних волокон – макулатури [55].

Прогнозується, що світовий попит на папір і картон зросте до 482 млн т у 2030 році. Тобто приріст складатиме 1,1 % на рік. Звичайно, що попит на папір залежить від його типу та регіону споживання. На сьогоднішній день ринок друкарського та газетного паперу стикається з величезними проблемами, пов'язаними з падінням їхнього споживання, через посилення діджиталізації суспільства. Згідно з дослідженням Р'югу, в основному попит на цигарковий папір, пакувальний папір і картон зростатиме до 2030 року [56]. Зосереджуючись на регіональних ринках, аналітики стверджують, що попит на папір продовжуватиме зростати на ринках тих країн, що розвиваються, до яких також відноситься і Україна. Це пов'язано зі збільшенням населення, урбанізацією та розвитком середнього класу.

За інформацією асоціації «Укрпапір», на 23 лютого 2022 року в Україні працювало 33 фабрики з виробництва паперу та картону загальною потужністю понад 1,2 млн т картонно-паперової продукції. Незважаючи на проектну виробничу потужність, галузь виробляла близько 1 млн т картонно-паперової продукції, задовольняючи потреби різних підприємств у таропакувальних матеріалах, а також населення у виробках санітарно-гігієнічного призначення. Загальне річне споживання картонно-паперової продукції в Україні оцінюється на рівні 1,2 млн т, яке частково забезпечується імпортною продукцією. Внаслідок відсутності в Україні власного виробництва целюлози, як основну сировину галузеві підприємства змушені використовувати макулатуру [57].

Розвиток світової целюлозно-паперової промисловості має відбуватися із дотриманням принципу екологізації виробництв. У зв'язку з цим виділено декілька головних напрямків:

- 1) збільшення частки вторинних волокон у виробництві картонно-паперової продукції;
- 2) розвиток альтернативних джерел волокнистих матеріалів для виробництва паперу та картону;
- 3) зменшення викидів парникових газів, які в основному утворюються у результаті зміни землекористування, виробництва волокнистих напівфабрикатів та паперу, а також утилізації побічних продуктів та відходів;

4) забезпечення чистого виробництва.

Щодо забезпечення чистого виробництва, то така необхідність пов'язана з тим, що целюлозно-паперова промисловість є одним із найбільших джерел забруднення водних об'єктів навколишнього середовища у світі, а також одним із найбільших споживачів прісної води (на виготовлення одного аркуша паперу формату А4 витрачається до 20 літрів води) та енергії (використовується 4 % світової енергії). Стічні води целюлозно-паперових виробництв містять велику кількість хімічних речовин у розчинному та завислому стані, які характеризуються високою токсичністю, завдають шкоди екосистемам, біоакумулюються і, зрештою, потрапляють у харчовий ланцюг.

Загалом, виробництво паперу і картону із вторинних волокон зростає досить швидкими темпами – приблизно в два рази швидше, ніж виробництво паперу із первинних волокнистих напівфабрикатів, що обумовлено як економічними, так і екологічними факторами. Незважаючи на це, збільшення об'ємів використання макулатури стримується, з одного боку, поступовим погіршенням характеристик вторинного волокна, з другого – постійним підвищенням вимог до якості кінцевої продукції та підсіткових вод [58].

Головна відмінність макулатурних волокон полягає у початкових дещо нижчих паперотворних властивостях у порівнянні з первинними волокнами. Внаслідок впливу ряду технологічних стадій підготовки волокнистої маси (розпуск, розмелювання) та виробництва паперу та картону (пресування, сушіння, обробка тощо), а також подальших процесів переробки (гофроутворення) волокна набувають нових фізичних та механічних властивостей, які є причиною погіршення паперотворних властивостей вторинного волокна.

Вторинні волокна характеризуються зниженою міцністю індивідуальних волокон, погіршеною здатністю до набухання, гідратації та фібрилювання, підвищеною схильністю до вкорочення, а також значною втратою здатності до утворення міжволоконних хімічних водневих зв'язків. В процесі повторної переробки макулатури відбувається наступне суттєве погіршення її паперотворчих властивостей [59].

Вторинні волокна значно відрізняються від первинних целюлозних волокон за своїми фізико-хімічними та морфологічними властивостями. Поряд з цілими конденційними волокнами є розірвані, роздавлені з поперечними тріщинами та волокнистий дріб'язок. Відбувається також розщеплення волокон вздовж осі волокна.

Вторинні волокна можуть проходити декілька циклів переробки, в тому числі подрібнення та сушіння, у результаті чого їхня хімічна і фізична структура зазнає незворотних змін, пов'язаних з руйнуванням більшість пор і капілярів, ороговінням поверхні волокна, що перешкоджає проникненню води всередину волокна, а значить його набуханню. Процеси ороговіння призводять до зменшення питомої поверхні волокна, що супроводжується частковою втратою здатності до утворення хімічних зв'язків, що є основною причиною погіршення фізико-механічних показників кінцевої продукції [60].

За своїм складом макулатурна маса є полідисперсною системою з підвищеним вмістом дрібних волокон. Наявність дрібних волокон та їхніх фрагментів зумовлює не тільки збільшення ступеня млива та погіршення зневоднення паперової маси на сітці папероробної машини, але й не дозволяє стабілізувати процес розмелювання для максимального відновлення паперотворних властивостей вторинних волокон.

Крім того, дрібні волокна мають слабку здатність до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків і при формуванні паперового листа зменшують механічне зчеплення волокон, що в цілому призводить до зниження показників міцності готової продукції та до забруднення підсіткових вод [61].

Підприємства паперової галузі мають значний вплив на водні об'єкти навколишнього середовища і потребують розробки та впровадження ефективних технологій локального та загальнозаводського очищення стічних вод.

1.2 Формування джерел забруднення стічних вод в залежності від технологічних аспектів виробництва картонно-паперової продукції

До джерел забруднення стічних вод у виробництві паперу та картону можна віднести процес Основним видом сировини для одержання високоякісних видів паперу та картону є імпортована дороговартісна невибілена та вибілена целюлоза з

хвойних та листяних порід деревини. Для зниження собівартості картонно-паперової продукції перспективним є збільшення частки вторинних волокон у композиції паперу та картону, застосування яких призводить до погіршення фізико-механічних показників кінцевої продукції та до забруднення підсіткових вод за рахунок вимоїв волокна [62].

Задля покращення якості паперової продукції та задля збільшення ступеня утримання волокна на сітці використовуються допоміжні хімічні реагенти різної природи, об'єми застосування яких за останні 25 років зросли більше ніж у 2 рази. У світі споживання хімічних реагентів становить близько 3 % від загальної кількості компонентів паперової маси, а без урахування сірчаноокислого алюмінію та крохмалю близько 1 %.

Розробка нових та модифікування існуючих допоміжних хімічних речовин, які виступають не лише в ролі зв'язуючих, але і забезпечують підвищення утримання волокна та інших компонентів паперової маси на сітці папероробної машини, для прискорення зневоднення паперової маси, боротьби з піноутворенням та біозабрудненням машини, а також надання спеціальних властивостей (вологоміцності, термостійкості, покращення цілого ряду інших технічних характеристик паперу та картону), є важливою та актуальною задачею хімічної технології та інженерії.

На сьогоднішній день у виробництві різних видів паперу та картону використовуються різні види природних та синтетичних допоміжних хімічних речовин. Перевагою використання натуральних допоміжних хімічних речовин є низька вартість, гарна розчинність у воді, досить висока температурна стійкість та механічна стабільність, а до недоліків – схильність до гниття (впливу мікроорганізмів), низька білість, непрозорість і блиск готового паперу. Майже всі синтетичні допоміжні речовини є гідрофобними речовинами, стійкими до впливу ферментів. Однак до головних їхніх недоліків можна віднести високу чутливість до зміни температури та обмежену механічну стабільність, що створює великі труднощі при їхньому транспортуванні взимку та обмежує термін зберігання. Крім того, вони значно дорожчі, ніж природні.

Під час використання макулатури як вихідної сировини для виробництва картонно-паперової продукції бажано вирішувати обидні задачі одночасно максимально ефективно. Тому в реальному виробництві використовують композиції допоміжних хімічних реагентів, у яких поєднані як зв'язуючі, так і гідрофобізуючі полімери. До їхнього складу зазвичай входять крохмаль, карбоксиметилцелюлоза, синтетичні клеї, синтетичні полімерні смоли і навіть латекс (водні дисперсії полімерів).

Як свідчать статистичні дані для всіх видів паперової продукції, у складі паперу та картону, до складу яких входить макулатура, може використовуватися 8 % наповнювачів та 3 % хімічних добавок. Причому на 1 % синтетичних хімічних добавок 0,5 % припадає на синтетичні зв'язуючі, 0,25 % – проклеюючі добавки, 0,08 % – смоли для забезпечення вологоміцності, 0,06 % – вибілюючі реагенти, 0,05 % – утримуючі реагенти, 0,03 % – барвники, 0,01 % – біоциди, піногасиники, деаератори та інші речовини [63].

Витрата хімічних речовин є досить великою, що в подальшому позначається на вартості готової продукції. Крім того, варто зазначити, що ступінь утримання таких наповнювачів у паперовій масі зазвичай не перевищує 90 %, що в результаті призводить до забруднення підсіткових вод. Актуальним завданням є зниження витрати полімерних речовин шляхом розробки нових полімерних складів, здатних вирішувати проблему гідрофобізації та зміцнення, а також виступати як альтернатива вже наявним на ринку продуктам.

Усі добавки, що використовуються в паперовій галузі, можна розділити на чотири основні групи – добавки для проклеювання, добавки для наповнення, добавки для обробки осадів і очищення стічних вод.

Добавки для проклеювання використовуються з метою надання паперу та картону гідрофобних властивостей, а також покращення низки інших характеристик [64]. Використовують здебільшого три групи таких добавок:

- добавки для надання паперу та картону гідрофобності (каніфоль та різні її модифікації, парафін, віск, силікони та інші);

- добавки для посилення гідрофобності та одночасного збільшення міцності паперу та картону (латекси, тваринний клей, казеїн, крохмаль, карбоксиметилцелюлоза та інші);

- добавки для забезпечення вологоміцності паперу та картону (водамін, карбамідо- та меламін-формальдегідні смоли).

Допоміжні речовини як наповнювачі паперової маси використовуються для підвищення білості паперу, його непрозорості та зниження шорсткості, підвищення щільності та м'якості, покращення інших характеристик. Найчастіше як наповнювачі використовують каолін, тальк, крейду, сульфат барію, діоксид титану, різні синтетичні алюмосилікати та пігменти.

Зазвичай, наповнювачі, головним чином, застосовують у виробництві паперу, а у виготовленні картону вони використовуються дуже зрідка, і лише в поверхневому шарі в разі необхідності нанесення друку. Кількість наповнювачів визначає кінцеву зольність паперу. За зольністю всі види паперу поділяються на 5 груп: з природною зольністю (без наповнювачів); із зольністю до 6 % (малозольні); із зольністю 6-18 % (середньозольні); із зольністю 18-23 % (підвищеної зольності); із зольністю вище 23 % (високозольні).

Максимально вміст наповнювача в папері зазвичай не перевищує 25-30 %, хоча в деяких випадках може сягати 45 % і більше [65].

Допоміжні хімічні речовини для обробки осадів і очищення стічних вод використовують у вигляді коагулянтів, флокулянтів і сорбентів для збільшення утримання маси на сітці, інтенсифікації процесів освітлення стічних вод і обробки осадів, що утворюються [66].

Традиційною хімічною добавкою, яка забезпечує досягнення необхідної гідрофобності, є каніфоль та різні її модифікації. Каніфоль – суміш різних ізомерних одноосновних смоляних кислот. Загальна формула $C_{19}H_{29}COOH$ [67]. Каніфоль відноситься до природних проклеюючих речовин. Її одержують з хвойних порід деревини. Каніфоль нерозчинна у воді, тому в процесах проклеювання вона використовується у вигляді різних видів клеїв, які отримують шляхом її обробки лугом.

Останнім часом для покращення властивостей клею виконують модифікування каніфолі воднем за температури 120-200 °С та тиску 0,6-11 МПа в присутності каталізаторів, що дозволяє отримати так звану гідратовану каніфоль. Внаслідок такої обробки каніфоль не окислюється на повітрі, світлішає і стає більш пластичною. За підвищення температури обробки каніфолі до 220-250 °С з використанням як каталізатора платини або паладію можна отримати диспропорційовану каніфоль, яка є більш стабільною, стійкою до окиснення і вищої якості.

Клей з хорошими клеючими властивостями для використання за рН 6-9 можна отримати шляхом обробки каніфолі протягом 3-40 годин за температури 150-300 °С багатоатомним спиртом, наприклад, гліцерином, триметилпропаном, дигліцерином та ін. [68]. За необхідності реакцію проводять у присутності розчинника – бензолу, толуолу, ксилолу та ін. Такий клей відрізняється високою стійкістю та відносною дешевизною, а також відсутністю обмежень на добавки поверхнево-активних речовин, захисних колоїдів та ін.

Введення в каніфоль малеїнового ангідриду у кількості до 3 % за температури 150-220 °С дозволяє отримати полімеризовану каніфоль або так званий аддукт, який не окислюється і не кристалізується і широко застосовується для отримання різних типів клеїв.

Перевагою каніфольного клею є висока ефективність за вмісту в композиції паперу близько 5-8 % від маси волокна [69]. Ще кращі результати дозволяє отримати добавка до композиції поряд з каніфольним клеєм поліхлоридів алюмінію. Найбільш придатні такі проклеюючі реагенти для одержання антикорозійних, копіювальних, офсетних, конвертних та інших видів паперу.

Використання аніонних каніфольних смоляних клеїв змушує додатково для утримання дрібного волокна та наповнювачів у паперовій масі застосовувати галуни (сульфат алюмінію). Тому багато уваги приділяється розробці катіонних каніфольних смоляних клеїв. У цьому випадку дисперсії клеїв утримуються на негативно заряджених волокнах за рахунок електростатичних сил, що дозволяє зменшити дозу сульфату алюмінію або взагалі відмовитись від його використання.

Для отримання катіонних клеїв пропонується використовувати проклеювальну композицію, що складається з катіонного полімеру з молекулярною масою більше 15000-30000, укріпленої омиленої каніфолі і катіонного крохмалю. Композиція додається у кількості 2,25-4,5 кг/т суспензії целюлозних волокон. Як показали дослідження, катіонний каніфольний смоляний клей у нейтральних умовах і за високого вмісту CaCO_3 забезпечує ефективність проклеювання в 3 рази вище, ніж аніонний клей у тій же системі [70].

Для отримання каніфольно-парафінового клею в котел спочатку заливають необхідну кількість води і лугу, а потім каніфоль і парафін [64]. За цих умов маса парафіну становить до 20 % маси каніфолі. Як показує досвід, отримання паперу в лужному середовищі дозволяє збільшити продуктивність та скоротити простої папероробної машини, зменшити витрати пари та електроенергії, покращити білість та непрозорість паперу, покращити його довговічність та зменшити забруднення навколишнього середовища.

Використання поліалюмінійхлориду дозволяє проводити проклеювання паперу за рН 7-7,5, покращуючи дренажні властивості паперового полотна та підвищуючи утримання наповнювача та дрібного волокна. Під час виробництва книжкового паперу, що містить 40 % вторинних волокон і 25 % наповнювача, витрата каніфолі для проклеювання становить 2,26 кг/т за витрати поліалюмінійхлориду на рівні 7 кг/т [71].

В роботі [72] описаний ефективний спосіб двокомпонентного проклеювання паперу каніфоллю, диспергованою за рН 7,0, і сульфатом алюмінію. Спосіб нейтрального проклеювання застосовують у виробництві високоякісного паперу, в тому числі і з вторинного волокна. Зростає утримання дрібного волокна, скорочується витрата хімічних речовин, покращуються властивості паперу.

Висока температура розм'якшення полімеризованої каніфолі дозволяє одержувати на її основі високоплавкі смоли [73]. Під час отримання резинатів на основі полімеризованої каніфолі вдається ввести значно більше металу, ніж у разі використання натуральної каніфолі. Стійкість полімеризованої каніфолі до окиснення пояснюється відсутністю кон'югованих подвійних зв'язків.

До сьогодні основні дослідження ведуться в області підбору ефективних каталізаторів полімеризації каніфолі.

Загалом, встановлено, що у виробництвах, де основною сировиною є первинна целюлоза, споживається на 9-25 % менше води та приблизно на 28-70 % менше енергії, ніж у виробництвах, що займаються переробкою вторинної сировини, ефективне використання якої потребує використання великої кількості хімічних допоміжних речовин [74].

Як зміцнюючі агенти для паперу та картону крохмалі залишаються безумовними лідерами у світовій практиці целюлозно-паперового виробництва [75]. Їхня роль особливо зростає в умовах дефіциту високоякісного целюлозного волокна [76, 77]. Екологічні переваги використання крохмалю як зміцнюючого засобу пов'язані з його природним характером і відносно високою здатністю до біодеструкції, яка становить 98 %. Однак крохмалі можуть бути джерелом додаткового забруднення стічних вод за низького їхнього утримання в папері та картоні. Під час перероблення макулатури, що містить у своїй композиції крохмаль, ситуація з утриманням крохмалю та забруднення підсіткових вод посилюється [78].

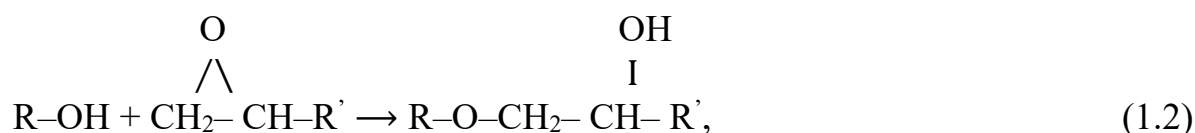
Основні області застосування крохмалю в процесі виготовлення паперу [79]:

- крохмаль може виступати в ролі флокуляційного агенту під час створення паперового листа, допомагає у зневодненні паперової маси, сприяє осадженню лужних клеїв на волокні;
- крохмаль може виступати в ролі поверхневого проклеюючого агенту для склеювання волокон, поліпшення жорсткості волокон і для поліпшення стійкості та стабільності розмірів паперу, а також для покращення друкарських властивостей;
- крохмаль може використовуватися разом із сполуками латексного типу для з'єднання пігментів один з одним і з поверхнею паперу в покритті, що дозволяє збільшити яскравість і гладкість поверхні для забезпечення високої якості однієї або двох сторін паперу чи картону.

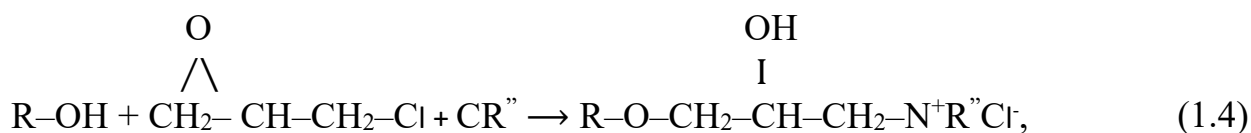
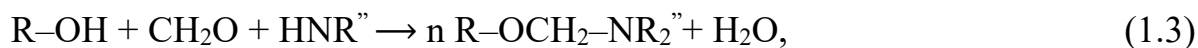
Крохмалі досить широко використовуються у паперовій галузі як зміцнюючі добавки у виробництві картонно-паперової продукції [80]. Використання нативного

крохмалю ускладнено тим, що він характеризується високою в'язкістю його розчину та схильністю до ретроградації [81].

Тому практичного застосування набули модифіковані крохмалі. Наявність та хімічні властивості гідроксидних груп, які є реакційними центрами в молекулі крохмалю, зумовлюють напрямки їхнього модифікування. С-ОН групи легко взаємодіють з альдегідними групами або епоксидними кільцями, у результаті чого відбувається катіонування крохмалів:

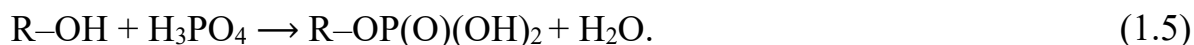


де R – C₆H₉O₄ залишок D-глюкози; R' – H; CH₃; CH₂-Cl.



де R'' – CH₃; C₂H₅; C₂H₄OH.

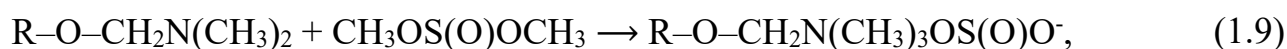
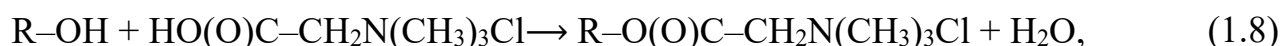
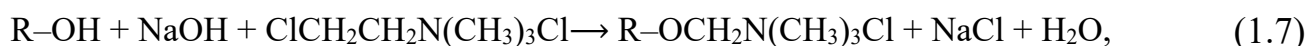
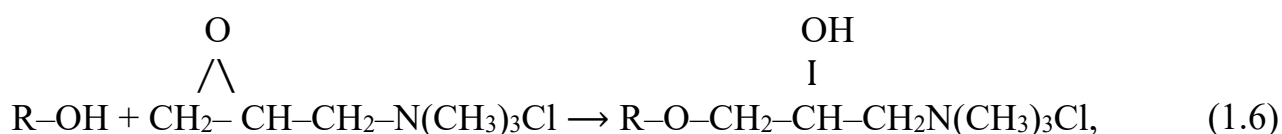
Крім того, можливим є використання фосфорилування для модифікування крохмалів за участю гідроксидних груп полісахаридів:



Але найчастіше для цієї мети використовують натрієві солі о-фосфорної кислоти, оскільки в процесі нагрівання за низьких значень рН відбувається відщеплення води від полісахариду і має місце обуглення крохмалю [82].

Найбільш поширеним та перспективним вважається процес катіонування [83]. У випадку амінування крохмалів спостерігається підвищення стабільності отриманих клейстерів, які також набувають стійкості до ретроградації. Утворюються колоїдні системи, стабілізовані за рахунок поверхневого позитивного заряду на поверхні міцел крохмалів.

Для отримання сильнокатіонованих крохмалів використовують четвертинні амонійні солі або кватернізують крохмали [84, 85].



Найчастіше для вищезгаданих реакцій використовують вторинні чи третинні аміни (діметил- чи триметиламін), які в Україні не виробляються та імпортуються з-за кордону.

Вирішити цю проблему можна шляхом використання більш доступних амінів чи реагентів, здатних їх замінити. Наприклад, аміак має властивості близькі до амінів, але є більш дешевшим реагентом.

Проте недоліком його використання є те, що він є газоподібною речовиною, з якою складно працювати. Крім того, під час взаємодії з формальдегідом в основному утворюється гексаметилентетрамін, а це суттєво знижує вихід продуктів амінування крохмалю. Крім того, за нагрівання в процесі заварювання крохмалю вільний аміак виділяється і потрапляє в атмосферу.

Крохмалі можна використовувати на різних етапах виробництва паперу та картону. Основні напрями використання крохмлів у виробництві картонно-паперової продукції охарактеризовано в таблиці 1.1 [86, 87]. Крохмаль, який використовується

для проклеювання паперової маси, для поверхневого проклеювання та у складі пігментної суміші, є джерелом мікробного росту, запаху та кольоровості підсіткових вод [88].

Таблиця 1.1 – Застосування крохмалу у виробництві паперу та картону

| Вид внесення/нанесення | Додавання в масу | Поверхнєве нанесення | Покриття |
|----------------------------|---------------------------------|---|---|
| Вид крохмалу | Катіонні Амфотерні | Немодифіковані Окиснені | Суміш крохмалу з латексною суспензією та іншими наповнювачами |
| Витрата крохмалу | 0,3-4 % | 2-6 % | 0,5-2 % |
| Мета застосування крохмалу | Надання міцності у сухому стані | Покращення друкарських властивостей, поверхневих властивостей | Покращення оптичних та друкарських властивостей |

Під час розриву полотна обіговий брак повертається на переробку, і катіонні крохмалі залишаються зв'язаними з целюлозою, а в разі диспергування вони утворюють агрегати з аніонними матеріалами, утворюючи частинки більших розмірів, які ефективно утримуються в папері, зменшуючи вміст крохмалу в стоках.

Ключовими кроками в управлінні вмістом крохмалу є додавання біоциду для запобігання його деградації бактеріями, що пригнічує утворення патогенної мікрофлори в технологічному процесі.

1.3 Інтенсифікація процесів очищення підсіткових вод з використанням первинних целюлозних волокон для заміни макулатури

Ефективним технологічним прийомом, який дозволить забезпечити високоефективне локальне очищення підсіткових вод від виробництва паперу та картону, може бути заміна макулатури на первинне целюлозне волокно, що дозволить зменшити вимої дрібного волокна. Рослинна біомаса – лігноцелюлозний комплекс,

який в основному складається з целюлози (40-60 %), геміцелюлози (10-40 %) і лігніну (15-30 %), з незначною кількістю екстрактивних речовин різної природи та неорганічних сполук [89]. Зазначені компоненти з'єднані між собою як нековалентними так і ковалентними зв'язками [90]. Лігноцелюлозна біомаса визнана важливим ресурсом для виробництва відновлюваної енергії, біопалива, біохімічних речовин та продукції народного споживання [91]. Лігноцелюлозну біомасу можна отримати з багатьох джерел рослинного походження, від відходів лісового та сільського господарства, а також харчової промисловості, до технічних та енергетичних культур.

Целюлоза – полісахарид гомополімерної природи, який складається із різної кількості ланок β -D-глюкопіранози, які з'єднані одна з одною 1-4-глюкозидним зв'язком (рис. 1.1) [92].

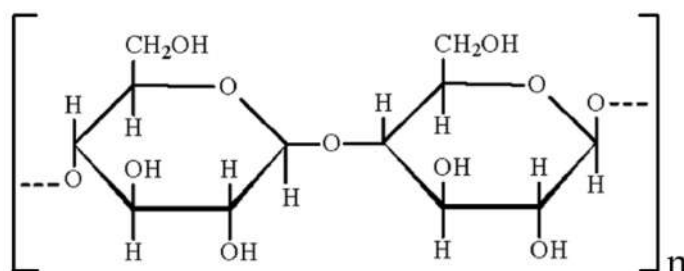


Рисунок 1.1 – Елементарні ланки макромолекули целюлози.

Дві «кінцеві ланки» целюлозної макромолекули відрізняються від середніх ланок. Так званий «лівий» залишок D-глюкози характеризується наявністю додаткового гідроксилу біля 4 атома вуглецю, в той час як «правий» залишок є редукуючим (відновлюючим), оскільки може бути в альдегідній формі (рис. 1.2).

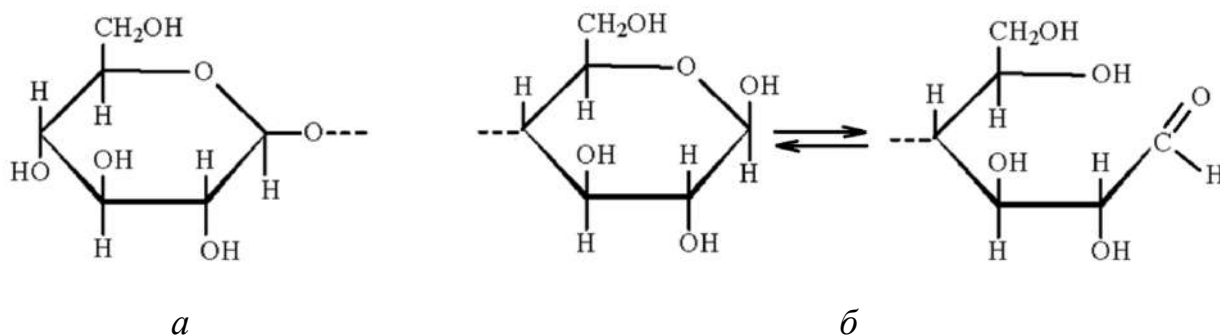


Рисунок 1.2– Кінцеві ланки макромолекули целюлози:

а – «ліва»; б – «права».

Завдяки вмісту різних оксигеномісних функціональних груп ($-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}$, $-\text{COOH}$), які містять неподілену пару електронів на атомах оксигену, целюлоза може проявляти різноманітні властивості, зокрема, сорбційні та може виступати поглиначем іонів важких та перехідних металів з водного розчину за рахунок реалізації механізму комплексоутворення за участю електродонорних груп. До того ж, целюлоза це слабка полікислота, протони якої обмінюються у водному розчині на катіони металів:



Взаємодія невивіленої целюлози з йонами різних важких металів може розглядатися як йонний обмін за рахунок присутніх в цьому волокнистому природному полімерному комплексі компонентів неорганічного (мінеральні речовини) та органічного (пектинові речовини, пентозани, гексозани, залишковий лігнін) характеру [93].

Лігнін – другий за поширеністю тривимірний природний полімер, на який припадає 10-35 % лігноцелюлозної біомаси. Лігнін, на відміну від целюлози, є гетерополімерною сполукою ароматичної природи, яка складається з фенілпропанових структурних одиниць, які зв'язані між собою різними хімічними зв'язками. На відміну від лігніну хвойних порід деревини, який складається переважно з структур гваяцилпропана, та лігніну листяних порід деревини, який, наряду з гваяцилпропановими структурними одиницями, містить сирингілпропанові структурні одиниці, до лігнінів однорічних рослин, крім гваяцилпропанових та сирингілпропанових, входять також p -гідроксифенілпропанові структурні одиниці (рис. 1.3), які є похідними пірокатехіну, пірогаллола та фенола відповідно.

Загалом, лігнін це поліфункціональна сполука, яка містить функціональні групи різних типів: метоксильні, гідроксильні, карбонільні, карбоксильні. В лігнінах гідроксильні групи $-\text{OH}$ можуть бути зв'язані з ароматичним кільцем, тобто фенольні,

або з пропановим ланцюгом, тобто аліфатичні (спиртові). Карбонільні групи $-CO-$ входять до складу як кетонів, так і альдегідів та карбонових кислот.

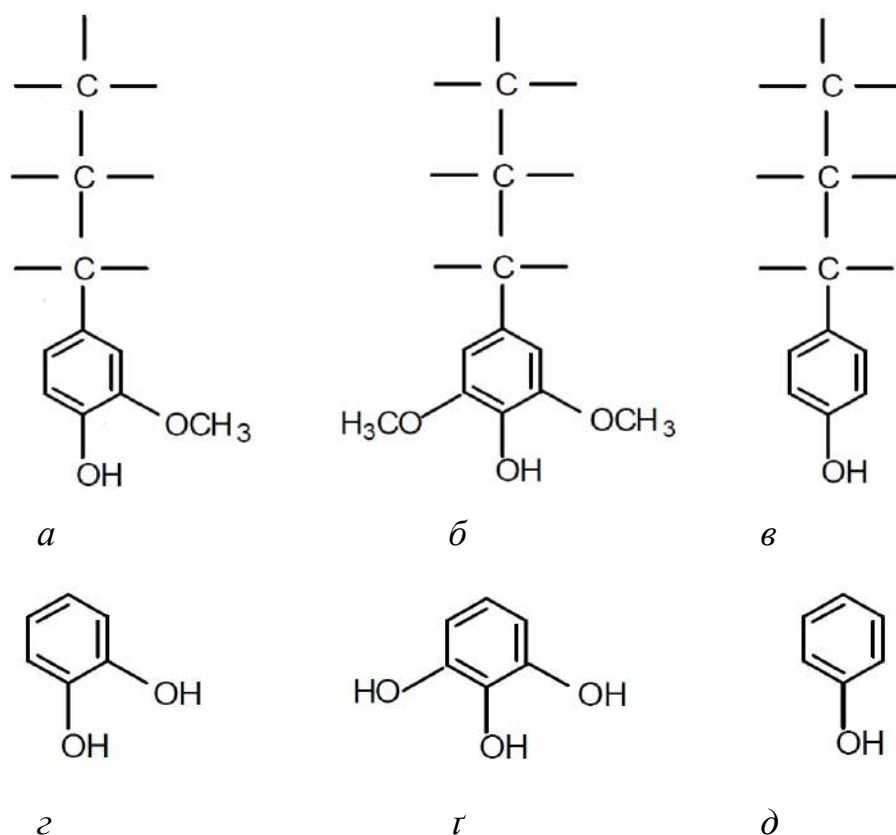


Рисунок 1.3 – Структурні одиниці макромолекули лігніну:

а – гваяцилпропанова; б – сингільпропанова; в – фенілпропанова;
г – пірокатехін; е – пірогаллол; д – фенол.

Карбоксильні групи майже не зустрічаються в природному лігніну або присутні в досить незначних кількостях. Карбоксильні, фенольні гідроксильні та енольні гідроксильні ($-OH$, які знаходяться біля подвійного зв'язку) групи характеризуються кислотними властивостями, тобто вони здатні дисоціювати з відщепленням протона H^+ та з утворенням феноксида (ArO^-) або алкоксид-йона ($AlkO^-$) [94, 95].

Загалом, лігноцелюлозна біомаса має гетерогенну природу, оскільки її хімічний склад може змінюватися для одних і тих самих культур залежно від місцевості, умов вирощування та клімату [96]. І цей факт має бути врахований у виборі технології переробки рослинної сировини, оскільки суттєво впливає на вихід цільового продукту [97].

Оцінка хімічного складу рослинної сировини є необхідною для оптимізації підходів її переробки з одержанням різних продуктів на основі її компонентів: целюлози, цукрів, фенольних речовин, органічних кислот. Серед всіх структурних компонентів целюлоза є одним з основних компонентів і вважається найнеобхіднішою біомасою у світі для паперової промисловості та енергетичної.

Можна виділити багато переваг використання недеревної сировини, у порівнянні з деревною, для потреб хімічної промисловості. У країнах, що мають дефіцит лісових ресурсів, недеревна біомаса є ефективною альтернативою імпорту деревини, целюлози або паперу. У деяких країнах великі площі, відведені під посівні угіддя, а це, в свою чергу, призводить до утворення значної кількості сільськогосподарських відходів та побічних продуктів агропромислового комплексу, куди також входить і харчова промисловість [98]. Найпоширеніша практика утилізації рослинних відходів - спалювання на полях [99, 100] або використання як підстилки для домашньої худоби [101]. Застосування недеревної біомаси у вигляді рослинних відходів збільшує додану вартість агропродовольчих культур, шляхом використання для отримання продуктів, які користуються попитом, наприклад, паперу [102, 103].

Доступність сировинної бази дуже важливий фактор, який враховують під час проектування промислового об'єкта з виробництва волокнистих напівфабрикатів. Доступність пов'язана з близьким розташуванням різних лігноцелюлозних сировинних матеріалів, які можна використовувати за відповідним призначенням.

Серед недеревної рослинної сировини (НДРС) найбільш перспективними для целюлозно-паперової та енергетичної промисловості є стебла злакових культур (пшениці, жита, рису) і технічних рослин (льон, бавовна, коноплі), основними перевагами, яких є щорічне поновлення і низька вартість, у порівнянні з деревиною. Перше місце у світі за обсягами вирощування та переробки серед недеревних видів рослинної сировини займають злакові культури.

Через великі площі вирощування солома злакових культур є найбільш поширеним сільськогосподарським відходом для виробництва паперової маси. Солома злакових культур є перспективною сировиною для одержання целюлозних

продуктів [104, 105]. Щодо відходів агрохарчової промисловості, що можуть бути використані для виробництва целюлозних продуктів, слід віднести багасу від переробки цукрової тростини та відходи пальмової промисловості [106].

Що стосується альтернативної сировинної бази для виробництва целюлозних волокнистих напівфабрикатів, її можна класифікувати на три групи: 1) дикоростучі рослини, такі як бамбук, різні види очерету тощо [107]; 2) рослини промислового використання, такі як сорго, джут, коноплі, кенаф, льон тощо [108, 109]; 3) сільськогосподарські культури [110].

Функціонування целюлозно-паперової промисловості пов'язане з тривалим зберігання вихідної сировини. У випадку використання сировини, яка збирається лише в певний період року, зберігання є визначальним фактором в організації ефективної роботи підприємства. Таку сировину необхідно збирати для того, щоб задовольнити річні виробничі потреби для безперебійної роботи підприємства протягом цілого року з використанням встановленої потужності.

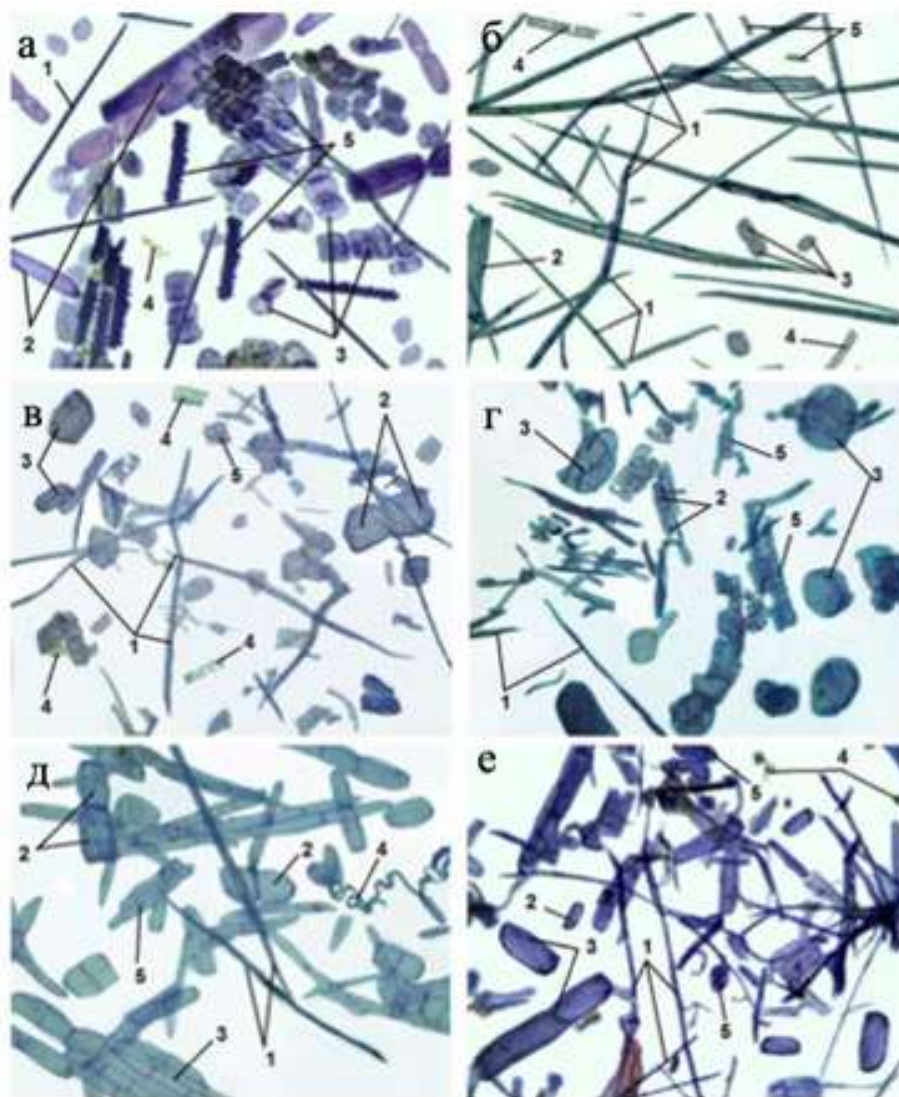
Разом з тим, недеревна лігноцелюлозна сировина здатна легше руйнуватися, що пов'язано з її структурними властивостями та більшою вологістю у порівнянні з деревиною. Загалом з усіх факторів, що впливають на зберігання такого типу сировини, найбільш важливим є залишкова вологість та відносна вологість навколишнього середовища. Солома пшениці, пагони лози та стебла бавовни можуть добре зберігатися в середовищах з відносною вологістю нижче 60-70 % протягом 10 або 12 місяців [111].

Теоретично будь-яка рослинна біомаса, що має волокнисту структуру, може бути використана як сировина для виробництва целюлозних волокнистих напівфабрикатів. Але на практиці це не так. Важливе значення має вміст високомолекулярної полісахаридної складової в рослині, оскільки крім целюлозних волокон вона містить багато неволокнистих компонентів.

Крім того, самі волокна сильно відрізняються в різних рослинах щодо довжини, ширини, тонкої структури або мікроструктури, а також хімічного складу. В одній і тій самій рослині є різні види волокон. Один і той же тип волокна не однаковий за розмірами. З цієї причини говорять про «середню довжину волокна». Довжина

волокна є одним з найважливіших параметрів, що впливає на міцність паперового аркушу [112].

В роботі [113] наведено результати дослідження мікроскопічної будови стебел технічних та злакових культур (рис. 1.4).



Збільшення: 8x10.

Рисунок 1.4 – Мікроскопічна будова різних представників недеревної рослинної сировини:

а – пшенична солома; б – солома ріпаку; в – амарант; г – лаватера; д – свербіга; е – щавнат; 1 – волокна склеренхіми; 2 – судини; 3 – клітини паренхіми; 4 – судини зі спіральними потовщеннями; 5 – клітини епідермісу.

За результатами мікроскопії встановлено, що основна частина анатомічних елементів стебел однорічних та багаторічних рослин, головним чином, представлена

довгими вузькими тонкостінними і товстостінними волокнами – склеренхімними клітинами, які характеризуються веретеноподібною формою та мають видовжені гострі кінці. Волокна однорічних та багаторічних рослин характеризуються наявністю внутрішніх каналів, розмір яких варіюється від вузьких до широких, причому у соломи пшениці, лаватери і щавнату канал є тонким і малопомітним. Характерним для волокон ріпаку є наявність рівномірного каналу по всій довжині волокна, для амаранту і свербиги – нерівномірного з потовщеннями та звуженнями. Поверхня склеренхімних волокон має поперечну шороховатість.

Стебла НДРС містять у своєму складі судини різних розмірів і форми. Основна частина судин всіх однорічних рослин, головним чином, представлена вузькими клітинами з округленими кінцями. Судини в 2-5 рази ширше склеренхімних волокон. Діагностичною ознакою лаватера є наявність довгих широких судин, які в 8-10 разів ширше волокон. НДРС характеризується також наявністю судин зі спіральним і кільчастим потовщенням, які в основному руйнуються в процесі термічної обробки і призводять до засмічення паперової маси [114].

Мінімальна довжина волокон, необхідна для отримання необхідних властивостей паперу, залежить від багатьох факторів, і довжина волокна, не єдиний фактор, який впливає на показники міцності паперу. Різні довжини волокон можуть забезпечувати необхідні показники міцності різних видів паперу. Крім того, більша довжина волокна хоч і може забезпечити високу міцність, але, як правило, не може забезпечити рівномірність просвіту паперового полотна. Коротше волокно, з іншого боку, забезпечує рівномірні властивості по периметру полотна [115].

Хімічний склад, який дає змогу оцінити відсотковий вміст основних хімічних компонентів в лігноцелюлозних матеріалах (зазвичай целюлози, геміцелюлоз, лігніну, а також екстрактивних речовин і золи), представляє великий інтерес, оскільки може вказати на їхнє можливе застосування для отримання целюлозних волокнистих напівфабрикатів. Для визначення хімічного складу рослинної сировини зазвичай використовують методи випробувань TAPPI [116] та аналітичні методи NREL (Національна лабораторія відновлюваної енергії NREL/TP-510-42168) [117]. Порівняння результатів, отриманих різними авторами, показало, що спостерігається

хороша узгодженість в хімічному складі для кожного конкретного матеріалу. Іноді з'являються розбіжності, які можуть бути пов'язані з різними методиками дослідження, а також з різним походженням, умовами вирощування і різновидом сировини, що вивчається [118].

Україна – агропромислова країна, сільськогосподарські угіддя займають 42 млн га або 70 % загального фонду країни, причому 78,9 % це орні землі (рілля) та багаторічні насадження. Тільки в Україні щорічно невикористаними на полях залишається до 20 млн т пшеничної соломи. Близько 529 млн т соломи пшениці щороку генерується у всьому світі [119]. Більше того, у всьому світі та Європі пшенична солома друга за кількістю та найбільшим запасом біомаси після рисової соломи [120].

Основні виробники пшениці знаходяться в Південній Азії, Східній Європі, Північній Америці та Східній та Центральній Азії. Для Європейського Союзу пшениця є набагато більш домінуючою культурою порівняно з рисом. Залежно від сорту пшениці і від умов її вирощування з 1 га збирають 1,4-3,5 т пшеничної соломи. В останні роки в світовому сільському господарстві збільшуються посівні площі під рапс – технічну культуру, масло з насіння якої застосовується для виробництва біодизелю. Ріпак (*Brassica napus*) – олійна рослина сімейства капустяні (*Brassicaceae*), яка в основному використовується для отримання біопалива. Основними постачальниками ріпакового насіння є Європейський союз, Китай, Канада, Індія і Україна. Солома ріпаку, яка залишається після збору врожаю, може розглядатися як альтернатива деревині для отримання волокнистих напівфабрикатів різного призначення [121, 122].

Вчені-селекціонери займаються виведенням нових високопродуктивних рослин з високою урожайністю зеленої маси. До числа таких рослин відносяться амарант, лаватера, свербіга, щавнат, які виведені з метою одержання дешевого паливного матеріалу. Амарант (*Amaranthus*) це однорічна трав'яниста рослина, яке має високу врожайність зеленої маси (з 3,5 до 8,6 т/га) і використовується у виробництві кормів, випічки, фармацевтичної та парфумерної промисловості. Лаватера (*Lavatera*) – трав'янистий напівчагарник сімейства мальв (*Malvaceae*), який налічує до 25 видів і

поширений в областях чорноземної смуги Європейської частини України, північного Кавказу і півдня Сибіру.

Щавнат – культура, виведена в Національній Академії Наук України шляхом гібридизації та багаторічною селекцією шпинату і щавлю Тян-Шанського, має високу продуктивність стебла (10-15 т/га а.с.с.). Стебла цих рослин містять у своєму складі волокнисту полісахаридну складову, а отже теж можуть розглядатися як альтернатива деревній сировині для виробництва целюлози [123, 124].

Виробництво волокнистих напівфабрикатів з будь-якої сировини полягає у відокремленні та розділенні целюлозних волокон шляхом часткової або повної делігніфікації за допомогою фізичних або хімічних методів. Для отримання целюлозних продуктів з альтернативних недеревних матеріалів використовувалися різні хімічні способи з застосуванням різних хімічних реагентів.

Загалом НДРС має меншу щільність і більш пористу структуру, у порівнянні з деревиною, а також у більшості випадків менший вміст лігніну, що означає менші енергетичні та хімічні витрати під час виробництва целюлози. Крім того, така сировина має коротший цикл росту, досягає зрілості швидше, ніж деревні породи, і в багатьох випадках характеризується більшим виходом кінцевого продукту [125].

Історично, НДРС (бавовняне та лляне ганчір'я) основним ресурсом для виробництва целюлози та паперу і лише у XIX столітті через недостатню кількість традиційної сировини виникла необхідність використовувати деревину для забезпечення існуючих потреб в паперовій продукції [126]. Сьогодні основною сировиною для ЦПП є деревне волокно листяних або хвойних порід, що використовується для виробництва целюлози та паперу. Близько 90-92 % целюлози та паперу у світі виробляється з деревини [127].

Загальна потужність виробництва целюлози та паперу з деревних ресурсів становить понад три млн т на рік [128]. За офіційними даними, в 2019 році світові потужності виробництва та споживання паперу та картону досягли 419,7 млн т та 423,3 млн т відповідно [129].

Через екологічні проблеми та виснаження деревних ресурсів в різних куточках світу все більше уваги приділяється швидко відновлюваним сировинним джерелам,

таким як НДРС. Щорічне зростання попиту на споживання паперу з первинної целюлози є основною причиною використання порід деревини як основної сировини, що призводить до масового вирубування лісів. А це, в свою чергу, впливає на екологічний баланс, призводить до знищення середовища існування багатьох видів тварин та мільйона видів рослин, сприяє зміні клімату.

Сьогодні перероблений папір відіграє важливу роль у ЦПП багатьох країн. У світлі дефіциту деревної сировини, економічна ефективність досягається шляхом використання вторинних волокон – макулатури. На жаль, папір із 100 % вторинної сировини є низькоякісним і має обмежене застосування саме через низьку міцність вторинного волокна, яка зменшується з кожним наступним циклом гідратації-дегідратації, крім того, значно погіршується якість підсіткових вод [130].

Така ситуація виникає через явище незворотного ороговіння волокон, що призводить до того, що волокно втрачає свою еластичність та здатність до набухання [131]. Щоб вирішити цю проблему, світ шукає альтернативні ресурси для заміни дорогого первинного целюлозного волокна та низькоякісного вторинного волокна у паперовій промисловості. Застосування недеревних ресурсів шляхом раціонального та інноваційні використання для одержання волокнистих напівфабрикатів можна розглядати як суттєву альтернативу деревному волокну. Застосування НДРС також пропагує концепцію «від відходів до багатства» (“from waste to wealth”) та «вторинної сировини» (“recyclable material”), яка спрямована на побудову сталого та здорового суспільства шляхом ефективного використання ресурсів та технологій.

Недеревні волокна можна отримати з трьох основних джерел: сільськогосподарських рослин, технічних культур та рослин, що ростуть природно [132]. Сільське господарство є важливою галуззю економіки багатьох країн світу. Сільськогосподарські відходи або побічні продукти, які утворюються після збирання врожаю, мало використовуються, а просто утилізуються. Диверсифікація галузі матиме вирішальне значення для заохочення економічної стабільності саме шляхом ресурсоефективної переробки сільськогосподарських відходів з отриманням нових корисних продуктів із доданою вартістю. Виробництво целюлози та паперу з недеревних матеріалів має ряд переваг у порівнянні з деревиною, таких як легкість

делігніфікації, можна отримати якісну вибілена целюлозу, менші енергетичні затрати на одержання целюлози та підготовку паперової маси [133, 134].

Використання НДРС може допомогти у вирішенні питання дефіциту волокна, проте існують певні проблеми при використанні сільськогосподарських відходів для потреб ЦПП, з якими нелегко впоратися. Під час зберігання НДРС, як правило, псується і забарвлюється, зменшується вихід волокнистої маси та зменшується її білість. Целюлоза з НДРС повільно зневоднюється, а отже, формування паперу не можливе на високих швидкостях машини.

Не менш важлива проблема – проблема видалення кремнію із системи, якій входить до мінеральної складової рослинної сировини, і здатен формувати відкладення у випарних апаратах, нагрівачах, трубопроводах, зменшуючи продуктивність обладнання. Інший виклик це хімічний склад, який залежить від пори збору врожаю, географічного розташування, умов вирощування [135].

НДРС комерційно використовуються в країнах з обмеженою лісистістю. Китай та Індія використовують бамбук, джут, рисову соломку та багасу як альтернативу деревного волокна у виробництві паперу [136]. Тому альтернативні ресурси целюлози з вторинної сільськогосподарської сировини вважаються придатними до використання у целюлозно-паперовій промисловості різних країн, що є також економічно та екологічно вигідним оскільки це також усуває проблему утилізації твердих рослинних відходів. Сільськогосподарські відходи також відносяться до органічних відходів і можуть бути перспективною сировиною не лише для паперової галузі, а і для гідролізної та хімічної в цілому.

Для целюлозно-паперового напрямку переробка рослинної сировини шляхом делігніфікації є необхідна і обов'язкова. Делігніфікація – процес вилучення целюлозних волокон з рослинної сировини. Основним компонентом волокон є целюлоза – полісахарид необхідний для виробництва різних видів паперу [137]. Зазвичай процес виробництва целюлози можна проводити за допомогою одного з трьох типів обробки: хімічної, механічної (включаючи термомеханічну) та напівхімічної [138].

Сьогодні багато країн світу надають перевагу ресурсам однорічних та багаторічних рослин як альтернативним видам волокон у целюлозно-паперовій промисловості через зростання цін на деревні ресурси, обираючи місцеву доступну сировину. У таблиці 1.2 наведено список 25 країн, які найбільше використовують недеревні волокна.

Таблиця 1.2 – Країни-лідери з виробництва целюлози з однорічних та багаторічних рослин

| Країна | Обсяги виробництва недеревної целюлози, 1000 т | Продуктивність целюлози з НДРС, % | Загальна потужність виробництва целюлози з НДРС, % |
|-----------------|--|-----------------------------------|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Китай | 17,7 | 84,2 | 70,7 |
| Індія | 2,0 | 61,3 | 8,0 |
| Пакистан | 491 | 100 | 1,96 |
| Венесуела | 260 | 65,0 | 1,1 |
| Колумбія | 252 | 46,8 | 1,0 |
| Мексика | 230 | 24,1 | 0,92 |
| Таїланд | 221 | 34,2 | 0,88 |
| Туреччина | 191 | 27,4 | 0,76 |
| Бразилія | 182 | 8,0 | 0,73 |
| Греція | 160 | 84,2 | 0,64 |
| Італія | 145 | 23,6 | 0,58 |
| Аргентина | 141 | 12,8 | 0,56 |
| Іспанія | 141 | 7,2 | 0,56 |
| Єгипет | 127 | 100 | 0,51 |
| Південна Африка | 113 | 7,0 | 0,45 |

Продовження табл. 1.2

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------|-----|------|------|
| Куба | 108 | 100 | 0,43 |
| Ірак | 101 | 100 | 0,40 |
| В'єтнам | 100 | 40,0 | 0,40 |
| Іран | 90 | 25,0 | 0,36 |
| Індонезія | 86 | 1,4 | 0,34 |
| Еквадор | 77 | 100 | 0,31 |
| Бангладеш | 75 | 34,3 | 0,3 |
| Румунія | 74 | 9,3 | 0,3 |
| КНДР | 50 | 47,2 | 0,2 |
| Перу | 50 | 100 | 0,2 |

На ці країни припадає 99 % загального обсягу недеревного волокна, що використовується у виробництві паперу [139].

Натронне варіння рослинної сировини є найдавнішим відомим процесом виготовлення целюлози, який полягає в обробці подрібненої сировини розчином гідроксиду натрію заданої концентрації за певної температури та тривалості, які варіюють в залежності від того, яка вихідна сировина використовується та яке призначення кінцевого продукту [140, 141]. Відпрацьована також і технологія переробки відпрацьованих чорних щолоків шляхом спалювання з наступним відновленням варильного реагенту.

На сьогоднішній день розроблені способи одержання волокнистих напівфабрикатів натронним способом з різної альтернативної недеревної сировини, зокрема сільськогосподарських відходів, таких як солома пшениці [142] та рису [143], стебел соняшнику [144], ріпаку [145], кенафу [146] пагонів лози [147], багаси цукрової тростини [148]. Одержання натронної целюлози також може відбуватися з використанням каталітичних добавок, таких як антрахінон та парабензохінон, які прискорюють процес делігніфікації та стабілізують вуглеводи, покращуючи вихід целюлозного продукту порівняно зі звичайним некаталітичним варінням [149].

Іншим традиційним способом одержання целюлози є сульфатний. Назва «сульфатний» пов'язана з тим, що реагент, який додають в систему регенерації варильних розчинів, це сульфат натрію, а не сульфід натрію, хоча справжнім делігніфікуючим агентом, який діє під час реакції, є сульфід, який утворюється під час відновлення варильних компонентів чорних щолоків [150].

Процес можна розділити на дві частини: перша – одержання целюлози, а друга – відновлення хімічних реагентів, що використовуються для варіння. Причому на етапі відновлення реагентів органічні сполуки, розчинені в чорному щолоку, використовуються для виробництва енергії, таким чином зменшуючи забруднення виробничих стоків.

Одержання целюлози сульфатним способом вивчали на прикладі таких альтернативних недеревних матеріалів, як деревина оливкового дерева [151], пагони лози [152], пшенична [153] та рисова [154] солома, кенаф [155], багаса цукрової тростини [156]. Результати досліджень показують, що через більш доступну структуру цих матеріалів через низьку щільність порівняно зі деревиною, процес варіння відбувається зі значними втратами полісахаридних компонентів, які гідролізують та переходять у варильний розчин.

Сульфітну целюлозу отримують варінням лігноцелюлозного матеріалу з розчином бісульфіту та діоксиду сірки [157]. Варильний розчин отримують шляхом спалювання сірки для отримання діоксиду сірки, який поглинається водною основою кальцію, магнію, натрію або амонію. Важливими фактором «сульфітного» процесу варіння є просочення рослинної сировини варильними реагентами, розміри рослинних трісок, температуру та час, тиск у варильному котлі, рН варильного розчину, концентрація двоокису сірки (загального та вільного) та ін. Запропоновано декілька «сульфітних» процесів, серед яких кислотний сульфітний, бісульфітний, лужний сульфітний, багатостадійний сульфітний [158]. Запропоновано використовувати солей молібдату або антрахінону як каталізаторів, досягаючи стабілізації полісахаридів і прискорення делігніфікації [159, 160].

Останніми десятиліттями у світі суттєво змінилося ставлення до традиційних способів одержання целюлози з огляду на необхідність екологізації виробництв.

Високі вимоги до якості промислових стоків та викидів промислових підприємств гостро поставили питання про необхідність повної відмови вже в недалекому майбутньому від виробничих технологій, які базуються на використанні сполук сірки та хлору. Це стимулює пошук нових шляхів делігніфікації, більш безпечних для навколишнього середовища.

Нині перспективні напрямки в розробці екологічно безпечних і економічно вигідних процесів одержання целюлози пов'язані з використанням методів органосольвентної делігніфікації. Ці процеси характеризуються тим, що відділення лігніну від лігноцелюлозних матеріалів відбувається шляхом його сольобілізації органічним розчинником, який потім можна регенерувати, у результаті чого утворюється концентрат, багатий лігніном, з якого можна отримати цінні продукти [161].

Як розчинники, що використовуються для окиснення, розчинення та видалення лігніну з рослинної сировини, можуть використовуватися різні класи органічних сполук – спирти одноатомні та багатоатомні, кетони, аміни, феноли, сульфоксиди, карбонові кислоти, етери та естери [161-164]. Вони суттєво різняться за своїми хімічними властивостями і, відповідно, за характером взаємодії з полісахаридними та ароматичними компонентами рослинної сировини.

Використання органосольвентних варіантів дає можливість отримати целюлозу з більшим виходом, низькою зольністю, дозволяє виключити викиди токсичних речовин в атмосферу та зменшити скиди промислових стічних вод за рахунок використання замкнутого циклу водокористування, а також значно спростити схему виробництва і регенерації делігніфікуючих (варильних) реагентів, виключивши з технологічної схеми процеси каустизації та регенерації вапна. За цих умов стає можливим скоротити промислові площі і капітальні затрати на 30 %.

Делігніфікація рослинної сировини за допомогою спиртів вважається найбільш селективним процесом розділення лігноцелюлозного комплексу. Широко досліджений етанольний процес, а саме вплив концентрації спирту, температури, часу та співвідношення рідина/тверда речовина на характеристики целюлозних продуктів, отриманих з різної альтернативної сировини, включаючи оливкове дерево

[165], солому пшениці [166], стебла соняшнику [167], стебел бавовнику [168]. Наприклад, у випадку з пшеничної соломи, за умови варіння протягом 60 хв за температури 200 °С з концентрацією етанолу 75 %, отримують целюлозний продукт з невисоким значенням виходу на рівні 37,6 %, вміст холоцелюлози складає 88,8 %, α -целюлоза – 46,9 %, лігніну – 7,2 %.

Науковцями було проведено ряд досліджень із застосуванням ацетону розчинника лігніну пшеничної соломи [169]. За результатами досліджень зроблено висновок, що оптимальними параметрами процесу делігніфікації із застосуванням ацетону як делігніфікуючого реагенту є температура 200 °С, тривалість 100 хв і концентрація ацетону 55-60 %.

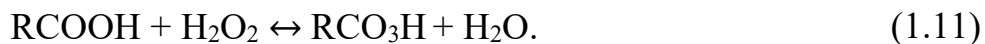
Поряд із зазначеними процесами, делігніфікація із застосуванням органічних кислот є найбільш перспективним процесом одержання целюлозних продуктів та виділення лігніну. Найпоширенішими є процеси з використанням оцтової та мурашиної кислоти [170, 171].

Дослідження процесу варіння пшеничної соломи оцтовою та мурашиною кислотою дозволило встановити вплив основних параметрів на вихід кінцевого продукту. Порівнюючи результати, отримані за варіювання тривалості варіння від 0,5 до 2 год, температур 75-200 °С і при концентраціях мурашиної та оцтової кислот 50-100 % і 50-80 % відповідно, зроблено висновок, про те, що в усіх досліджених діапазонах варіювання параметрів делігніфікації волокнисті продукти одержані з використанням оцтової кислоти характеризуються більшим виходом та меншим вмістом лігніну у порівнянні з целюлозою, одержаною делігніфікацією мурашиною кислотою.

Загалом, варто відмітити, що делігніфікація органічними кислотами відбувається за нижчих температур, а отже має місце економія хімічних реагентів та енергії для нагрівання.

Перспективним з точки зору економіки та екології є використання як делігніфікуючих реагентів – розчинів надкислот. Надоцтова кислота здатна окиснювати лігнін і переводить його в розчинний стан і так вона практично не впливає на структуру полісахаридів рослинної сировини, внаслідок чого

здійснюється процес селективної делігніфікації. Ацетилювання органічної кислоти пероксидом гідрогену є найбільш простим способом отримання органічних надкислот [172]:



де R – H, CH₃ та ін.

В процесі делігніфікації рослинної сировини органічна кислота витрачається на генерування надоцтової кислоти, а по мірі окиснення ароматичної складової вона регенерується і залишається у відпрацьованому варильному розчині. Оцтова кислота як така майже не приймає участь в реакціях окиснення лігніну і тому може бути повністю регенерована і повернута в технологічний процес варіння. Пероксид гідрогену у варильному розчині реагує з оцтовою кислотою і, головним чином, витрачається на утворення надоцтової кислоти. Більш того, частково пероксид гідрогену втрачається в процесі варіння, через те що за нагрівання він розкладається з виділенням молекулярного кисню. Незворотні втрати пероксиду гідрогену за рахунок його розкладання складають ~ 23 % від кількості у вихідному розчині, витрата на реакції варіння ~ 35 % від маси рослинної сировини. Пероксид, що залишається у відпрацьованому варильному розчині після делігніфікації, повністю розкладається на стадії регенерації органічної кислоти [173].

Органосольвентна делігніфікація рослинної сировини розчином, що містить оцтову кислоту та пероксид гідрогену, складається з трьох основних стадій, зокрема, генерації основного делігніфікуючого реагента – надоцтової кислоти, окиснення лігніну та його переходу у розчинний стан, регенерації органічного розчинника [174]. Як вихідна сировина для отримання целюлози надоцтовим способом може бути використана будь-яка рослинна сировина [175]. Відмінності в поведінці різної сировини можуть бути обумовлені особливостями як анатомічної її будови, що впливає на глибину та швидкість проникнення реагентів, так і хімічної будови, що визначає реакційну здатність лігніну, а також фракційним складом [176].

Під час дослідження впливу фракційного складу різних порід деревини на вихід волокнистого продукту з деревини ялини, сосни, ялиці, кедр, модрина, берези, осики

і тополі встановлено, що всі хвойні породи утворюють групу з середнім виходом волокнистого напівфабрикату близько 62 % та масовою часткою лігніну в целюлозі близько 2,4 %. З цієї групи помітно виділяється тільки модрина, після варіння якої вихід непровару є найбільшим і складає 25 %. Це, очевидно, є наслідком вищої щільності модринової деревини. Аналогічне явище спостерігається і в інших способах варіння модрини.

Деревина всіх листяних порід проварюється за тих же умов значно глибше і однорідніше; за вихода волокнистої маси 52-60 % і повній відсутності непровару, частка лігніну в целюлозі складає близько 1,3-2 % [177]. Різна швидкість і глибина делігніфікації хвойної і листяної деревини в надоцтовому варінні може викликати технологічні ускладнення за їхньої спільної переробки. Примусове просочення деревини хвойних порід варильним розчином (вакуумування) значно покращує результати надоцтової делігніфікації [178, 179].

Збільшення товщини частинок рослинної сировини (крупна фракція) призводить до підвищення виходу волокнистого продукту під час варіння. Частка лігніну, що розчиняється, зменшується або залишається незмінною. Отже, істотно зростає роль масообмінного процесу – дифузійного і капілярного проникнення реагентів всередину частинок – як лімітуючої стадії варіння [180].

При використанні більш крупної фракції сировини (20 x 11 x 0,5 см) обмеження процесів масопереносу призводять до конденсації лігніну на поверхні целюлозного волокна під час делігніфікації. Звести до мінімуму цей небажаний ефект можна або примусовою циркуляцією варильного розчину, або зменшенням розміру часток рослинної сировини [181].

Ефективним прийомом зменшення вмісту лігніну є застосування стадії лужної обробки волокнистого продукту задля екстракції продуктів окисної деградації лігніну, що дозволяє знизити витрату пероксиду гідрогену на стадії окиснення лігніну [182]. Негативним наслідком лужної екстракції окиснених продуктів є зниження виходу технічної целюлози через видалення частини полісахаридів лігновуглеводного комплексу рослинної сировини.

Важливим фактором, що впливає на перебіг процесу органосольвентної делігніфікації, є температура процесу. Підвищення температури призводить до зменшення виходу волокнистого продукту, що пов'язано з інтенсивним окисненням лігніну, геміцелюлоз і аморфної частини целюлози до розчинних низькомолекулярних сполук [183].

Використання кисню для делігніфікації має суттєвий практичний інтерес для розробки новітніх екологічно безпечних технологій отримання целюлозних продуктів і розвитку теоретичних основ хімізму процесів, що протікають з компонентами рослинної сировини [184]. Процес делігніфікації це по суті вплив на рослинну сировину одночасно як варильного розчину, так і кисню. Вода сприяє іонізації кислоти, необхідної для перебігу процесу ацетолізу лігніну, і активації лігноцелюлозного комплексу деревини (набухання). Часткове ацетилювання целюлози стабілізує та захищає її від окисної та деструктивної дії кисню. З підвищенням об'ємної долі оцтової кислоти з 75 до 85 % до розчину переходить на 3,2 % лігніну більше, але одночасно посилюється вторинне перетворення розчинених продуктів деструкції. Підвищується вихід фенолів і фенолокислот, що утворюються у результаті окиснення розчинених фрагментів лігніну. Надоцтова кислота є м'яким окисником лігніну і майже не зачіпає вуглеводних компонентів деревини [185].

Введення озону в реакційне середовище суттєво зменшує вихід волокнистого продукту і вміст в ньому залишкового лігніну. У присутності пероксиду гідрогену інтенсифікуються реакції окиснення ароматичної складової, що дозволяє отримати кінцевий продукт з високим вмістом целюлози (до 73 %) і значною кількістю збережених геміцелюлоз. За умов введення до реакційного середовища H_2O_2 і газоподібного озону можна отримати продукт з підвищеним вмістом лігніну (до 5,4 %), целюлози та невеликою кількістю геміцелюлоз. Спільне використання пероксиду гідрогену і озону в присутності оцтової кислоти призводить до «гальмування» реакції окиснення целюлози і лігніну, але помітно прискорюються реакції окиснення низькомолекулярних геміцелюлоз [186].

Реакції окиснення ароматичної складової в середовищі «органічна кислота – пероксид гідрогену» значно прискорюються за присутності каталізаторів. Як

каталізатори використовують неорганічні кислоти та солі перехідних металів [187, 188].

Кінетична теорія гомогенного каталізу (сформульована Є.І. Шпитальським, пізніше уточнена в «постулати Шпитальського») містить положення [189, 190]:

1) каталізатор це речовина, що сприяє переводу реагенту в реакційноздатну форму завдяки утворення з ним проміжного лабільного продукту;

2) утворення лабільного проміжного продукту є досить швидким і зворотнім процесом;

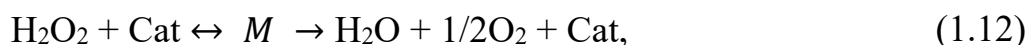
3) загальна швидкість каталітичної реакції є пропорційною концентрації утвореного проміжного продукту, але не вихідній концентрації реагенту;

4) утворення проміжного продукту може бути ініційоване різними каталізаторами, які виступають як змішаний каталізатор;

5) один і той самий каталізатор за взаємодії з реагентом одночасно може утворювати декілька проміжних продуктів; загальна швидкість реакції відповідає сумі всіх швидкостей реакції розпаду окремих проміжних продуктів;

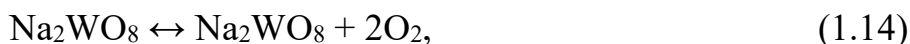
6) не лише каталізатор, а і деякі супутні компоненти реакції можуть брати участь в утворенні проміжних продуктів і впливати на швидкість їхнього розпаду (зокрема, іони H^+ , OH^- та ін.).

Розклад пероксиду гідрогену в процесі делігніфікації рослинної сировини під впливом каталізатора відбувається за схемою:



де M – проміжні пероксикомплекси різного складу.

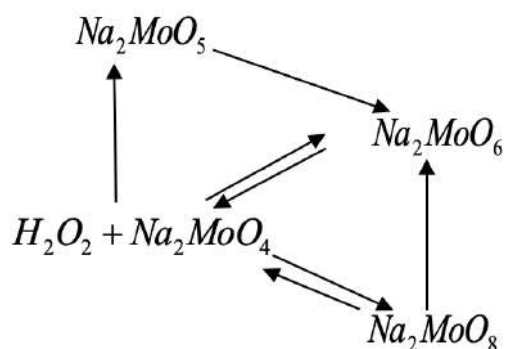
Найбільш вивченими є пероксикомплекси на основі вольфраму. Взаємодія вольфрамату натрію з пероксидом гідрогену в процесі варіння приводить до утворення двох проміжних сполук, одна з яких є активною (Na_2WO_8), а друга неактивною (Na_2WO_5). Сполука Na_2WO_8 є досить нестійкою і в подальшому розпадається з виділенням кисню:



Сполука Na_2WO_5 також знаходиться в стані рівноваги з вихідними компонентами варильного розчину, проте вона є більш стійкою та не розкладається:



Більш складними каталітичними системами є пероксокомплекси на основі молібдену. Пероксид гідрогену може утворювати з молібдатом натрію дві активні сполуки, які є проміжними (жовтий пермолібдат Na_2MoO_6 та червоний пермолібдат Na_2MoO_8), та одну неактивну сполуку Na_2MoO_5 :



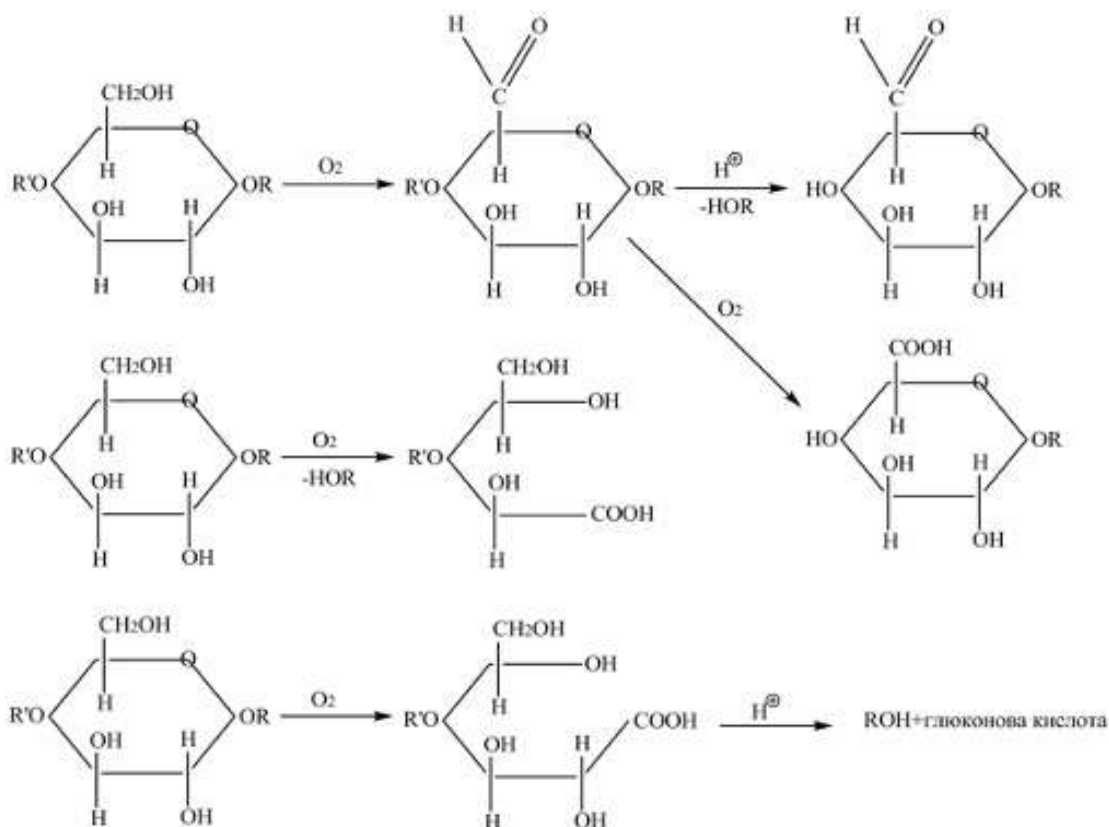
За присутності каталізатору в органічній кислоті значно прискорюється реакція ацетилювання пероксиду гідрогену з утворенням надкислот.

Вплив природи каталізатора був вивчений на процесі делігніфікації *Laric sibirica Ledeb* (фракції 2-5 мм) з вмістом целюлози 34,5 %, лігніну 26,1 %, геміцелюлоз 27,2 %, екстрактивних речовин 13,0 %. Для делігніфікації використали суміш розчинів оцтової кислоти з концентрацією 30 % і пероксиду гідрогену з концентрацією 35 % з різним молярним відношенням $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$. Вплив каталізаторів був вивчений за високого рідинного гідромодуля з метою зменшення внеску дифузійних обмежень. Зіставлення ефективності дії різних за природою каталізаторів (H_2SO_4 , H_2MoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) показало, що максимальною активністю в делігніфікації відрізняється молібденова кислота.

Подрібнена рослинна сировина може бути глибоко делігніфікована водним розчином пероксиду гідрогену в слабнокислому середовищі в присутності комбінованого каталізатора, що складається з суміші молібдату, вольфрамату та сірчаної кислоти. Молібденово–вольфрамові пероксокомплекси переносять кисень від пероксиду гідрогену до субстрату, [191, 192]. Присутність сірчаної кислоти стабілізує пероксидний розчин, внаслідок чого зменшуються втрати H_2O_2 в процесі делігніфікації. Додавання сірчаної кислоти також підвищує селективність делігніфікації, але лише до концентрації H_2SO_4 1,2-1,3 %. Подальше збільшення концентрації кислоти помітно зростає швидкість кислотного гідролізу полісахаридів і падає селективність делігніфікації [193].

Максимальний вміст целюлози в волокнистому продукті отримують за концентрації сірчано-кислого каталізатору в делігніфікуючому розчині 2 % від маси а.с.с. Збільшення концентрації до 3,5 % від маси а. с. с. призводить до зниження виходу волокнистого продукту, оскільки підвищується деструкція полісахаридів. Зі зменшенням кількості каталізатору в розчині до 1,5 % від маси а.с.с вміст целюлози в волокнистому продукті знижується, а лігніну – збільшується. Найкращі результати варінь отримані з комбінованим використанням як каталізаторів сполук перехідних металів (вольфрамату, молібдату натрію) та сірчаної кислоти в співвідношенні їхніх мольних частин 0,3; 0,3; 0,4, відповідно. Під час делігніфікації деревини надкислотами в присутності вольфрамату і молібдату натрію деградація целюлози менш виражена, оскільки використання цих каталізаторів дозволяє отримати напівфабрикат з такою ж глибиною делігніфікації, як і з використанням сірчаної кислоти, але з вищим виходом [194].

Необхідно відмітити, що за введення сильних мінеральних кислот (наприклад HCl) до реакційної суміші, що містить оцтову кислоту і пероксид гідрогену, посилюється гідроліз целюлози і геміцелюлози. Вміст целюлози в отримуваному продукті зменшується до 65-68,5 %, а вміст лігніну зростає до 18,3 % [195, 196]. За цих умов цьому гіпотетична схема окисно-гідролітичної деструкції целюлози в процесі окисної делігніфікації має вигляд [197]:



Під час делігніфікації рослинної сировини в присутності 1-2 % HCl можна використовувати розбавлений розчин оцтової кислоти [198, 199].

Як впливає з отриманих даних, каталізатори здатні знижувати вміст лігніну в отриманому волокнистому продукті. Найбільшою активністю відрізняється каталізатор Na₂MoO₄. Аналіз даних показує, що каталітична активність каталізаторів H₂SO₄, TiO₂, Na₂MoO₄ в процесі делігніфікації деревини ялини виявляється за гідромодуля 10:1. Додавки ZnO, Cr₂O₃, KMnO₄ і TiCl₃ проявляють дії інгібітора в процесі делігніфікації. Найбільш значний промотуючий вплив добавок каталізаторів (H₂SO₄, TiO₂, Na₂MoO₄) в процесі делігніфікації деревини спостерігався за високого гідромодуля (20:1) з мінімальними дифузійними обмеженнями [200].

У варильному розчині у надоцтових варіння присутні три види окисників: пероксид гідрогену, пероксокомплекси та надоцтова кислота. Водний розчин пероксиду гідрогену без каталізатора за температури 150 °C повільно делігніфікує деревину, а за температури нижче 100 °C процес взагалі не протікає [201 202]. Після додавання 0,05 % каталізатора температура делігніфікації може бути знижена до 120 °C. У присутності оцтової кислоти, пероксиду гідрогену та невеликої кількості каталізатора делігніфікація закінчується за 70 °C протягом двох годин. Розчинення

окисненого лігніну в воді і водних розчинах оцтової кислоти однакові за будь-яких концентрацій кислоти. Тому, головну роль в реакціях окиснення лігніну відіграє оцтова кислота.

Можливість отримання матеріалів, що містять целюлозу, із НДРС завжди займала важливе місце у виробництві волокнистих напівфабрикатів. Основною перевагою подібної сировини є її щорічне відновлення і можливість переробки як традиційними способами делігніфікації, так і нетрадиційними, наприклад окисно-органосольвентними.

Однією з особливостей недеревної рослинної сировини є наявність жировоскового шару на зовнішній та внутрішній поверхнях, який має гідрофобні властивості і виконує захисну функцію. Наявність гідрофобного шару перешкоджає проникненню хімічних агентів всередину лігновуглеводної матриці і ускладнює видалення інших компонентів. Для видалення жировоскової фракції використовують різні органічні розчинники, такі як ацетон, етиловий ефір, етанол, бензол.

Вилучення жировоскової та водорозчинної фракції створює умови для ефективного видалення діоксиду кремнію. Целюлоза, отримана окисно-органосольвентним способом, має високий вихід, білість, ступінь набухання, що дозволяє розглядати її як перспективну сировину для отримання санітарно – гігієнічних виробів [203].

За використання як сировини для ЦПП відходів переробки рису, соломі і лушпиння рису обробляють 1 н розчином гідроксиду натрію за 90 °С протягом 60 хв з метою видалення діоксиду кремнію. Попереднє оброблення рисової соломи та лушпиння розчином лугом призводить до практично повного видалення мінеральних компонентів, а також до часткового видалення лігніну та екстрактивних речовин, що забезпечує збагачення сировини целюлозою. Окисно-органосольвентні варіння попередньо знекремненої рослинної сировини проводять розчином, який містить надоцтову кислоту, оцтову кислоту та пероксид гідрогену в оптимальних співвідношеннях. Варіння проводили за гідромодуля 10:1, температури 90 °С протягом 90 хв [204].

Подрібнена пшенична солома може бути глибоко делігніфкована пероксидом гідрогену в присутності сірчаної кислоти та змішаного каталізатора [205]. За своєю

якісною характеристикою рисова та пшенична солом'яна целюлоза трохи поступається деревній целюлозі, але її ж все ж таки можна використовувати в композиціях багатьох видів паперу та картону [206].

1.4 Водоочисні технології у виробництві паперу та картону

Вода відіграє кілька важливих ролей у виробництві паперової продукції. Вона слугує середовищем для набухання волокон, забезпечує необхідне їхнє диспергування та формування в однорідний лист на початковій стадії процесу виготовлення паперу. Вона також є розчинником для різноманітних хімічних речовин і добавок для регулювання якості продукції. Очищення води та її повторне використання завжди були важливими завданнями у целюлозно-паперовій промисловості. Основними рушійними силами для впровадження технологій очищення технологічної води та підсіткових вод є екологічні норми, витрати на скидання стічних вод і висока вартість прісної води. Організація водоочисних заходів дозволяє не тільки зменшити споживання води та зменшити негативний вплив на навколишнє середовище, також дозволяє повернути очищену воду в технологічний процес, а також вилучити та повторно використати у вигляді скопу дороговартісну волокнисту сировину – целюлозні волокна, що робить технології водокористування економічно ефективними [207].

Вибір технології водоочищення, рівень зниження споживання води та обсяги повторного використання обігових вод різні для кожного виробництва, оскільки якість підсіткових вод в значній мірі залежить від сировини, що використовується, та продукції, що виробляється [208]. У виробництві паперу використання води в значній мірі включає різні операції, такі як розпуск та розмелювання волокна, його розбавлення перед етапами очищення та сортування, транспортування, формування паперового полотна. Крім того, вода також використовується для охолодження обладнання, нагрівання сушильних циліндрів у вигляді пари. Тому традиційно розробка економічних заводів папероробного заводу спрямована на зменшення використання води [209]. На кожну тонну виготовленого паперу необхідно в середньому 5-80 м³ прісної води, причому сорт паперу та ступінь повторного використання води є впливовими факторами [210].

Зменшення середнього споживання води можливе завдяки різноманітним заходам щодо збереження води, таким як розробка більш ефективного очищення стічних вод та звуження або закриття водних контурів шляхом повторного використання очищеної технологічної води. Крім того, викиди забруднюючих речовин у повітря та воду, значно зменшуються за збільшення вмісту первинних волокон в композиції паперу та картону [211].

Місцеві вимоги до скидання стічних вод також впливають на норми споживання води. Підприємства, які не використовують барвники, не потребують процесу очищення підсіткових вод від барвників, вода може бути повторно використана після попереднього освітлення. Однак там, де необхідне видалення фарби, необхідний великий об'єм прісної води, що варіюється від 5,5 до 75 м³/т паперу, залежно від системи водоочищення. Виробництва з невеликими паперовими машинами, низькими обсягами виробництва, частою зміною сортів паперу, і які виробляють продукцію високої якості, часто стикаються зі збільшенням обсягів стоків [212]. У таблиці 1.3 представлено інформацію щодо можливої організації замкнутої систем водокористування на підприємствах, що виробляють папір, шляхом використання обігових вод за умови, що вихідна сировини представлена первинними волокнами.

Таблиця 1.3 – Використання обігових вод на підприємствах, що виробляють картонно-паперову продукцію

| Сорт паперу | Частка використання обігових вод, % |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| Санітарно-гігієнічного призначення | 40-70 |
| Для друку та письма | 40-70 |
| Газетний | 65-85 |
| Тестлайнер та флютинг | 95 |

На фабриках, що спеціалізуються на переробленні паперу (використанні вторинного волокна) є три основні контури води: первинний контур, вторинний контур і третинний контур. Узагальнена схема водяних контурів показана на рис. 1.5. Термін «підсіткові води», також відомі як технологічна вода, визначається як водний

розчин, який стікає з мокрого полотна паперу в секції формування, включає регістрові та смоктунові води, а також води від гауч-валу та пресові води.



Рисунок 1.5 – Узагальнена схема використання обігових вод на паперових фабриках.

Підсіткові води можуть використані на етапах розпуску сухих волокнистих напівфабрикатів та сухого браку в гідроорозбивачах. Термін «прояснені води» використовується для підсіткових вод, що пройшли етап локального очищення і придатні для використання на етапах розбавлення паперової маси на етапах очищення та сортування, а також спорсках папероробної машини. Локальне очищення може здійснюватися шляхом фільтрації, відстоювання або флотації для видалення волокон

і наповнювачів та полегшення очищення стічних вод на стадіях загальнозаводського очищення [213]. Термін «обігова вода» включає як підсіткові так і прояснені води.

Найбільш розповсюдженим обладнанням локального очищення підсіткових вод є дискові фільтри, які здатність виробляти три типи фільтратів: мутний, прояснений і суперчистий [214]. Мутний фільтрат зазвичай повертається на вхід дискового фільтра для подальшого розділення. Прояснений фільтрат, який зазвичай містить менше ніж 50 ppm твердих речовин, перекачується в басейн прояснених вод і використовується для розбавлення і контролю концентрації паперової маси в системі підготовки сировини.

Суперчистий фільтрат з вмістом завислих твердих речовин менше 20 ppm може використовуватися як замітник підготовленої прісної води на спорски, що працюють під високим тиском. Відновлений волокнистий матеріал з дискового фільтра направляється в бак обігового браку.

Дискові фільтри, як правило, мають перевагу перед методом флотації, оскільки вони генерують фільтрат без необхідності додавання хімічних речовин і вимагають менше місця. Процеси флотації часто асоціюється з технологічними процесами, коли є потреба у видаленні наповнювачів і дрібних частинок.

Типовий процес очищення стічних вод у паперовій промисловості включає первинне очищення (механічне та фізичне очищення), вторинне очищення (аеробне та анаеробне очищення) та третинне очищення [215, 216]. З метою очищення стічних вод ЦПП досліджено різні процеси, серед яких адсорбція [217, 218], окиснення/відновлення [219, 220], мембранна фільтрація [221, 222], біотехнології [223, 224]. Проте найбільш перспективним вважаються процеси коагуляції/флокуляції [225]. Вони вважаються найбільш простими та дешевими [226, 227]. У практичних процесах коагуляції/флокуляції дрібні колоїди, що знаходяться у стічній воді, дестабілізуються додаванням коагулянтів. За коагуляцією слідує флокуляція, під час якої дестабілізовані частинки укрупнюються, утворюючи більші пластівці, які можна ефективно видалити шляхом осадження. Слід зазначити, що в деякій літературі терміни «коагуляція» і «флокуляція», а також «коагулянт» і «флокулянт» іноді використовуються як синоніми.

Ефективність процесу сильно залежить від обраних флокулянтів. Флокулянти в основному поділяються на два окремі класи: неорганічні коагулянти та органічні полімерні флокулянти в тому числі синтетичні і натуральні. Традиційні неорганічні солі багатовалентних металів широко використовувалися протягом десятиліть як коагулянти у багатьох галузях через їхню перевагу в низькій вартості [228].

Органічні полімерні флокулянти мають різну молекулярну масу, структуру (лінійну чи розгалужену), іонну природу, щільність заряду, хімічний склад і ступінь заміщення різних функціональних груп [229]. Вони є ефективними але досить дороговартісними [230]. Однак, що стосується синтетичних органічних полімерних флокулянтів, таких як поліакриламід та його похідні, залишкові мономери, що не прореагували, включаючи акриламід та етиленімін, є надзвичайно токсичними, що викликають серйозні нейротоксичні ефекти [231].

Активно розвивається напрямок використання природних полімерів як коагулянтів: хітозану [232, 233], крохмалю [234, 235], целюлози [236, 237]. Ефективність таких коагулянтів є невисокою. Для ефективної роботи неорганічні коагулянти потрібно використовувати у дещо більших дозах, ніж органічних, що спричиняє утворення великих об'ємів осадів. До інших недоліків відноситься висока чутливість до рН, неефективність щодо дуже дрібних частинок. Надлишок проясненої води направляється на загальнозаводські очисні споруди [238].

Незважаючи на те, що для видалення грубих і завислих твердих речовин достатньо використання дискового фільтра, велика частина розчинених речовин, які визначають хімічне споживання кисню (ХСК) і біохімічне споживання кисню (БСК), все ще залишається в освітленій воді. З кожним наступним циклом використання обігової води в ній відбувається накопиченням хімічних речовин, тому необхідна подальша обробка цього потоку, яка може включати первинне, вторинне та третинне очищення залежно від відповідних стандартів стоків.

1.4.1 Забруднюючі компоненти підсіткових вод

Підтримка динамічного балансу між витратою води, концентрацією волокнистої суспензії, а також фізико-хімічними, термічним та мікробіологічними

властивостями води, є фундаментальними для забезпечення безперервності процесу виробництва паперу. Всі процеси пов'язані між собою, і будь-яке порушення в одному з них безпосередньо вплине на інші, викликаючи дисбаланс всієї системи [239]. Наприклад, будь-яке зменшення споживання прісної води (рівновага води) призведе до збільшення вмісту волокнистої фракції в оборотній воді (рівновага маси), концентрації розчиненої речовини (фізико-хімічна рівновага) і температури циркулюючої води (теплова рівновага). В такому випадку зневоднення паперового полотна стає легшим із підвищенням температури, проте в оборотній воді спостерігається збільшення кількості слизотворних мікроорганізмів, що призводить до негативних наслідків [240].

Зменшення споживання прісної води шляхом створення замкнених систем може мати значний негативний вплив на роботу технологічного обладнання через підвищений вміст шкідливих речовин у водяних контурах [241]. За останні роки було зроблено багато спроб збільшити частку використання технологічної води шляхом її обробки реагентами задля видалення неорганічних та органічних завислих і розчинених речовин. Запропоновано використання хелатоутворюючих іонів металів. Однак цей процес досить недосконалий і дороговартісний через високу вартість хелатоутворюючих реагентів.

На фабриках, що займаються переробленням паперу (макулатури), поширеними шкідливими речовинами, які зустрічаються у водних контурах, є крохмаль (використаний природний крохмаль або катіонний крохмаль), леткі жирні кислоти, різні солі, наповнювачі та пігменти для покриття, силікати, барвники та клеї, сульфат алюмінію та ін. Ці речовини вимірюються як ХСК [242]. Склад і походження типових забруднюючих речовини в технологічній воді паперового виробництва показані в табл. 1.4.

Забруднюючі речовини, викликають проблеми протягом усього процесу виготовлення паперу, такі як зниження ефективності добавок, оптичних та міцних характеристик кінцевої продукції, ефективності проклеювання, погіршення водовіддачі. Дефекти паперу та розрив паперового полотна можуть бути викликані відкладеннями та утворенням піни. Кількість забруднюючих сполук різна для різних

виробництв. Таким чином, незважаючи на екологічність, макулатура містить широкий спектр забруднюючих речовин, які утворюються у результаті формування паперу, його зберігання та використання.

Таблиця 1.4 – Склад та походження типових забруднювачів технологічних вод паперових виробництв

| Сполука | Походження |
|---------------------|--|
| Силікат натрію | Вибілене волокно, барвники, макулатура |
| Поліфосфати | Наповнювачі, диспергатори |
| Поліакрилати | Наповнювачі, диспергатори |
| Крохмаль | Проклеюючі речовини |
| Гумінові кислоти | Підготовлена вода |
| Чорнила | З макулатурою |
| Проклеюючі речовини | З макулатурою |
| Пігменти | З макулатурою |

У результаті диспергування вторинних волокон, відбувається дифузія забруднюючих речовин до технологічних вод у вигляді розчинних та дисперсних речовин, які визначають склад та властивості підсіткових вод, типова характеристика яких представлена в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 – Характеристика підсіткових вод виробництва паперу з макулатури [243]

| Параметри | Одиниці вимірювання | Діапазон варіювання |
|---------------------------------------|---------------------|---------------------|
| pH | - | 7,0-7,7 |
| ХСК | мг/мд ³ | 3770-9330 |
| БСК | мг/мд ³ | 816-2495 |
| Аміак у вигляді NH ₄ | мг/мд ³ | 1,4-3,8 |
| Загальна кількість розчинених речовин | мг/мд ³ | 200-892 |
| Загальна кількість завислих речовин | мг/мд ³ | 603-8495 |

Додатково хімічні речовини можуть вноситися в процесі підготовки макулатурної маси, наприклад, задля видалення чорнил, що є необхідним у виробництві такого виду паперу, як санітарно-гігієнічний. Хімічні речовини, такі як пероксид гідрогену, хелатоутворюючі речовини, солі кальцію, сполуки хлору та ін. додаються для видалення кольорового друку з паперу, змиваються та потрапляють у технологічний потік стічних вод. Присутність різни солей вважається шкідливим для перебігу технологічного процесу, оскільки їхнє накопичення може бути корозійним для деталей машин і мати негативний вплив на фізико-механічні показники кінцевої продукції. Високі концентрації солей зменшують потенціал набухання волокон за рахунок підвищення осмотичного тиску розчину.

Ці речовини в більшій кількості містяться в системі підсіткових води виробництв, які використовують як сировину макулатуру. Як правило, накопичення іонів кальцію є серйозною проблемою забруднення технологічної води, оскільки міститься як компонент наповнювача або компонент пігментованої суміші покриття паперу та картону. Загалом, розчинені неорганічні речовини поділяються на 2 групи: великий розмір іонів з низькою щільністю заряду (Ti, Si, Fe, Al) і малий розмір іонів з високою щільністю заряду (Na, Ca, Mg, K), які легко гідратуються [244]. Іони першої групи зустрічаються у невеликій кількості, оскільки вони зазвичай добре адсорбуються на поверхні паперу через високу іонну спорідненість з целюлозним волокном. Для іонів останньої групи характерним є значне накопичення в підсіткових водах. Йони кальцію зазвичай складають більше половини всіх розчинених неорганічних речовин [245].

Йон Ca^{2+} є конкуруючим йоном, який знижує ефективність адсорбції полімерних добавок та їхнє утримання, оскільки адсорбується на поверхні целюлозного волокна. Сорбційна здатність волокон залежить від початкової концентрації катіонів і рН водного середовища. Як міцність зв'язування, так і сорбційна здатність щодо Ca^{2+} збільшуються зі збільшення рН. Цей ефект впливу рН пояснюється збільшенням заряду волокна з підвищенням рН, що призводить до того, що для сорбції Ca^{2+} збільшується кількість центрів адсорбції [246]. Крім того, за підвищеної температури можуть утворюватися тверді відкладення карбонату

кальцію, що призводить до утворення накипу. Жорстка вода, у свою чергу, ще більше скорочує термін служби обладнання та збільшує витрати на усунення засмічення труб. Чим вище вміст солі або присутність простих іонів, тим більш корозійними є підсіткові води.

Стічні води паперових фабрик багаті на сульфати завдяки використанню сульфату алюмінію для утримання добавок і в процесі проклеювання. Надлишок сульфату алюмінію може призвести до ряду ускладнень, таких як збільшення витрат на технічне обслуговування заводу, оскільки накопичення сульфатів спричиняє корозію в папероробному обладнанні; утворення сульфатів на готовому продукті, що призводить до погіршення паперового волокна, а отже і якості паперу; утворення пластівців у волокнистій суспензії, що сприяє утворенню дефектів паперового полотна; в присутності бактерій в анаеробних умовах утворюється H_2S та інші сірковмісні сполуки, які викликають неприємний запах [247].

Крім того, в переробці макулатури поширеним є накопичення липких речовин, отриманих з гарячих розплавів плівок і покриттів, а також деяка кількість смол та восків. Під впливом тепла та тиску ці частинки пластифікуються та легко деформуються, і можуть налипати на технологічному обладнанні та паперовому полотні, у результаті чого отримують паперовий продукт низької якості, можливий також розрив паперового полотна під час процесу сушіння [248].

1.4.2 Способи очищення стічних вод паперових виробництв

Управління водними ресурсами є важливим для зниження потреб в прісній воді та забезпечення ресурсозбереження. Для забезпечення високої якості обіговим водам з низьким вмістом завислих та розчинних речовин і низькими концентраціями шкідливих речовин води необхідно провести ефективне локальне очищення підсіткових надлишкових вод. Можна стверджувати, що впровадження локального очищення потребує фінансових затрат. Однак аргументи на користь внутрішньої системи очищення є вагомими, оскільки пов'язані з тим, що витрати компенсуються за рахунок регенерації волокна та економії води, пов'язані із закупівлею прісної води, а також очищенням та скиданням стічних вод. Деякі переваги та недоліки різних технологій, які використовуються для очищення підсіткових вод, узагальнено в табл.

1.6.

Таблиця 1.6 – Переваги та недоліки різних технологій очищення підсіткових вод [249]

| Водоочисна технологія | Переваги | Недоліки |
|-----------------------|---|---|
| Хімічна коагуляція | Ефективна як попередня обробка перед флотацією та мембранною фільтрацією; ефективна у видаленні твердих речовин і деяких кольорових/органічних сполук | Необхідність використання хімічних речовин, утворення шламу |
| Флоатація | Ефективна для видалення гідрофобних речовин (чорнила) і колоїдних речовин | Необхідність використання хімічних речовин, утворення шламу |
| Біологічна обробка | Ефективно усуває біологічну потребу в кисні, деякі органічні сполуки | Майже не впливає на неорганічну складову води |
| Ферментна обробка | Може дестабілізувати колоїдні частинки | Не ефективна у видаленні розчинених речовин |
| Окислювальна обробка | Сприяє розщепленню органічних речовин і видаленню кольоровості | Утворення побічних продуктів окиснення, висока вартість хімічних реагентів |
| Мембранна фільтрація | Проста у використанні, ефективний у видаленні бактерій і твердих речовин, висока якість води | Обростання, необхідна попередня обробка, низька питома пропускна здатність, висока вартість (використання енергії, технічне обслуговування) |

Зазвичай схема очищення полягає у використанні однієї або кількох технологій

для ефективного очищення підсіткових вод задля видалення розчинених неорганічних та органічних речовин та речовин у колоїдному стані. Для мінімізації впливу стоків на навколишнє середовище розроблено різні схеми водоочищення [250]. Вибір очисного обладнання здійснюється залежно від сорту паперової продукції, типу вихідної сировини та токсичності стічних вод.

Типова схема очищення складається з: первинного, вторинного та третинного очищення. Первинне очищення часто виступає як попередня обробка для наступних методів очищення стічних вод. Вона призначена для видалення завислих твердих речовин і зазвичай складається з вирівнювального басейну для регулювання рН і температури, а також відстійника, фільтруючого пристрою чи флотаційного резервуара для відділення твердих речовин.

На цій стадії можна використовувати коагулянти та/або флокулянти для інтенсифікації відділення твердої фази. Вторинне очищення передбачає біологічне очищення (анаеробне та аеробне) та вторинне відстоювання.

Вона призначена для видалення завислих речовин, колоїдних і розчинених органічних речовин і, в свою чергу, сприяє зниженню ХСК, БСК і кольоровості вод. Хоча біологічні методи є більш економічно ефективними та екологічно чистими в порівнянні з фізико-хімічною обробкою, проте у видаленні кольорових сполук, біологічні процеси є менш ефективними. Крім того, забруднювачі та токсичні хімічні речовини, такі як ненасичені жирні кислоти, спирти та хлоровані вуглеводні, негативно впливають на перебіг біологічних методів обробки.

З цієї причини необхідне третинне очищення для отримання очищених стічних вод, які відповідають нормам скидання, а також придатні для повторного використання в технологічному процесі. Потенційними процесами для третинної обробки. Крім відстоювання та фільтрації, є вдосконалені способи обробки з використанням активованого вугілля, покращеної коагуляції та флокуляції або мембранної технології.

1.4.3 Реагенти для очищення стічних вод паперових виробництв

Коагуляція може бути ефективним основним методом обробки надлишкових

підсіткових вод за умови правильної витрати хімічних реагентів. Вона дозволяє видаляти завислі речовини, деякі токсичні речовини, зменшувати кольоровість, ХСК та БСК, що робить обробку економічно ефективною [251, 252]. Найпоширенішими хімічними речовинами є солі алюмінію, заліза та поліелектроліти [253, 254]. За використання коагулянтів на основі алюмінію, відбувається також видалення зі стічних вод амінокислот, білків та довголанцюгових жирних кислот під час процесу коагуляції, у результаті чого стічні води стають менш біологічно розкладними [255]. Надлишок коагулянтів на основі алюмінію та заліза пригнічують в подальшому процес біологічного очищення, присутність сполук зазначених металів має негативний вплив на життєдіяльність мікроорганізмів, зменшується ефективність видалення органічних речовин. Крім того, встановлено, що станції біологічного очищення стічних вод схильні до надмірного обростання у випадку очищення вод після коагуляції коагулянтами на основі алюмінію та заліза.

Осад, що утворюється в результаті хімічної коагуляції, часто є шкідливим, містить гідроксиди і часто є їдким з високим рН. Обробка шламу, його транспортування та утилізація є досить дорогими. Солі заліза, такі як хлорид заліза і сульфат заліза, незважаючи на те, що мають подібну валентність до алюмінію і меншу вартість, надають додаткового забарвлення стічній воді, у результаті утворення забарвлених органічних сполук. Загалом, коагулянти на основі сульфату алюмінію та хлориду заліза використовують обмежено для очищення стічних вод целюлозно-паперових виробництв.

Зараз широкого використання набувають полімерні коагулянти на основі алюмінію із загальною формулою $(Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)})_x$. До них відносяться поліалюмінійхлориди ($n = 2$ і $m = 3$), хлоргідрат алюмінію ($n = 2$ і $m = 5$). Гідроліз зазначених сполук відбувається з утворенням різних моно- та полімерних форми і особливо важливим катіоном є $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$. Важливою властивістю поліалюмінієвих коагулянтів є їхня основність. Це відношення гідроксиду до іонів алюмінію в гідратованому комплексі, тому поліалюмінієві коагулянти загалом споживають значно менше лужності, ніж алюмінію сульфат, менше знижуючи рН очищеної води та мінімізують потребу в корекції рН. Таким чином, поліалюмінієві

коагулянти ефективні в більш широкому діапазоні рН порівняно з сульфатом алюмінію. Крім того, такі коагулянти також мають перевагу в тому, що вони недорогі, мають швидку швидкість осадження та низьку каламутність, а також придатні для очищення стічних вод, що містять крохмаль [256].

Автори роботи [257] спостерігали різний вплив на ХСК та кольоровість вод коагуляції за рН 4, 5 та 6, що є оптимальним значенням для $AlCl_3$, $CuSO_4$ та гідроксохлориду алюмінію відповідно. Максимальне зменшення ХСК і видалення кольоровості 84 % і 92 %, відповідно, були досягнуті у використанні гідроксохлориду алюмінію. Коагулянт $AlCl_3$ забезпечує видалити 72 % ХСК і 84 % кольоровості, $CuSO_4$ як коагулянт забезпечує 74 % видалення ХСК і 76 % кольоровості. Рівень рН знижується зі збільшенням витрати коагулянтів через їхні кислотні властивості. Зниження рН було максимальним для $AlCl_3$, потім гідроксохлориду алюмінію, а потім $CuSO_4$. Загалом було виявлено, що гідроксохлорид алюмінію є найефективнішим коагулянтом, що забезпечує максимальне видалення забруднень, характеризується меншим об'ємом утвореного осаду за більшої його щільності.

Як флоатоагенти висококатионні органічні полімери можуть мати перевагу перед неорганічними коагулянтами через потенціал щільної агломерації та швидкого осідання [258]. Зокрема, було встановлено, що використання полідіалілдиметиламонію хлориду як флокулянту для стічних вод целюлозно-паперового виробництва є ефективним для зв'язування колоїдних частинок та утворення стійких пластівців [259]. Однак деякі полімерні флокулянти можуть лише частково піддаватися біологічному розкладанню і в результаті їхньої деструкції, утворюється триметиламін [260].

Полідіалілдиметиламонію хлорид у поєднанні з акриламідом є запатентованим засобом для боротьби з липкими частинками, які є характерними для паперової маси паперових фабрик, що займаються переробкою макулатури. Видалення липких частинок зазвичай відбувається перед етапом виготовлення паперу за допомогою сита або флоатації розчиненим повітрям целюлозної суспензії, щоб зменшити ймовірність потрапляння їх в формуючу частину папероробної машини. Застосування стадії флоатації на етапі підготовки паперової маси дозволяє видалити до 70 % липких

частинок [261]. Решта липких речовин залишається в суспензії у вигляді розчинених або колоїдних сполук. Частина цих речовин потім частково переходить у підсіткові води, викликаючи їхнє забруднення, а інша фіксується на волокнах.

Варто зазначити, що катіонний полімер хітозан, який виділяють з морської біомаси як природний продукт, набуває певного інтересу для целюлозно-паперової промисловості. Розробка матеріалів на основі хітозану як коагулянтів і флокулянтів є сферою досліджень в області очищення стічних вод, що активно розвивається. Вони можуть видаляти як неорганічні або органічні колоїди, так і розчинені органічні речовини. Коли матеріал на основі хітозану використовується як коагулянт, у результаті коагуляції отримую осад високої щільності [262].

Поліакриламід (ПАА) широко використовується як флокулянт, який завдяки високій молекулярній масі, утворює великі агломерати з менших частинок [263]. Завдяки дуже довгим ланцюгам флокулянти здатні адсорбуватися на двох частинках одночасно. Структурні одиниці ПАА можуть переносити заряди за рахунок іонізації або дисоціації у воді. Отже, існують різні типи, включаючи катіонні, аніонні та неіонні. У всіх цих формах ПАА здатні виступати у ролі флокулянтів. Зокрема, катіонний ПАА адсорбує негативно заряджені колоїдні частинки на своєму ланцюгу за допомогою електростатичного притягання [264].

Аналогічно, аніонний ПАА діє як «міст» для кількох позитивно заряджених колоїдних частинок, щоб утворити більші за розміром агломерати [265]. Аніонний ПАА підходить для стічних вод з високим вмістом позитивно заряджених неорганічних колоїдів або завислих частинок розміром 0,01–1 мм і найкраще працює у нейтральному або лужному рН. Варто використовувати оптимальну кількість коагулянта, щоб уникнути втрат дороговартісних флокулянтів [266]. У поєднанні з неорганічними коагулянтами швидкість осідання флокулів збільшується через утворення більших агрегатів. Наприклад, можна досягти видалення кольоровості та каламутності на 90 % і 98 % відповідно в очищенні стоків, багатих неорганічними солями, такими як сульфат алюмінію і карбонат кальцію [267].

1.5 Регенерація та утилізація вторинних продуктів водоочищення, виробництва первинних волокон

1.5.1 Утилізація скопу від процесів очищення підсіткових вод паперових виробництв

У результаті очищення надлишкових стічних вод на підприємствах паперової галузі утворюється велика кількість волокнисто-неорганічних відходів очисних споруд так званій скоп, який в залежності від виду продукції, що виробляється, може на 50-80 % складатися з мінеральної складової. В середньому на тонну паперу з целюлози утворюється близько 50 кг скопу [268]. На сьогоднішній день захоронення та спалювання є двома переважними методами його утилізації. Проте обидва способи є економічно та екологічно непривабливими. Однією з головних проблем утилізації є високий вміст води (93-98 %), який вимагає зневоднення перед захороненням або спалюванням. Більшість сміттєзвалищ стягує «плату за перевезення» за утилізацію, яка базується на вазі або об'ємі скопу, отже, є потреба у видаленні води. Нинішні полігони досягають максимуму потужностей, а будівництво нових ділянок стикається з суворими екологічними стандартами та зростаючим несхваленням громадськості [269].

У разі спалювання вміст сухих речовин повинен бути не більше 40-60 %, що зазвичай досягається примусовим зневодненням і висушуванням [270,271]. Таким чином, окрім великих капіталовкладень для облаштування енергетичних котлів, процес спалювання осаду не створює надлишку енергії, оскільки споживання енергії зазвичай перевищує вихідну енергію. Тому осад часто розглядається як джерело біомаси з негативними витратами [272]. Крім того, спалювання осаду створює викиди NO_x і SO_2 , які сприяють збільшенню викидів парникових газів. Захоронення мулу також може спричинити екологічні проблеми через вимивання, забруднення ґрунтових вод і поширення патогенних мікроорганізмів [273].

Спосіб утилізації скопу шляхом його додавання до соломи сільськогосподарських культур також виявився програшним [274,275]. Його додавання негативно впливає на теплотворну здатність пелет із соломи через низький вміст вуглецю. За вмісту скопу 10 % теплотворна здатність знижується на 10 %.

Аби уникнути стадії зневоднення та сушіння розроблено способи перетворення полісахаридних компонентів скопу в цукри [276], біоетанол [277, 278, 279], біогаз [280,281]. Більшість вищевказаних процесів біоконверсії використовують ферментативний гідроліз скопу до цукрів перед мікробною ферментацією [282]. Головним недоліком такого способу утилізації є використання ферментів, які потребують спеціальних умов роботи та є дороговартісними [283,284]. Стратегії зниження вартості ферментів включають: 1) зниження вартості ферментів шляхом їхнього виробництва «на місці» з використанням недорогих джерел вуглецю [285]; 2) підвищення гідролітичної ефективності ферментів за допомогою попередньої обробки біомаси [286] та використання добавок, таких як поверхнево-активні речовини [287,288]; 3) відновлення ферментів ультрафільтрацією або додавання свіжого субстрату [289,290].

Варто зазначити, що присутність великої кількості мінеральної складової в скопі, викликає негативний вплив на ферменти, а саме пригнічує їхню діяльність [291]. Видалення мінеральних компонентів потребує додаткових реагентів та обладнання [292].

У випадку використання скопу як наповнювача, необхідним є його попередня підготовка. Важливою частиною обробки скопу є видалення води. Характерним для скопу є погана здатність до зневоднення через високий вміст колоїдних речовин [293]. Через міграцію дрібних частинок зі скопу в пори фільтрувального матеріалу, а також завдяки флокуляції частинно виникає ефект залипання, що призводить до зменшення пористості та збільшення питомого опору під час зневоднення [294]. До факторів, які на це впливають відносяться рН середовища [295], присутність багатовалентних катіонів (такий як Ca^{2+} , Al^{3+} та Fe^{3+}) [296], іонна сила [297], присутність флокулюючих речовин [298,299], і щільність поверхневого заряду [300].

Можливе механічне зневоднення з подальшим компостування [301]. Механічне зневоднення виконується за допомогою комбінації декількох установок, які є ефективними в різному діапазоні співвідношення «тверда речовина/вода», таких як гравітаційний стіл, ротаційний згущувач, а потім стрічковий або шнековий прес. Хоча компостування легко організувати, кінцевим результатом часто є продукт з

дефіцитом поживних речовин непридатний для використання як добрива. Можливим є також використання скопу з метою рекультивації земель. У випадку кислих сільськогосподарських земель, скоп з високим вмістом CaCO_3 , може бути корисним для поліпшення стану ґрунту [302]. В даному випадку слід контролювати вміст важких металів в скопі, щоб уникнути можливого забруднення ґрунту та води.

Запропоновано способи утилізації волокнистого паперового скопу у складі будівельних панелей на основі цементу. Такі панелі можуть використовуватися для облицювання стін у громадських будівлях, як матеріал покриття підлоги, для забезпечення тепло- та звукоізоляції стін, для декоративного застосування [303,304]. Результати роботи [305] свідчать про те, що глюкоза, маноза і ксилоза в целюлозному волокні мають значний вплив на гідратацію цементу, уповільнюючи процес до 2 діб. Скоп паперових виробництв перед використанням у виробництві цементів запропоновано попередньо спалювати за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$ [306,307], інші дослідники вивчали процес за вищих температур [308]. Було також досліджено вплив способу охолодження зольного матеріалу та його ефект на показники цементу [309]. Але особливого впливу використані підходи не мали показники міцності готового продукту.

Перспективним для зневоднення скопу є використання хімічних реагентів для інтенсифікації процесу.

Варто зазначити, що лише невелика частина скопу може бути повторно використана для виготовлення паперу та картону.

1.5.2 Утилізація варильних розчинів для потреб водоочищення

Перспективні напрями в розробленні нових ефективних процесів отримання целюлози з рослинної сировини пов'язані з розробкою ефективних способів утилізації всіх її компонентів, що переходять до варильного розчину, та способів регенерації варильних реагентів та перетворення побічних продуктів варіння в матеріали для використання у водочищенні.

Склад утворених відпрацьованих розчинів делігніфікації буде визначатися умовами проведення процесу делігніфікації (температура, концентрація пероксиду гідрогену та оцтової кислоти, природа каталізатора і інші чинники). Під час

делігніфікації рослинної сировини до реакційного розчину переходять не лише окиснені фрагменти лігніну, але і частина вуглеводів, що зазнали різних змін в процесі делігніфікації.

Відпрацьований розчин можна піддавати регенерації у вакуумному випарнику під тиском. Регенований прозорий дистилат повертають в процес делігніфікації, а з кубового залишку розбавленням водою висаджували низькомолекулярний лігнін [310]. Крім того, кубовий залишок після розчинення в етанолі і 5-кратній екстракції діетиловим ефіром може бути розділений на дві частини: ефіророзчинну (ефірний екстракт) і ефіронерозчинну. Ефірний екстракт містить кислоти, фенольну частину, нижчі карбонові кислоти видаляють насиченим водним розчином бікарбонату натрію. Встановлено, що в кубовому залишку щолоку делігніфікації деревини берези міститься біля 30 % карбонових кислот, 20 % фенолів і 44 % нейтральних речовин. Склад регенованого щолоку був вивчений з використанням методу хромато-мас-спектрометрії. Основними компонентами гексанового екстракту регенованого щолоку процесу делігніфікації деревини берези є оцтова кислота (54,1 %), бутиллевуліат (10,9 %), фурфурол (9,2 %). Домінуючим компонентом метанольного екстракту кубового залишку щолоку є фурфурол (56,1 %), крім того, ідентифіковані оцтова кислота (12,8 %), метиллевуліат (7,2 %), леулінова кислота (3,4 %), ванілін (1,3 %) та інші сполуки в невеликих кількостях.

Низькомолекулярний лігнін, що виділений з щолоку з виходом 9,5 %, має перспективне використання для отримання фенолформальдегідних смол, для хімічного перероблення в фенольні продукти, а також як наповнювач пластмас, лінолеуму, для зниження в'язкості бурових розчинів, а також як сорбент в технологіях водочищення.

Існує можливість повторного використання відпрацьованого розчину в процесі делігніфікації шляхом додавання до свіжого делігніфікуючого розчину в кількості до 60 %, що не погіршує характеристики процесу делігніфікації рослинної сировини. Отриманий в такому випадку відпрацьований розчин є більш концентрованим [311].

Слід відмітити, що в порівнянні з сульфатним та сульфідним щолоками оцтовокислотний щолок не містить мінеральних компонентів, що суттєво спрощує

його комплексне перероблення в потрібні хімічні речовини з частковим поверненням регенованого щолоку до технологічного циклу. На хімічні реакції в ході варіння витрачається значна частина пероксиду, частина припадає на втрати, тому незначна його кількість залишається у відпрацьованому розчині. Каталізатор, що використовується у варінні, не витрачається на реакції і майже повністю залишається у варильному розчині.

Одна з можливостей повного використання реагентів полягає в поверненні (рециклі) частини відпрацьованого розчину на варіння як компонента варильного розчину. Оскільки відпрацьований розчин містить, крім названих реагентів, також значну кількість продуктів реакції у вигляді органічних речовин, постає необхідність вилучення частини цих речовин. Крім того, деякі з них можуть проявляти негативний вплив на хід процесу варіння [312]. Для більш ефективної реалізації цієї операції необхідно видаляти з відпрацьованого розчину надлишкову кількість органічних речовин. Одним з можливих способів такої сепарації може бути ультрафільтрація відпрацьованого делігніфікуючого розчину крізь напівпроникну мембрану [313].

Серед компонентів відпрацьованого розчину лігнін можна розглядати як перспективне джерело ароматичних сполук для виробництва різних продуктів, таких як смоли на основі лігніну, полімерні зв'язуючі речовини, клей, а також адсорбенти для поглинання з водних розчинів неорганічних та органічних токсикантів [314, 315].

1.6 Біосорбенти з рослинних матеріалів для поглинання синтетичних барвників з водних систем

Синтетичні барвники використовуються в різних галузях промисловості, таких як шкіряна, паперова, текстильна промисловість. За оцінками, щороку виготовляється 700000 т різноманітних барвників. Досить часто, відпрацьовані розчини барвників скидаються в навколишні водойми без належного очищення. На підрахунках, внесок паперової галузі у забруднення природних водойм органічними синтетичними барвниками складає 10 % [316]. Навіть потрапляння незначної кількості таких речовин у довкілля може призвести до серйозних екологічних проблем.

У наш час видалення барвників з стічних вод стало не лише серйозною екологічною проблемою, але й викликом. Технології відновлення та повторного

використання стічних вод все більше привернули увагу, оскільки джерела чистої води швидко виснажуються. Тому необхідним є пошук надійного технологічного рішення даної проблеми. Розроблено багато різних методів видалення барвників з водних розчинів, але не всі з них є успішними або навіть придатними для застосування через їхні чисельні недоліки. Характеристика різних методів видалення синтетичних барвників з водних розчинів наведена в таблиці 1.7.

Таблиця 1.7 – Характеристика різних методів видалення синтетичних барвників з водних розчинів

| Метод | Опис | Переваги | Недоліки |
|----------------------------|---|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ферментна деструкція [317] | Ферменти розкладають молекул барвника. | Відносно дешевий. Нетоксичний. | Ненадійний. |
| Біологічна обробка [318] | Мікроорганізми розщеплюють молекули барвників і споживають їх для власного зростання. | Може відразу видалити різні типи барвників. Гнучкий метод. | Тривала фаза росту. Для зростання потрібна зона з обмеженим вмістом сполук нітрогену. Великі реактори для реалізації процесу. Нестабільна система. |
| Реакція Фентона [319] | Використовується реагент Фентона (суміш каталізатора та перекису водню) для видалення частинок барвника зі стічних вод. | Ефективний метод видалення розчинних і нерозчинних барвників. | Не можна видалити дисперсні та кубові барвники. Високе утворення залізного шламу. Тривалий час реакції. Працює тільки за низького рН. |
| Адсорбція [320] | Використання поглиначів різної природи. | Високоєфективний. Можливість регенерації адсорбентів. | Вартість адсорбентів може бути надзвичайно високою. |

Продовження табл. 1.7.

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------|---|--|--|
| Електрохімічна деструкція [321] | Для видалення молекул барвника використовуються електрокоагуляція або нерозчинні аноди. | Хімічні речовини не витрачаються. Видалення розчинних і нерозчинних барвників. | Утворення небезпечних речовин. Висока вартість електроенергії. |
| Іонний обмін [322] | Використовуються іонообмінники. | Можна регенерувати. Висока ефективність. | Ефективний для обмеженої кількості барвників. |
| Коагуляція і флокуляція [323] | Реагенти, що викликають коагуляцію/флокуляцію, додаються до стічних вод, де відбувається агрегація частинок барвника, які можна видалити за допомогою фільтрації. | Дешевий та надійний метод. | Підходить тільки для видалення дисперсних, сірчистих та кубових барвників зі стоків. Утворюється велика кількість мулу. Не підходить для кислотних, азо, основних і реактивних барвників. Іноді дорожче через потребу в спеціальних хімікатах. рН-залежний процес. |
| Зворотний осмос [324] | Система працює під тиском, де вода пропускається через мембрану. | Ефективний для знебарвлення та знесолення різноманітних водних розчинів. | Дорого. Вимагає високого тиску. |

Продовження табл. 1.7.

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------------------|--|--|---|
| Окислення [325] | Окисники розщеплюють складні молекули барвника до вуглекислого газу та води. Використання каталізатора прискорює процес. | Може повністю руйнувати барвники. Загальний хімічний метод видалення барвника. Короткий час реакції. Простота. | Дорогий метод. Важко активується агент перекису водню. Залежить процесу від рН. Для ефективного видалення потрібен каталізатор. |
| Озонування [326] | Озон, отриманий з кисню, використовується для видалення частинок барвника. | Ефективний метод видалення барвника. Не утворюються осад. Швидка реакція. | Висока вартість. Утворюються токсичні побічні продукти. Нестабільний метод. |
| Фотохімічна обробка [327] | Використовується реакція Фентона в поєднанні з ультрафіолетовим світлом для видалення молекул барвника зі стічних вод. | Ефективний метод. Не утворюються поганопахучі сполуки. Не утворюється осад. | Утворюється багато побічних продуктів. Ультрафіолетове опромінення. |
| Мембранна фільтрація [328] | Стічні води пропускаються через мембрану, яка відокремлює частинки барвників від чистої води. | Ефективний для відновлення та повторного використання води. | Дорогі початкові інвестиції. Легке забруднення мембрани. Утворюється концентрований осад. |

Ідеальним є метод видалення барвника, який забезпечує ефективне видалення великої кількості барвника зі стічних вод за короткий проміжок часу без вторинного забруднення.

Метод адсорбції вважається найбільш ефективним у видаленні барвників з водних розчинів. Швидкість адсорбції залежить від параметрів, що впливають на процес адсорбції, таких як доза адсорбенту, час контакту між адсорбатом і адсорбентом, концентрація барвника, рН розчину та температура розчину. Зміни будь-якого з п'яти параметрів вплинуть на швидкість адсорбції. Щоб забезпечити досягнення бажаної швидкості видалення, під час проведення лабораторних експериментів слід встановити оптимальні умови адсорбції.

Активоване вугілля є найбільш популярним адсорбентом для видалення барвників через його високу питому поверхню, структуру мікропор, високу адсорбційну здатність і високий ступінь реакційної здатності поверхні. Проте комерційно доступне активоване вугілля є дуже дорогим і потребує високих витрат на регенерацію. Крім того, регенерація з використанням розчинів є причиною утворення додаткової кількості стоків, тоді як регенерація за допомогою вогнетривкої техніки призводить до втрати 10-15 % адсорбенту та його поглинальної здатності [329]. Це стимулює пошук більш дешевих поглиначів.

Сільськогосподарські відходи мають невелику або взагалі не мають економічної цінності і часто становлять проблему, завдаючи збитків навколишньому середовищу. Утилізація сільськогосподарських відходів має велике значення. Низка сільськогосподарських відходів була використана як адсорбенти, зокрема лушпиння лісового горіха [330], шкірка апельсина [331] та грейпфрута [332], лушпиння гречки [333], лушпиння насіння соняшнику [334] та ін. Щоб збільшити адсорбційну здатність рослинного адсорбенту, дослідники використовували різні методи активації, які передбачають фізичну активацію, таку як карбонізація матеріалу, і хімічну активацію, таку як використання хімічних активуючих агентів.

Висока сорбційна здатність активованого вугілля, отриманого з біомаси, свідчить про його високу перспективність використання. Однак адсорбційна здатність вугілля залежить від джерела сировини, що використовується, способу її підготовки та умов обробки, таких як температура піролізу та час активації. Багато інших факторів також можуть впливати на адсорбційну здатність, такі як хімічний склад поверхні (вміст гетероатомів), заряд поверхні та структура пор. Карбонізований

матеріал повинен мати не тільки пористу текстуру, але і велику площу поверхні. Окрім фізичної структури, на адсорбційну здатність вугілля сильно впливає хімічна природа поверхні. Кислотний і основний характер вугілля також впливає на характер ізотерм барвника. Адсорбційна здатність залежить також від доступності забруднюючих речовин до внутрішньої поверхні адсорбенту, що залежить від їхніх розмірів. Конкретні сорбційні механізми, за допомогою яких відбувається адсорбція барвників на цих адсорбентах, досі не з'ясовані. Це тому, що адсорбція є складним процесом і залежить від кількох взаємодій, таких як електростатичні та/або неелектростатичні (гідрофобні) взаємодії. Незважаючи на те, що карбонізований матеріал характеризується високою сорбційною здатністю, проте економічні передумови, зокрема вартість, обмежують його використання [335].

Досліджено процеси хімічної модифікації з використанням розчинів основ (гідроксиду натрію, гідроксиду калію), кислотних розчинів (нітратної кислоти, сірчаної кислоти, лимонної кислоти тощо) або окислювача (перекису водню), які збільшують адсорбційну здатність щодо різних токсикантів [336]. Однак використання зазначених способів хімічного модифікування супроводжується видаленням з рослинної сировини значної кількості структурних компонентів, що призводить до значного зменшення виходу кінцевого продукту. Кислотні розчини є сильними окисниками, які сприяють гідролізу полісахаридів, і їхнім основним недоліком є корозія обладнання. Лужна обробка сприяє утворенню додаткових активних центрів, але не суттєво збільшує площу поверхні. Основними недоліками комбінованої обробки є багатостадійність процесу і велика витрата води на промивання матеріалу між стадіями. Використання органічних сполук часто пов'язане з використанням додаткових хімікатів.

Питання пошуку оптимальних способів модифікування рослинних матеріалів залишається відкритим. Перспективним методом отримання ефективних сорбентів може бути окисне модифікування рослинної біомаси пероксидом водню в оцтовій кислоті. Змінюючи концентрацію пероксиду водню, можна одержати сорбенти з різним вмістом целюлози та лігніну за рахунок утворення надоцтової кислоти, яка є сильним окисником. Така обробка призводить до окиснення, розчинення і видалення

лігніну, а також прискорює окисне перетворення полісахаридів у розчинні продукти, зазвичай утворюється пориста структура матеріалу.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Критичний огляд сучасних способів забезпечення ефективного водоочищення та ресурсозбереження на підприємствах ЦПП дозволив сформулювати основні принципи виконання наукових досліджень для розробки комплексних технологій очищення стічних вод паперових виробництв.

1. Найбільш перспективними напрямками, що забезпечують реалізацію ефективного локального очищення підсіткових вод, економії води, зниження об'ємів утворення твердих відходів на підприємствах, що займаються переробкою макулатури, є використання допоміжних хімічних речовин для зменшення каламутності підсіткових вод або часткова заміна вторинного волокна первинним. Незважаючи на широкий перелік існуючих хімічних допоміжних речовин, мало вивчено їхній комплексний вплив на процеси формування полотна за використання скопу для забезпечення високої продуктивності процесу, високої ефективності видалення забруднюючих компонентів зі стічних вод, повторного використання води та ефективного утримання маси на сітці у випадку використання продуктів водоочищення як компонентів картонно-паперової продукції.

2. Незважаючи на всебічні дослідження способів катіонування крохмалів, на жаль, не досягнуто ефективного водоочищення та ресурсозбереження за їхнього використання у виготовленні паперу та картону з волокна, в якому переважає коротковолокниста фракція, оскільки вони не забезпечують ефективного утримання дрібного волокна на сітці та не сприяють ефективному зменшенню каламутності підсіткових вод. Крім вимоїв волокна, має місце також підвищення вмісту вуглеводів в підсіткових водах, що відповідає вимоям клеїв. Катіоновані крохмалі, які на сьогоднішній день широко використовуються у виробництві картонно-паперової продукції є імпортованими або у їх виробництві використовуються дорогі реагенти. Тому питання одержання ефективних клейових суспензій шляхом

модифікування крохмалів, в тому числі з використанням доступних реагентів залишається не вирішеним.

3. Важливою проблемою є створення ефективної технології повторного використання скопу від локального очищення підсіткових вод у виробництві паперу з використанням зміцнюючих добавок, флокулянтів і коагулянтів, а також ефективної технології його зневоднення та утилізації.

4. Іншим невирішеним завданням залишається забезпечення ефективного очищення підсіткових вод шляхом зменшення вимоїв дрібного волокна в технологічних процесах виготовлення паперу та картону за рахунок часткової або повної заміни вторинного волокна первинним целюлозним з використанням доступних сировинних ресурсів, наприклад, соломи та стебел НДРС. Важливим є розробка та впровадження способів одержання целюлозного волокна, які дозволяють забезпечити комплексну переробку рослинної сировини шляхом використання всіх складових компонентів біомаси. Перспективним є використання органосольвентних способів делігніфікації, а саме надощтової кислоти. В літературі відсутні дані комплексних досліджень одержання целюлози цим способом та її використання у виробництві картонно-паперової продукції, а також переробки відпрацьованих делігніфікуючих розчинів з виділенням та використанням лігніну для потреб водоочищення.

5. Актуальною залишається і проблема підвищення ефективності очищення води на локальних очисних спорудах з використанням сучасних методів та реагентів для зниження споживання підготовленої води на тонну виробленої продукції.

6. Необхідним є пошук ефективних способів очищення стічних вод паперових виробництв від синтетичних барвників. Рослинні відходи агропромислового комплексу є перспективними матеріалами для можливого вирішення екологічних проблем забруднення навколишнього середовища. З метою підвищення сорбційної здатності рослинних матеріалів необхідно розробити ефективний спосіб їхнього хімічного модифікування.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика вихідних матеріалів та реагентів для реалізації досліджень

В дисертаційній роботі було використано:

- **підсіткові води** різного складу (завислі речовини – 1545-3230 мг/дм³; вміст сульфатів – 229-241 мг/дм³; хлоридів – 21,3-35,5 мг/дм³; нітратів – 2,0-3,1 мг/дм³; амоній – 1,8-2,9 мг/дм³; ХСК – 360-2080 мг/дм³, БСК₅ – 210-235 мг/дм³) від виробництва картону тарного макулатурного, витрата стічної води - 17 000-22 000 м³/доб, коефіцієнт нерівномірності – 1,3;

- **модельні розчини** синтетичних барвників (концентрації – 10-500 г/дм³);

- **скоп** з відстійника локальної системи очищення підсіткових вод у виробництві картону тарного макулатурного із вмістом сухих речовин 16,2 г/дм³ та зольністю 30,5 %. Ступінь млива складає 10 °ШР. Фракційний склад промислового скопу наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Фракційний склад скопу з відстійників локальних очищення підсіткових вод у виробництві картону тарного макулатурного

| № фракції | Довжина волокон, мм | Частка волокон, % |
|-----------|---------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | 0,0-0,2 | 17,59 |
| 2 | 0,20-0,40 | 18,88 |
| 3 | 0,40-0,60 | 15,41 |
| 4 | 0,60-0,80 | 13,2 |
| 5 | 0,80-1,0 | 9,13 |
| 6 | 1,0-1,2 | 5,82 |
| 7 | 1,2-1,4 | 4,59 |
| 8 | 1,4-1,6 | 3,25 |
| 9 | 1,6-1,8 | 3,22 |
| 10 | 1,8-2,0 | 2,08 |

Продовження таблиці 2.1.

| 1 | 2 | 3 |
|----|---------|------|
| 11 | 2,0-2,2 | 2,06 |
| 12 | 2,2-2,4 | 0,49 |
| 13 | 2,4-2,6 | 1,16 |
| 14 | 2,6-2,8 | 1,27 |
| 15 | 2,8-3,0 | 1,00 |
| 16 | 3,0-3,8 | 0,86 |

- **макулатуру** – МС-3А (відходи виготовлення, перероблення й використання картонно-паперової продукції з невібіленої целюлози), МС-4А (паперові невологоміцні мішки, що були у використанні), МС-6Б-3 (відходи переробки картону), МС-7Б-2 (використана поліграфічна продукція), МС-8В-3 (газети, що були використані) [337];

- **первинні волокнисті напівфабрикати** – целюлоза сульфатна вибілена з хвойних порід деревини, целюлоза сульфатна вибілена з листяних порід деревини;

- **НДРС** – солома пшениці та ріпаку, швидкоростучі культури амарант, щавнат і свербіга, трав'яниста рослина лаватера, хімічний склад яких представлено в таблиці 2.2. Лігноцелюлозну волокнисту сировину звільняли від листя та колосся, подрібнювали для одержання січки, сортували та фракцію з розміром 1,5-2,0 см використовували в дослідженнях. Одержану січку зберігали в ексикаторах для підтримання постійної вологи, а також хімічного складу;

- **неволокнисту рослинну сировину** – відходи агропромислового комплексу, зокрема шкаралупи волоського горіху та шкаралупи кісточок абрикосу, хімічний склад яких представлено також в таблиці 2.2. Шкаралупи попередньо подрібнювали в кульовому млині для одержання дрібнодисперсного порошкоподібного матеріалу, сортували та фракції з різними розмірами використовували в подальших дослідженнях. Підготовлену неволокнисту рослинну сировину зберігали в ексикаторах для підтримання постійної вологи та хімічного складу;

Таблиця 2.2 – Хімічний склад вихідної рослинної сировини, %

| Сировина | Целюлоза | Пентозани | Лігнін | Речовини, що екстрагуються | | | Мінеральні речовини |
|-----------------------------|----------|-----------|--------|----------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------|
| | | | | Гарячою водою | 1 %-им розчином NaOH | Спирто-бензольною сумішшю | |
| Солома пшениці | 46,2 | 26,4 | 18,6 | 6,0 | 36,2 | 4,6 | 4,2 |
| Солома ріпаку | 37,7 | 25,5 | 26,4 | 10,1 | 24,2 | 3,6 | 3,2 |
| Стебла амаранту | 31,9 | 19,8 | 26,5 | 17,9 | 35,6 | 0,4 | 3,7 |
| Стебла щавнату | 37,8 | 21,9 | 21,4 | 14,2 | 26,0 | 1,4 | 3,5 |
| Стебла лаватери | 32,9 | 23,9 | 22,8 | 14,7 | 31,9 | 0,8 | 4,2 |
| Стебла свербіги | 34,3 | 19,9 | 22,0 | 25,4 | 35,7 | 1,4 | 5,1 |
| Шкаралупи волоського горіху | 41,2 | 14,1 | 37,5 | 10,4 | 25,0 | 5,2 | 2,3 |
| Шкаралупи кісточок абрикосу | 28,1 | 13,8 | 48,3 | 7,1 | 15,0 | 7,6 | 0,8 |

В дослідженнях використовували **флокулянти** фірми Стокгаузен (Німеччина) Праестол 611ВС, Праестол 644ВС, Праестол 650ВС, Праестол 853ВС, Праестол

854BC, фірми Сіба (Великобританія) Перкол 455 і Цетаг 7563 та фірми Басф (Німеччина) Магнафлок 10, Магнафлок 1011, Магнафлок 919 та Полімін СК. Молекулярна вага флокулянтів: типу Праестол $\sim 10\text{-}25 \times 10^6$; Цетаг $\sim 5 \times 10^6$; Перкол $\sim 5\text{-}20 \times 10^6$. Всі ці флокулянти є катіонними продуктами полімеризації мономеру акриламідю. Полімін це лінійний поліетиленімін 3×10^6 . Аніонні флокулянти типу Магнафлок є частково гідролізованим поліакріалмідом з молекулярною масою $\sim 2\text{-}15 \times 10^6$.

Як **зміцнюючі добавки** в роботі використовували **крохмалі**. Характеристика сухого вихідного нативного кукурудзяного крохмалю, що використовувався в дослідженнях у виробництві картону макулатурного та для модифікування задля одержання катіонних крохмалів, наведено у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристика кукурудзяного крохмалю

| Показник | Норма |
|--|------------------------------|
| Зовнішній вигляд | Однорідний порошок |
| Колір | Білий з жовтуватим відтінком |
| Запах | Властивий крохмалю |
| Вологість, % не більше | 13 |
| Зольність, % не більше | 0,30 |
| Масова частка протеїну, % не більше | 1,0 |
| Масова частка SO ₂ , % не більше | 0,08 |
| Кількість зерен на 1 дм ³ , шт, не більше | 500 |

Як фосфорильований крохмаль використовувався модифікований крохмаль науково-виробничого підприємства Модифікатор (Україна) КМС.

Як катіонний крохмаль використовувався крохмаль фірми Ограна (Австрія) Катіонаміл 8425 на основі кукурудзяного крохмалю.

Як сильнокатіонний крохмаль використовувався крохмаль фірми Церезан (Німеччина) Церезан МК 11.1.50.01. Основні показники крохмалів наведено у табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Характеристика модифікованих крохмалів

| Показник | Норма |
|----------------------------------|-----------|
| КМС | |
| Масова частка фосфору, % | 0,4-0,2 |
| Масова частка карбаміду, % | 2,0-5,0 |
| Вологість, %, не більше | 13 |
| pH водного розчину (6 % розчину) | 6,8-8,0 |
| Катіонаміл | |
| Вологість, %, не більше | 14 |
| Зольність, % не більше | 3 |
| pH 10 % розчину | 5-7 |
| Вміст азоту, % | 0,25-0,55 |
| Ступінь заміщення | 0,03-0,45 |
| Церезан | |
| Вологість, %, не більше | 11-13,5 |
| Зольність, % не більше | 1,2 |
| pH 5 % розчину | 6,1-6,2 |
| T °C заварювання | 130 |
| Вміст азоту, % | 0,35-0,45 |
| Ступінь заміщення | 0,043 |

Для одержання **коагулянтів** в роботі використовували технічний гідроксид алюмінію, склад якого, %: Al_2O_3 – 52,5-53,7; SiO_2 – 0,017 %; Fe_2O_3 – 0,029 %; Na_2O+K_2O в перерахунку на Na_2O – 0,3 %, H_2O – 10,27 %. Як **коагулянти** використовували сульфат алюмінію ($Al_2(SO_4)_3$), тетрагідроксоалюмінат натрію $Na[Al(OH)_4]$, 1/3 гідроксохлорид алюмінію ($Al(OH)Cl_2$), 2/3 гідроксохлорид алюмінію ($Al(OH)_2Cl$), 5/6 гідроксохлорид алюмінію ($Al_2(OH)_5Cl$).

- **модельні суспензії** бентоніту та каоліну (характеристика представлена в табл. 2.5.) у воді.

Таблиця 2.5 – Характеристика мінеральних наповнювачів

| Показник | Бентоніт | Каолін |
|--|----------|--------|
| Масова частка компонента, % | | |
| SiO ₂ | 62,20 | 46,39 |
| Al ₂ O ₃ | 12,10 | 34,83 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,12 | 0,97 |
| MgO | 2,94 | 1,47 |
| CaO | 0,70 | 0,29 |
| Na ₂ O | 2,12 | 0,10 |
| K ₂ O | 0,12 | 0,15 |
| H ₂ O | 8,44 | 0,19 |
| TiO ₂ | - | 1,14 |
| FeO | - | 0,07 |
| Втрати під час прожарювання, % | 12,42 | 13,31 |
| Питома площа поверхні, м ² /г | 202,0 | 11,5 |
| Обмінна ємність, мг-екв/100 г | 81,5 | 1,0 |
| Білість, % | 81,8 | 81,3 |
| Абразивність, г | 0,0048 | 0,0016 |

Характеристики хімічних речовин та реагентів, що використовувались у дослідженнях для визначення показників якості вихідних сировинних матеріалів, одержаних цільових продуктів, побічних продуктів та відходів, одержання паперу та картону, модифікування крохмалів, одержання первинних целюлозних волокон, локального водоочищення, визначення структурних та сорбційних властивостей лігніну, показників одержаних композитів наведені в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Характеристика хімічних реагентів

| Реагент | Брутто-формула | Кваліфікація |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------|
| 1 | 2 | 3 |
| Оцтова кислота льодяна (Китай) | CH ₃ COOH | х.ч. |
| Нітратна кислота (Китай) | HNO ₃ | ч.д.а. |
| Сульфатна кислота (Китай) | H ₂ SO ₄ | ч.д.а. |

Продовження табл. 2.6

| 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------------|---|---------------|
| Хлоридна кислота (Китай) | HCl | ч.д.а. |
| Ортофосфатна кислота (Китай) | H ₃ PO ₄ | ч.д.а. |
| Пероксид гідрогену (Китай) | H ₂ O ₂ | ч.д.а. |
| Натрію гідроксид (Китай) | NaOH | х.ч. |
| Метиленовий синій (Китай) | C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S | ч.д.а. |
| Метилловий фіолетовий (Китай) | C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl | ч.д.а. |
| Мурексид (Китай) | C ₈ H ₈ N ₆ O ₆ | ч.д.а. |
| Етанол (Україна) | C ₂ H ₅ OH | ч.д.а. |
| Етанол (Україна) | C ₂ H ₅ OH | вищий ґатунок |
| Бензол (Китай) | C ₆ H ₆ | х.ч. |
| Гексаметилентетрамін (Германія) | C ₆ H ₁₂ N ₄ | х.ч. |
| Триамід ціанурової кислоти (Китай) | C ₃ H ₆ N ₆ | х.ч. |
| Параформальдегід (Китай) | ОН(CH ₂ O) _n H (n=8-100) | х.ч. |
| Триетаноламін (Китай) | C ₆ H ₁₅ NO ₃ | х.ч. |
| Епіхлоргідрин (Китай) | C ₃ H ₅ ClO | х.ч. |
| Люмінол | C ₈ H ₇ N ₃ O ₂ | ч.д.а. |
| Натрію тіосульфат (Китай) | Na ₂ S ₂ O ₃ | ч.д.а. |
| Гідроксид амонію, амоніак (Китай) | NH ₄ OH | х.ч. |
| Натрій вольфрамовокислий (Китай) | Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O | ч.д.а. |
| Натрій молібденовокислий (Китай) | Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O | ч.д.а. |
| Епоксидна смола Ероху 520 (Чехія) | - | х.ч. |
| Поліетиленполіамін | (-C ₂ H ₄ NH-)n | х.ч. |

2.2 Методики одержання продуктів та реагентів

2.2.1 Методика виготовлення зразків паперу та картону

Розпуск та розмелювання волокнистих напівфабрикатів виконували відповідно до загальноприйнятих методик. Волокнисті напівфабрикати спочатку замочували на 15-20 хв, потім піддавали розпуску в гідророзбивачі і далі розмелювали на дисковому млині, які входять до складу лабораторного розмелювального комплексу ЛРК-1 [338]. Ступінь млина волокнистих напівфабрикатів визначали на апараті СР-2 типу Шоппер-Ріглера.

Для приготування відливок використовували композиції з макулатурної маси з витратою скопу від 15 до 50 % від маси вторинного волокна та з різною витратою флокулянтів. Дозу флокулянту варіювали в межах 0,025-0,3 %. Інтервали між додаванням компонентів до основної маси були не менше 5 хв. Після складання композиції масу витримували протягом 10 хв за постійного перемішування.

В лабораторних умовах зразки паперу та картону виготовляли на листовідливному апараті ЛА-1 на сітці №40 з використанням первинних та вторинних волокон як вихідної сировини. Кожну відливку маркували, зважували та, за необхідності, робили перерахунок об'єму волокнистої суспензії для одержання відливок необхідної маси для досягнення заданої маси 1 м².

Для визначення фізико-механічних показників волокнистих напівфабрикатів з НДРС, целюлозні продукти розмелювали в лабораторному центробіжному розмелювальному апараті за концентрації маси 6 % до 60±2 °ШР, після чого виготовляли відливки масою 75±1 г/м².

Для вивчення впливу вмісту целюлози зі стебел НДРС на фізико-механічні показники писального паперу в лабораторних умовах виготовляли зразки паперу масою 80 г/м² за різного співвідношеннях целюлози з недеревної сировини та сульфатної вибіленої целюлози з хвойних порід деревини у %: 100:0; 75:25; 50:50; 25:75 та 0:100. Для проклеювання використовували каніфольний клей, зольність зразків писального паперу не менше 6 %, ступінь проклеювання не менше 1,25 мм.

Для вивчення впливу вмісту целюлози зі НДРС в композиції тестлайнеру виготовлялися зразки картону для плоских шарів гофрованого картону масою

175 г/м². Як нижній шар використовували макулатуру марки МС-6Б, а целюлозу з НДРС використовували як вихідну сировину для одержання поверхневого вибіленого шару картону. Співвідношення макулатури до целюлози у лабораторних зразках картону складало 80:20 мас. %. Витрата каніфольного клею – 20 кг/т. Властивості картону з поверхневим вибіленим шаром із целюлози з НДРС порівнювалися з властивостями тестлайнеру з поверхневим шаром із вибіленої сульфатної хвойної целюлози.

Для вивчення впливу вмісту целюлози зі НДРС в композиції картону тарного виготовляли зразки з використанням макулатури марки МС-6Б. Целюлозу з НДРС в цьому випадку розмелювали до ступеня млива 38 °ШР. Відливки картону масою 200 г/м² формували на листовідливному апараті. Одержані результати дослідження фізико-механічних показників порівнювали з картоном марки КТ.

Підсіткові води відбирали для визначення каламутності та дослідження процесів очищення.

2.2.2 Методика катіонування крохмалю гексаметилентетраміном

До розчину гексаметилентетраміну у воді (концентрація 20 %) додавали концентровану хлоридну кислоту для досягнення рН 1 і кип'ятили розчин до тих пір, поки рН реакційної суміші не сягало 5,0, що відбувалося за рахунок розпаду гексаметилентетраміну та утворення оксиметиленамінів, які мають більш основні властивості, ніж вихідна сполука. Отриманий розчин розбавляли до заданої концентрації і нагрівали до 90 °С, після чого до розчину додавали за постійного перемішування суспензію нативного кукурудзяного крохмалю в холодній воді в кількості, яка необхідна для досягнення концентрації крохмалю в реакційній суміші 6 %. Одержану суміш витримували за температури 90 °С протягом 30 хвилин за постійного перемішування. Маса гексаметилентетраміну, що використовували в досліді, становила 10-40 % маси вихідного крохмалю, щоб одержати вміст нітрогену в катіонному крохмалі від 3,6 до 11,4 %. У результаті одержано крохмаль, який позначено КРОХУР.

2.2.3 Методика катіонування крохмалю гексаметилолмеламіном

Розраховані кількості меламіну (40 г) та параформальдегід (72 г) додавали в розрахований об'єм води (200 см³). Суміш нагрівали за постійного перемішування до температури 80 °С. Після розчинення меламіну у воді, до утвореного гексаметилолмеламіну, додавали таку кількість води, щоб після додавання крохмалю отримати клейстер, з концентрацією катіонованого крохмалю 6 %. Температуру розчину піднімали до 90-95 °С та за постійного перемішування подавали невеликими порціями суспензію нативного кукурудзяного крохмалю в холодній воді. Після додавання крохмалю суміш перемішували протягом 2 год за температури 95 °С для завершення процесу катіонування. Одержаний клейстер маркували як КРОХМЕЛ та використовували у виробництві макулатурного картону.

2.2.4 Методика катіонування крохмалю з використанням епіхлоргідрину і триетаноламіну

До розчину триетаноламіну масою 23,1 г додавали епіхлоргідрин масою 14,4 г. Суміш витримували за кімнатної температури протягом 5 діб. Після кристалізації суміші епоксипропілтриетаноламонійхлориду додавали дистильовану воду у кількості 800 см³ та нагрівали до 90 °С і повільно додавали суспензію кукурудзяного крохмалю у холодній воді (вміст сухої речовини 25,2 г на 200 см³ води), контролюючи, щоб температура суміші не падала нижче 85 °С. У результаті було одержано клейстер з вмістом нітрогену в катіонному крохмалі 3,5 %.

До розчину триетаноламіну масою 16,9 г додавали епіхлоргідрин масою 10,5 г. Далі катіонування крохмалю проводили, як описано вище. Витрата кукурудзяного крохмалю становила 36,7 г. Загальна витрата води становила 1 дм³. Вміст нітрогену в катіонному крохмалі складав 1,7 %. Отримані в обох варіантах клейстери характеризувалися концентрацією катіонованого крохмалю – 6 %. Одержаний клейстер маркували як КРОХАМ.

2.2.5 Методика одержання 1/3 гідроксохлориду алюмінію

До 135 г гідроксиду алюмінію приливали 116 г хлоридної кислоти та нагрівали суміш протягом 11 год за температури 160 °С та тиску 0,05 МПа. Залишок, що не вступив в реакцію, відділяли фільтруванням з використанням керамічного фільтру. Вміст алюмінію в продукті складав 15,7 %, вміст хлориду – 51,4 %. Визначення алюмінію та хлориду виконували методом фотоколориметрії за використання люмінолу. Концентрація коагулянту 612 г/дм³ (за Al₂O₃ – 271 г/дм³) [339].

2.2.6 Методика одержання 2/3 гідроксохлориду алюмінію

До 137,6 г гідроксиду алюмінію приливали 500 см³ хлоридної кислоти ($\rho=1,165$ г/см³). Суміш нагрівали до температури 95 °С за постійного перемішування і витримували протягом 4 год. Після охолодження до суміші додавали 500 см³ та фільтрували через скляний фільтр. Потім частину фільтрату, на яку припадає хлоридна кислота та вода, випаровували в роторному випарному апараті за температури 80 °С. Маса сухого залишку складала 153,1 г, в якому вміст хлору – 38,1 %; алюмінію – 27,01 % і це відповідає формулі Al(OH)₂Cl. Коагулянт одержували шляхом розчинення продукту у воді. Концентрація коагулянту Al(OH)₂Cl була 305 г/дм³ (за Al₂O₃ – 160 г/дм³). рН розчину 3,93.

2.2.7 Методика одержання 2/3 гідроксохлориду алюмінію

До розчину 1/3 гідроксохлориду алюмінію (1,25 г в 31 см³ води) додавали за постійного перемішування 2,93 г оксиду магнію та перемішували до повного розчинення. Отриманий розчин містив 276 г/дм³ Al₂(OH)₅Cl (за Al₂O₃ – 160 г/дм³). рН розчину 5,12.

2.2.8 Одержання целюлозних продуктів з недеревної рослинної сировини

В лабораторних умовах одержання целюлози відбувалося шляхом делігніфікації НДРС варильними розчинами надощтової кислоти. Варіння целюлози проводили у скляних колбах ємністю 0,5-1 дм³ за атмосферного тиску на водяних банях. Скляні колби під'єднували до системи зворотних холодильників аби запобігти

втратам компонентів делігніфікуючого розчину. Процес варіння тривав від 1,5 до 3,0 год за температур 70-90°C та гідромодуля 5:1-9:1, з використанням каталізаторів або без них.

Приготування делігніфікуючого розчину для одержання целюлози з НДРС відбувалося змішуванням льодяної оцтової кислоти (концентрація 99 %) та концентрованого пероксиду гідрогену (концентрація 30 %) у співвідношенні 70:30 мас.%, відповідно. Змішування реагентів здійснювалось на холоді, з подальшим витриманням отриманого розчину в темному місці до досягнення концентрації надоцтової кислоти у розчині ~ 10 %. У відповідності до режимів варіння, різна концентрація надоцтової кислоти досягалась розбавленням варильного розчину дистильованою водою. Визначення концентрації пероксиду гідрогену та надоцтової кислоти у вихідному делігніфікуючому розчині, а також вмісту залишкового пероксиду у відпрацьованому розчині, вмісту сухого залишку та вмісту зольності сухого залишку визначали відповідно до загальноприйнятої методики [340].

Вихід целюлозного продукту визначали гравіметрично.

2.2.9 Одержання біосорбентів з неволокнистої рослинної сировини

В лабораторних умовах зразки біосорбентів одержували хімічним модифікуванням шкаралуп волоського горіху та кісточок абрикосу розчином оцтової та надоцтової кислоти. Сорбенти отримували обробкою шкаралуп волоського горіха оцтовою кислотою (органосольвентна обробка) протягом 120 хв та сумішшю оцтової кислоти з пероксидом гідрогену (90-70):(10-30) об.% (окислювально-органосольвентна обробка) протягом 90-150 хв. В обох випадках співвідношення твердої речовини до рідини становило 1:5, а температура – 95 °С.

Окисну обробку шкаралуп кісточок абрикосу проводили пероксидом гідрогену в середовищі оцтової кислоти в лабораторних умовах за температури 95 °С. Співвідношення рідина:рослинна сировина складало 1:5. Для дослідження використовували льодяну оцтову кислоту та пероксид гідрогену (концентрація 35 %) марок «х.ч.».

Модифікування шкаралуп волоського горіху також проводили обробкою лужним розчином за наступних параметрів: концентрація розчину NaOH – 5 %; співвідношення рідина:рослинна сировина – 1:5; температура – 95 °С; тривалість – 60-180 хв.

Модифікування горіхових шкаралуп також проводили шляхом обробки розчинами H_3PO_4 в термостійких скляних колбах на водяній бані з використанням зворотних холодильників аби запобігти втратам компонентів модифікуючого розчину та для підтримки постійного значення гідромодуля на рівні 1:5. Тривалість обробки складала від 60 до 180 хв, концентрація кислоти від 5 до 75 %, температура реакційної суміші – 95 °С.

По закінченню зазначених видів обробки одержаний продукт відокремлювали від розчину шляхом фільтрування, промивали дистильованою водою до нейтральних значень рН промивних вод, зневоднювали та висушували до вологості 5-6 %.

2.2.10 Одержання лігніну з відпрацьованого розчину

В лабораторних умовах після варіння целюлози колбу охолоджували проточною водою, нерозчинний залишок (переважно целюлозне волокно) відфільтровували, відпрацьований розчин збирали в окрему ємність.

Концентрування відпрацьованого розчину виконували шляхом випаровування 85 % його об'єму під вакуумом у роторному випарнику. Сконцентрований залишок обробляли 5 об'ємами води від промивання целюлозного продукту для осадження надощтового лігніну. Осаджений лігнін відділяли від фільтрату центрифугуванням протягом 10 хв за 5500 об/хв. Промивали дистильованою водою до нейтрального значення промивних вод, знову центрифугували та висушували в сушильній шафі за температури 80 °С до досягнення вологості 7-8 %. Одержаний лігнін зберігали в герметичних пластикових пакетах за кімнатної температури.

Вихід лігніну визначали гравіметрично.

2.2.11 Карбонізація надоцтового лігніну

Для одержання вуглецевих сорбентів лігнін попередньо висушували в сушильній шафі протягом 12 год за температури 105 ± 5 °С. Потім 5 г лігніну обробляли 25 см³ 20 % розчином ортофосфатної кислоти за кімнатної температури протягом 12 годин за постійного перемішування. Паралельно 5 г лігніну обробляли 25 см³ 20 % розчином гідроксиду натрію за тих самих умов. Просочений лігнін поміщали в сушильну шафу та висушували за температури 105 ± 5 °С протягом доби. Оброблений лігнін та зразок вихідного лігніну карбонізували у муфельній печі протягом 1 год за температури 400 °С. Таким чином було одержано зразки лігніну, які маркували як:

Л_п – надоцтовий лігнін карбонізований;

Л_{офк} – просочений розчином ортофосфатної кислоти лігнін карбонізований;

Л_{гн} – просочений розчином гідроксиду натрію лігнін карбонізований.

Одержані вуглецеві матеріали промивали 100 см³ 0,1 М хлоридної кислоти та промивали дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод та висушували за температури 105 ± 5 °С протягом 24 год.

2.2.12 Утилізація скопу в складі епоксикомпозитів

Для дослідження використовували скоп очисних споруд ВАТ «Малинська паперова фабрика - Вайдман», м. Малин, Україна. В дослідженнях використовувалася усереднена проба скопу, відібрана з місця зберігання.

Сухий скоп паперових виробництв (вологість 7 %) подрібнювали і фракцію з розмірами 0,5-1,0 мм використовували як наповнювач епоксикомпозитів. Композиції епоксикомпозитів готували шляхом змішування сухого скопу з витратою від 5 мас.% до 20 мас.% з епоксидною смолою Ероху 520 з наступним додаванням затверджувача поліетиленполіаміну (співвідношення смола:затверджувач 5:1) за постійного перемішування. Після 3 діб первинного затвердіння зразки отриманих композитів піддавали термічній обробці за температури 65 °С протягом 5-7 годин для механічних і термічних випробувань або за 30 °С протягом 5-7 днів для випробувань на набухання і стійкість до агресивних рідин.

2.2.13 Утилізація відходів водоочищення у композиції будівельних сумішей

З метою дослідження впливу природи наповнювача на фізико-механічні властивості цементного тіста був використаний цемент ПЦ І-500 ПАТ «ВолиньЦемент» наступного мінералогічного складу, %:

- трикальцієвий силікат (аліт) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) – 57,10;
- двокальцієвий силікат (беліт) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) – 21,27;
- трикальцієвий алюмінат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) – 6,87;
- чотирикальцієвий алюмоферит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) – 12,19.

Сухі відходи целюлозно-паперових виробництв подрібнювали і фракцію 0,5-1,0 мм використовували як наповнювач з різною витратою. Підготовку зразків проводили шляхом змішування всіх компонентів у кульовому млині протягом 20 хв з наступним додаванням води.

2.3 Методики дослідження ефективності водоочищення, властивостей матеріалів та реагентів

2.3.1 Дослідження показників якості підсіткових вод

Під час виготовлення відливків відбирали проби підсіткової води для визначення її якості та оцінки ступеня утримання волокнистої маси на сітці. Каламутність підсіткових вод визначали фотометричним методом [341, 342]. Кольоровість води, БСК, вміст завислих речовин, хлоридів, сульфатів, нітратів визначали за методикою [343].

Вміст вуглеводів в підсіткових водах визначали шляхом додавання до 100 мл води 20 мл 20 % H_2SO_4 з наступним нагріванням на водяній бані протягом 2,5 год. Потім додавали розчин гідроксиду натрію до досягнення рН 7,0 і реактив Фелінга у кількості 10 мл та нагрівали протягом 10 хв на киплячій водяній бані. В охолоджену пробу додавали 0,2 г KI, 10 мл 25 % HCl та 20 мл 10 % KSCN і титрували 0,1 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутності крохмалю.

2.3.2 Дослідження процесу освітлення підсіткових вод відстоюванням

У мірний циліндр на 500 см^3 поміщають добре перемішану пробу води або модельної суспензії, в яку попередньо додавали реагент. Дози флокулянтів складали

2-10 мг/дм³, коагулянтів 2-100 мг/дм³ за Al₂O₃. У контрольних дослідах реагенти не використовували. Суспензію відстоювали протягом 2 год, в освітленому шарі визначали каламутність та кольоровість води, визначали об'єм осаду.

Після відстоювання воду пропускали через насипний фільтр із зернистим завантаженням з кварцового піску (фракція 1-2 мм). Діаметр колонки, заповненої піском, був 30 мм, висота фільтруючого шару – 210 мм, витрата води – 10 см³/хв. В отриманому фільтраті визначали каламутність води.

Ступінь освітлення води визначали за формулою:

$$Z = \frac{K_n - K_z}{K_n} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де K_n – початкова каламутність проби води, мг/см³;

K_z – залишкова каламутність проби води, мг/см³.

2.3.3 Дослідження процесу освітлення підсіткових вод флотацією

Освітлення підсіткових вод методом флотації досліджували в періодичному режимі у скляній колонці діаметром 50 мм і об'ємом 600 см³. У нижній частині колони розташовувався блок електродів (анод – платина, катод – нержавіюча сталь). Пробу води об'ємом 500 см³ обробляли дозою реагенту, ретельно перемішували та після перемішування заливали у флотаційну колону та подавали напругу на блок електродів (напруга 4-20 В, густина струму – 20-100 А/м²). Період флотації складав 5-20 хв. Освітлену воду відбирали в нижній частині колони, визначали її каламутність та концентрацію завислих речовин. Волокнистий матеріал відбирали у верхній частині колони та визначали його вологість.

2.3.4 Дослідження хімічного складу вихідної рослинної сировини, продуктів делігніфікації

Аналіз хімічного складу вихідної рослинної сировини та продуктів на її основі проводили відповідно до лабораторних методик [344] та загальноприйнятих міжнародних методик:

- відбір проб та підготовка їх до аналізу – [345];
- екстрактивні речовини [346-349];
- нерозчинний у кислоті лігнін – [350, 351];

- розчинний у кислоті лігнін – [352];
- визначення вуглеводів – [353];
- вміст целюлози – [354];
- вміст геміцелюлоз та цукрів – [355];
- зольність – [356] та [356].

Для визначення виходу отриманих волокнистих целюлозних продуктів використовували гравіметричний метод.

Визначення вмісту сухого залишку відпрацьованих варильних розчинів та зольності сухого залишку визначали відповідно до методики [358].

Ефективність процесів делігніфікації оцінювали за величиною селективності видалення лігніну (C_L), ступеня видалення вуглеводної складової ($C_{ВВ}$), ступеня делігніфікації (C_D), а також оптимальності видалення лігніну ($ОПТ_L$) і вуглеводів ($ОПТ_{ВВ}$), які розраховували за формулами [359]:

$$C_L = \frac{B}{100 - \left(\frac{A \cdot C_D}{100}\right)} \cdot 100, \% \quad (2.2)$$

$$C_{ВВ} = 100 - B \cdot \left(\frac{100 - C}{100 - A}\right), \% \quad (2.3)$$

$$C_D = 100 - \frac{B \cdot C}{A}, \% \quad (2.4)$$

$$ОПТ_L = \frac{C_D \cdot C_L}{100}, \% \quad (2.5)$$

$$ОПТ_{ВВ} = \frac{C_D \cdot (100 - C_{ВВ})}{100}, \% \quad (2.6)$$

де A – вміст лігніну у вихідній сировині, %;

B – вихід целюлози, %;

C – вміст залишкового лігніну в целюлозі, %.

Розміри елементарних волокон первинного та вторинного волокна визначали на апараті FS-100 фірми “Каяні” (Японія).

2.3.5 Визначення фізико-механічних показників зразків картону, паперу та целюлози

Властивості паперу та картону в значній мірі залежать від вологості оточуючого середовища. Перед визначенням фізико-механічних показників відливки целюлози, паперу та картону поміщали на 24 години в термостатичну шафу на кондиціонування

за 23 ± 2 °C та відносній вологості 50 ± 1 % для встановлення стану рівноваги між вологістю повітря і зразками. Зразки готували до випробувань відповідно до міжнародного стандарту [360]. Фізико-механічні характеристики зразків картону макулатурного оцінювали за значеннями абсолютного опору продавлюванню [361] зусилля стиснення у поперечному напрямку [362], вологості [362] та поверхневої вбирності води під час однобічного змочування (Кобб₆₀) для поверхневого шару та для нижнього шару [364]. Фізико-механічні характеристики зразків целюлози та паперу оцінювали за значеннями показників розривної довжини, опору роздиранню, опору продавлюванню [365] та білості [366].

2.3.6 Дослідження структурних особливостей лігноцелюлозних матеріалів методом інфрачервоної спектроскопії

Для дослідження структурних змін у лігнінах була застосована інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (FTIR). Використовували FTIR спектрометр Perkin-Elmer Spectrum 100. Зразки лігніну аналізували за кімнатної температури в діапазоні довжини хвилі $4000\text{-}600$ cm^{-1} з роздільною здатністю 4 cm^{-1} та з інтервалом 1 cm^{-1} .

2.3.7 Дослідження полісахаридного та елементного складу

Мономерні цукру, такі як глюкоза, ксилоза, арабіноза, маноза і галактоза визначали за допомогою високоефективної рідинної хроматографії з використанням системи високоефективної рідинної хроматографії серії Agilent Technologies 1200 (Санта-Клара, Каліфорнія, США) з колонкою ICsep ICE-COREGEL 87H3, що працює за 65 °C з 5 ммоль сірчаною кислотою як рухомою фазою (швидкість $0,6$ мл/хв). Зразки попередньо фільтрували через нейлонові мембрани $0,45$ мкм. Елементний аналіз (С, Н і N) проводили на елементному аналізаторі CE440 (EAI, США), а вміст кисню розраховували, як різницю [367].

2.3.8 Визначення вмісту функціональних груп лігніну методом ядерного магнітного резонансу

Кількість функціональних груп у лігніні вимірювали за допомогою ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на ядрах ^{31}P . Характеристика ЯМР ^{31}P була виконана за

допомогою приладу Bruker 400 МГц з кутом імпульсу 90° і часом затримки 10 с. Перед аналізом 0,02 г лігніну функціоналізували в 1-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксафосфолані в суміші CDCl_3 і піридину 1:1,6, як описано в літературі [368].

2.3.9 Визначення молекулярної маси лігніну

Лігніни піддавали гельпроникаючій хроматографії для оцінки середньої молекулярної маси лігнінів за допомогою високоефективної системи рідинної хроматографії (Shimadzu, Японія). Була використана колона Shim-Pack GPC-800P. Як елюент використовували тетрагідрофуран, швидкість потоку становила 0,7 мл/хв. Аналіз проводили за 30°C .

2.3.10 Дослідження структурно-поверхневих властивостей лігніну та біосорбентів

Для дослідження морфології лігніну використовували емісійний скануючий електронний мікроскоп (FE-SEM) S-4800 (Hitachi, Японія). Зразок покривали золотом, товщина покриття контролювалася в діапазоні 2-3 нм.

Текстурні властивості лігніну оцінювали за допомогою ізотерм адсорбції азоту за 77 К за допомогою аналізатора 3FLEX (Micromeritics, США). Перед кожним вимірюванням зразок піддавали дегазації під вакуумом за 150°C протягом 4 годин. Питома площа поверхні була визначена за методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ).

2.3.11 Дослідження дзета-потенціалу лігніну

Для дослідження дзета-потенціалу 0,05 г зразка поміщали в скляну колбу об'ємом 100 см^3 і додавали 50 см^3 0,1 М розчину NaCl, рН суспензії регулювали в межах 2,0-9,0 за допомогою 0,1 М NaOH або 0,1 М HCl. Суспензії диспергували ультразвуком протягом 1 год за $30\pm 5^\circ\text{C}$ в ультразвуковому апараті з частотою 35 кГц і потужністю 250 Вт. Після цього зразок залишали на 3 дні за температури навколишнього середовища. Вимірювання дзета-потенціалу суспензій проводили за допомогою Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK).

2.3.12 Дослідження сорбційних властивостей лігноцелюлозних, вуглецевих сорбентів та біосорбентів

Сорбційну здатність вихідних та модифікованих матеріалів вивчали в статичних умовах. Експерименти проводили шляхом змішування 50 мг біосорбенту з 50 см³ розчину барвника різних концентрацій у скляних колбах на 100 см³. Дослідження проводили за температури 25 °С за постійного перемішування. Вплив рН розчину на сорбцію барвника досліджували в діапазоні від 2,0 до 9,0. Для регулювання рН розчину використовували розчини 0,1 н. хлоридної кислоти та 0,1 н. натрій гідроксиду. Кінетичні дослідження проводили шляхом змішування 0,1 г лігніну з 50 см³ розчину барвника за вихідної концентрації 100 мг/л. Концентрацію розчину барвника вимірювали через певні проміжки часу протягом 24 годин. Ізотери адсорбції оцінювали, використовуючи 0,1 г лігніну та 50 см³ розчину барвника, вихідну концентрацію варіювали від 10 до 500 г/дм³ у нейтральному середовищі. Досліди проводили протягом 24 год. Швидкість перемішування в усіх сорбційних дослідах становила 110 об/хв. Початкову та рівноважну концентрації визначали спектрофотометричним методом. Спектри пропускання записували на "Specord M-40" за 664 нм. Усі сорбційні вимірювання проводили з використанням кварцових кювет з шириною 1 см. Калібрувальні графіки складали з використанням розведених розчинів барвника.

Сорбційну ємність щодо метиленового синього в мг/г розраховували за формулою:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.7)$$

де C_0 та C_e – початкова та рівноважна концентрації катіонного барвника відповідно, мг/дм³;

V – об'єм водного розчину барвника, дм³;

m – відповідає масі сорбенту, г.

Кінетику сорбції синтетичних барвників на лігніні вивчали з використанням моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку, а також моделі внутрішньодифузійної, лінійні форми яких мають вигляд:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_t t}{2.303} \quad (2.8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.9)$$

$$q_t = k_3 t^{1/2} + C \quad (2.10)$$

де q_e та q_t – кількості метиленового синього, сорбованого на адсорбенти в стані рівноваги та в період часу t , хв;

k_1 , k_2 і k_3 – константи швидкості адсорбції псевдо-першого порядку, хв^{-1} , псевдо-другого порядку, $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{хв})$, і внутрішньодифузійної моделі, $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{хв}^{1/2})$;

C – товщина прикордонного шару, $\text{мг}/\text{г}$.

Ізотерми Ленгмюра і Фрейндліха були використані для опису механізмів сорбції:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2.11)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{\lg C_e}{n} \quad (2.12)$$

де C_e – рівноважна концентрація метиленового синього в розчині, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

q_e – кількості метиленового синього на масу сорбента, $\text{мг}/\text{г}$;

Q_m – максимальна адсорбційна здатності сорбенту, $\text{мг}/\text{г}$;

K_L і K_F – константа рівняння Ленгмюра і константа рівняння Фрейндліха;

n – емпірична стала.

Дослідження статичної обмінної ємності біосорбентів визначали як кількість Na^+ , що адсорбується з 0,1 N розчину гідроксиду натрію протягом 24 год.

2.3.13 Дослідження впливу реагентів на зневоднення скопу

Фільтрування проводили на лабораторній установці кафедри Е та ТРП [369, 370]. Схема установки представлена на рис. 2.1. Як фільтрувальний матеріал використовували фільтрувальну тканину 4В-16-КТ - поліамідне волокно, яку замінювали після кожного циклу фільтрування.

Процес проводили за фіксованого часу проходження певного об'єму фільтрату. Залишковий тиск у системі підтримували за допомогою капілярної трубки на рівні близько 15 Па. Скоп обробляли коагулянтами та флокулянтами.

Питомий опір фільтруванню розраховували за формулою:

$$\tau = \frac{2pF^2 10^{12} B}{\eta C}, \quad (2.13)$$

де p – залишковий тиск в фільтруючій системі, Па;

F – площа фільтрування, м²;

η – в'язкість фільтрату, П;

C – концентрація сухої речовини в скопі, кг/м³.

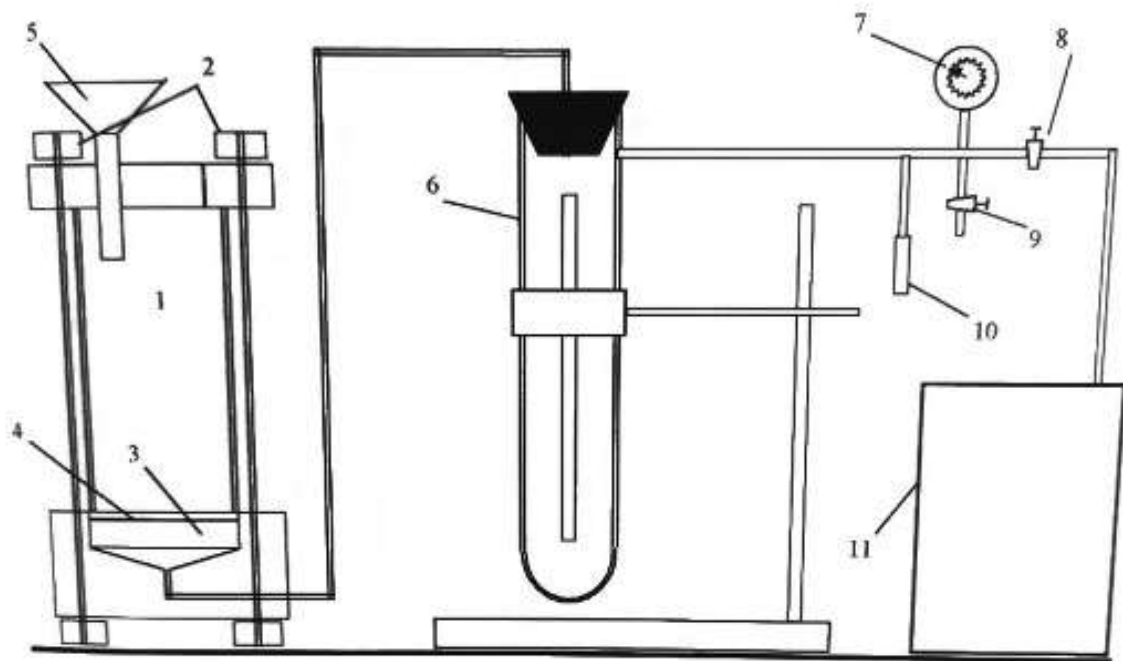


Рисунок 2.1 – Схема установки для фільтрування скопу [371]:

1 – мікрофільтраційна колонка, 2 – стяжні болти, 3 – роз'ємна підтримуюча прокладка, 4 – фільтруюча тканина, 5 – лінійка, 6 – градуйований циліндр для прийому фільтрату, 7 – манометр, 8 – кран для підключення вакуумного насоса, 9 – кран для вирівнювання тиску в системі, 10 – капілярна трубка для забезпечення стабільного вакууму в системі, 11 – вакуумний насос.

$B = T/V^2$ – параметр, який отримують дослідним шляхом. З прямолінійних ділянок залежності T/V від V , де T – тривалість фільтрування, с; V – об'єм фільтрату, м³.

2.3.14 Дослідження властивостей епоксикомпозитів, до складу яких входить скоп

Структуру поверхні композитів досліджували за допомогою оптичного мікроскопа та скануючого електронного мікроскопа (SEM) JSM-35 JEOL (Японія).

Механічні випробування отриманих зразків проводили за стандартними методиками. Міцність на стиск зразків визначали на прес-машині Louis Shopper із застосуванням циліндричних зразків (діаметр зразка 6,5 мм, висота $11 \pm 0,5$ мм) відповідно до ISO 604:2002.

Для оцінки міцності на розрив вирізали пластини розміром $6 \times 1 \times 0,2$ см. Параметри міцності вимірювали на згинальній машині ІТМ за $L = 3$ см. Мікротвердість за Брінеллем визначали на твердомірі ПТМ зі сталеву півсферою 3 мм.

Випробування на стійкість у рідинах або так зване набухання проводили відповідно до ISO 62:2008 – шляхом вимірювання ваги таблеток (розміром $1 \times 1 \times 0,1$ см) після вилучення з рідини, протирання та короткочасного сушіння (5-10 хв) за нормальних умов. Як середовище для набухання використовували ацетон, 35 % розчин пероксиду гідрогену та 20 % нітратної кислоти. Випробування на вогнестійкість проводили під час контакту зразка з відкритим джерелом вогню (лабораторний переносний газовий мініпальник).

2.3.15 Дослідження властивостей композитів на основі цементу, що містять відходи водоочищення

Одержані композити використовували для визначення фізико-механічних властивостей, а саме нормальної густини, терміну тужавлення, міцності на стик з використанням загальноприйнятих методик [372]. Визначення термінів тужавлення проводилися за температури 20 °С.

2.4 Статистична та математична обробка експериментальних даних, оптимізація технологічних процесів

Одержані експериментальні результати досліджень обробляли методом варіаційної статистики [373]. Значення показників коагуляції, волокнистих

напівфабрикатів з НДРС (вихід, вміст лігніну, фізико-механічні показники та ін), виходу лігніну, фізико-механічних показників неорганічних та органічних композитів, а також сорбційних характеристик матеріалів розраховували як середнє арифметичне (\bar{X}) з 5-ти паралельних дослідів:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i, \quad (2.14)$$

де X_i – значення відповідного показника в i -му досліді;

n – кількість визначень.

Середньоквадратичну похибку (S) досліджень визначали за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad (2.15)$$

де \bar{X} - середнє значення показника;

n - кількість визначень.

У всіх випадках абсолютна похибка кожного досліді була менше подвоєної середньоквадратичної похибки $2S$, тому усі результати можна вважати достовірними.

Похибку експерименту (ε) розраховували за формулою:

$$\varepsilon = \pm \frac{S \cdot t_{\alpha n}}{\sqrt{n}}, \quad (2.16)$$

де S – середньоквадратична похибка;

$t_{\alpha n}$ – коефіцієнт Стюдента, який враховує ступінь надійності ($\alpha=0,95$) і кількість дослідів n ;

n – кількість визначень.

Для зменшення об'єму експериментального навантаження в дисертаційній роботі було використано також принципи планування експериментів, а саме повний факторний експеримент типу 2^2 . Матриці планування і отримані результати досліджень представлені в Розділі 4, де відповідні технологічні фактори виражені в кодованих значеннях, перехід до яких здійснюється за формулою:

$$x_{ik} = \frac{x_{in} - x_{i0}}{\Delta x_i}, \quad (2.17)$$

де x_{ik} – кодоване значення фактора;

x_{iH} – натуральне значення фактора;

x_{i0} – нульовий рівень;

Δx_i – інтервал варіювання фактору.

Математичну обробку одержаних експериментальних даних та багатокритеріальну оптимізацію було реалізовано шляхом комп'ютерних розрахунків. Для якісного відтворення даних експериментальних досліджень було використано поліном другого порядку для двох незалежних змінних, який має вигляд:

$$Y_i = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_1 X_2 + b_4 X_1^2 + b_5 X_2^2, \quad (2.18)$$

де Y_i – показники одержаних продуктів;

$b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ – коефіцієнти рівняння регресії;

X_1 і X_2 – значення параметрів процесів.

Оптимізацію параметрів технологічних процесів виконували методом багатокритеріальної оцінки шляхом використання узагальненої функції бажаності Харрінгтона, яка передбачає, що значення показників Y_i переводяться у відповідні бажаності ($d_1, d_2 \dots d_n$), використовуючи шкалу бажаності в інтервалі від 0 до 1, тобто від «дуже погано» (0,20-0,00) до «дуже добре» (1,00-0,80). Узагальнену функцію бажаності розраховували як середнє геометричне за формулою:

$$D = \sqrt{d_1 d_2 \dots d_n}, \quad (2.19)$$

де d_n – значення відповідних функцій бажаності.

Ідентифікацію та статистичну перевірку математичних моделей технологічних процесів для показників u_i , та багатокритеріальну оптимізацію на основі отриманих моделей було виконано в програмі STAT-SENS, яка була розроблена на кафедрі кібернетики хіміко-технологічних процесів НТУУ «КПІ».

РОЗДІЛ 3 ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ВИРОБНИЦТВА ПАПЕРУ ТА КАРТОНУ З МАКУЛАТУРИ

3.1 Вплив флокулянтів на каламутність підсіткових вод за використання скопу як компонента макулатурного картону

Проблема очищення підсіткових вод від виробництва макулатурного картону досить гостро постає на підприємствах паперової галузі, що пов'язано з постійним погіршення якості вторинного волокна і нагальною необхідністю зменшення об'ємів використання підготовленої води за рахунок збільшення частки використання обігових вод. За фракційним складом макулатура є досить неоднорідною сировиною через високий вміст коротковолокнистої фракції та різноманітних домішок (проклеюючих речовин, наповнювачів тощо). Волокна, що входять до макулатурної маси, різняться за способом одержання, а отже і за фізико-хімічними та механічними властивостями. Полідисперсність волокон впливає на процеси формування паперового полотна, погіршує його, збільшується забрудненість частин паперо- та картоноробної машини, відбувається суттєве зниження її продуктивності, і, що дуже важливо, збільшується забрудненість підсіткових вод, оскільки знижується утримання дрібного волокна на сітці. В Україні практично все виробництво картонно-тарної продукції ґрунтується на використанні макулатури. Тому для вітчизняної паперової галузі актуальним є розробка ефективних способів локального очищення підсіткових вод, підвищення якості продукції в умовах збільшення частки використання скопу у композиції паперу та картону, продуктивності виробництв та забезпечення ресурсозбереження шляхом повторного використання очищеної води для використання в технологічних процесах виробництва паперу та картону.

Для вітчизняних фабрика, що використовують вторинну сировину для виробництва паперу та картону, частково ефективним технологічним прийомом зниження каламутності підсіткових вод виявилось виключення стадії додаткового укорочення коротковолокнистої фракції макулатури, шляхом її відділення у фракціонаторі, що має незначний вплив на зменшення вимоїв дрібного волокна з підсітковими водами (рис. 3.1). Зазвичай розпущена та очищена від важких включень макулатурна маса з концентрацією 2,5-3,5 % з басейну насосом подається у

фракціонатор, де відбувається її розділення на фракції. Після розділення довговолокниста фракція подається на розмелювання, а потім в басейн розмеленої маси, в той час як коротковолокниста – зразу подається в басейн розмеленої маси, звідки поступає в систему тонкого сортування.

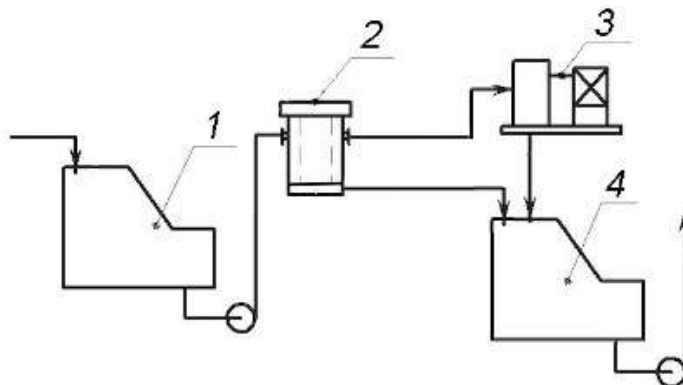


Рисунок 3.1 – Встановлення фракціонатора в потоці підготовки макулатурної маси: 1 – басейн макулатурної маси; 2 – фракціонатор; 3 – дисковий млин; 4 – басейн розмеленої макулатурної маси.

Такий підхід є ефективним з точки зору підготовки вторинного волокна та забезпечення задовільної якості готової продукції, проте малоефективний з точки зору інтенсифікації процесів очищення підсіткових вод, оскільки частка дрібного волокна та супутніх компонентів в підсіткових водах залишається досить високою.

У випадку відсутності первинної сировини та за неможливості її використання, вирішити завдання забезпечення ресурсоефективності можна без великих капіталовкладень на встановлення фракціонатора та супутнє допоміжне обладнання, шляхом використання хімічних допоміжних речовин, чим можна суттєво підвищити ефективність виробництва картонно-паперової продукції, збільшити ступінь утримання волокна на сітці, знизити забрудненість підсіткових вод, підвищити ефективність локального очищення та скоротити споживання підготовленої води на одиницю готової продукції з одночасним скороченням об'ємів рідких та твердих відходів.

Скоп, який утворюється в процесах локального очищення підсіткових вод, характеризується вмістом різних речовин органічного та неорганічного походження. Залежно від виду продукції, що виробляється, виду сировини, що використовується,

типу обладнання, що застосовується в технологічній схемі, склад скопу може істотно змінюватися. Вміст мінеральної складової може варіюватися в широких межах. Концентрація волокна в скопі після згущення (локальні очисні споруди) не перевищує 7 %. Високий вміст вологи суттєво ускладнює процеси транспортування та переробки скопу. Для забезпечення ефективного його транспортування необхідно використовувати спеціальне обладнання для зневоднення: фільтр-преси, вакуум-фільтри, шнекові преси та ін.

В залежності від виду виробництва обсяги утворення скопу можуть сягати 80-100 дм³ (з вологістю 95-99 %) на 1 м³ підсіткових вод. Загалом утилізація скопу є важливою та складною задачею. Скоп можна частково повернути у виробничий процес і використати в композиції паперу та картону у кількості не більше 10 %, оскільки перевищення його витрат має негативний вплив на показники міцності готової продукції та на якість підсіткових вод [374]. Це пов'язано з тим, що скоп за фракційним складом значно відрізняється від вихідної волокнистої сировини значно більшим вмістом коротковолокнистої фракції (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Фракційний склад макулатурної маси та скопу ПрАТ ККПК

| Фракція, мм | Частка фракції волокон в матеріалі, % | |
|-------------|--|----------------|
| | Макулатурна маса (МС-3А, МС-4А, МС-6Б-3, МС-7Б-2, МС-8В-3) | Скоп ПрАТ ККПК |
| 0,20-0,60 | 65,3 | 73,1 |
| 0,61-1,20 | 25,4 | 24,7 |
| 1,2-2,00 | 7,7 | 2,14 |
| 2,00-3,00 | 1,5 | 0,1 |
| 3,00-7,00 | 0,1 | 0,0 |

За високого вмісту в композиції паперу коротких волокон погіршуються як виробничі показники, так і якість продукції. Насамперед це пов'язано з утримання маси на сітці папероробної машини. Тому було вивчено вплив витрат скопу на процес формування паперу з воринного волокна на його фізико-механічні показники. Разом зі скопом було досліджено також витрату різних флокулянтів на ефективність

зниження каламутності підсіткових вод та показники якості зразків картону з макулатури.

Для приготування зразків картону використовували макулатуру різних марок відповідно до ДСТУ 3500 (МС-3А (відходи виробництва, переробки та використання картонно-паперових матеріалів з невибіленої целюлози), МС-4А (паперові невологоміцні мішки, що були у використанні), МС-6Б-3 (відходи перероблення картону), МС-7Б-2 (використана поліграфічна продукція), МС-8В-3 (газети, що були використані)) у рівних частинах. Ступінь млива макулатурної маси – 32 °ШР. Маса 1 м² картону становила 230 г. Нульові точки на графічних залежностях фізико-механічних показників відповідають значенням відповідних показників марці картону тарного КТ-1 масою 230 г/м² +5/-12 %. Результати дослідження впливу вмісту скопу на показники відливок представлено на рис. 3.2. Результати дослідження впливу витрат скопу на поверхневу вбирність води під час однобічного змочування (Кобб₆₀) для поверхневого шару та для нижнього шару знаходяться в межах норми і складала 20-45 та 70 г/м² відповідно [10].

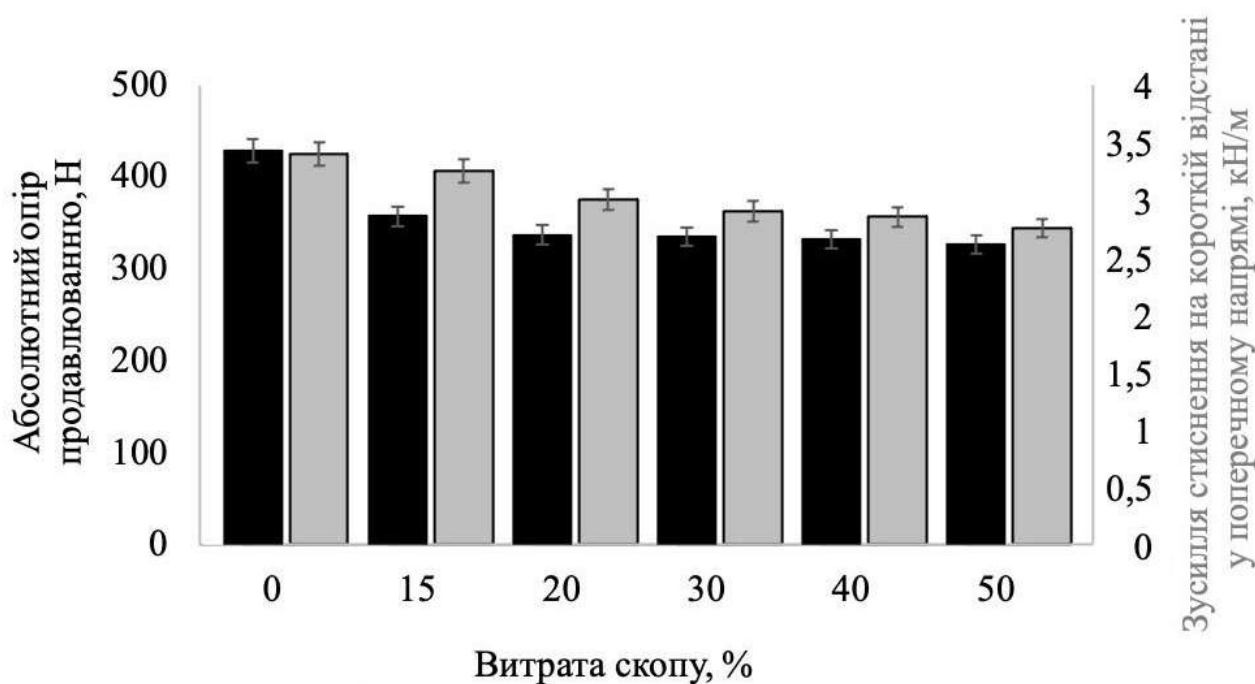


Рисунок 3.2 – Вплив витрат скопу на абсолютний опір продавлюванню (■) та зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі (■) відливок картону макулатурного.

Представлені результати свідчать про те, що показники абсолютний опір продавлюванню та зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі для одержаних зразків картону закономірно зменшуються за використання скопу, порівняно з чисто макулатурним зразком. Слід зазначити, що у всіх випадках використання скопу фізико-механічні показники картону, окрім вбирності, не відповідають марці картону тарного макулатурного КТ-1 відповідно до ТУ У 17.1-41085075-002:2017.

Результати дослідження зміни каламутності підсіткових вод від виробництва картону за використання скопу представлено на рис. 3.3 та 3.4.

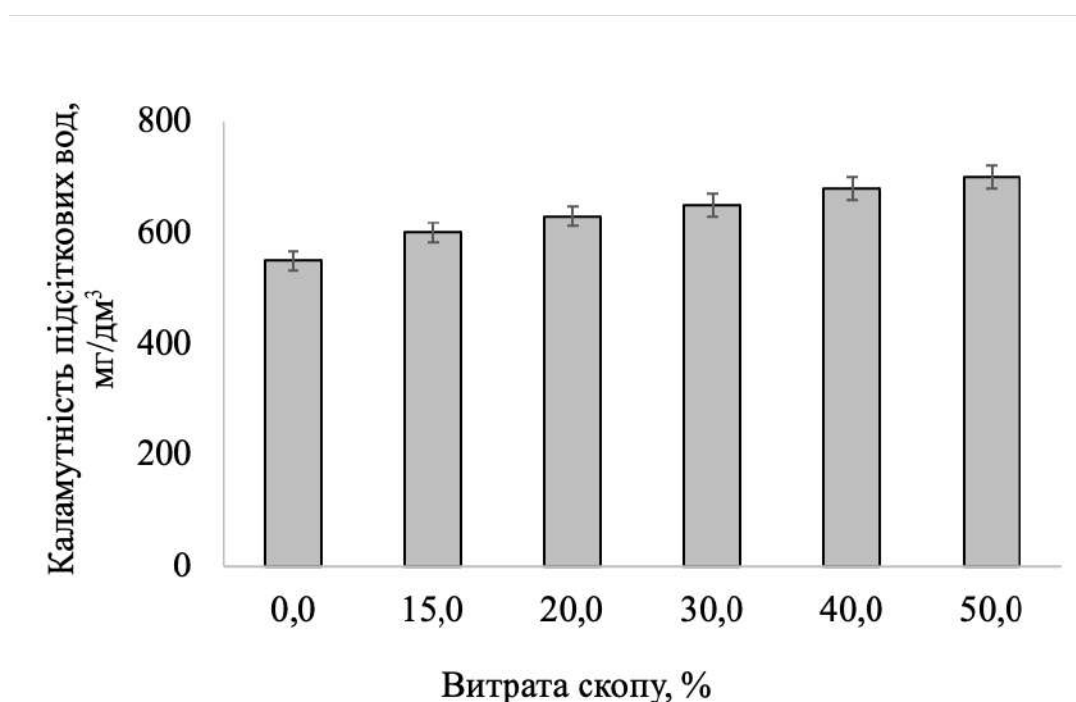


Рисунок 3.3 – Вплив витрат скопу у виготовленні картону макулатурного на каламутність підсіткових вод.

Як видно з представлених даних на рис. 3.3, зі збільшенням вмісту скопу каламутність підсіткових вод збільшується, що пов'язано з більшим вимосом дрібного волокна під час формування відливок картону. Тобто включення коротковолокнистої фракції до макулатурної маси погіршує утримання волокна на сітці. Каламутність підсіткових вод зростає від 560 мг/дм³ (для макулатурного зразку) до 710 мг/дм³ (для зразку, що містить 50 % скопу). За цих умов ступінь утримання волокна на сітці знижується з 86,3 до 82,1 %.

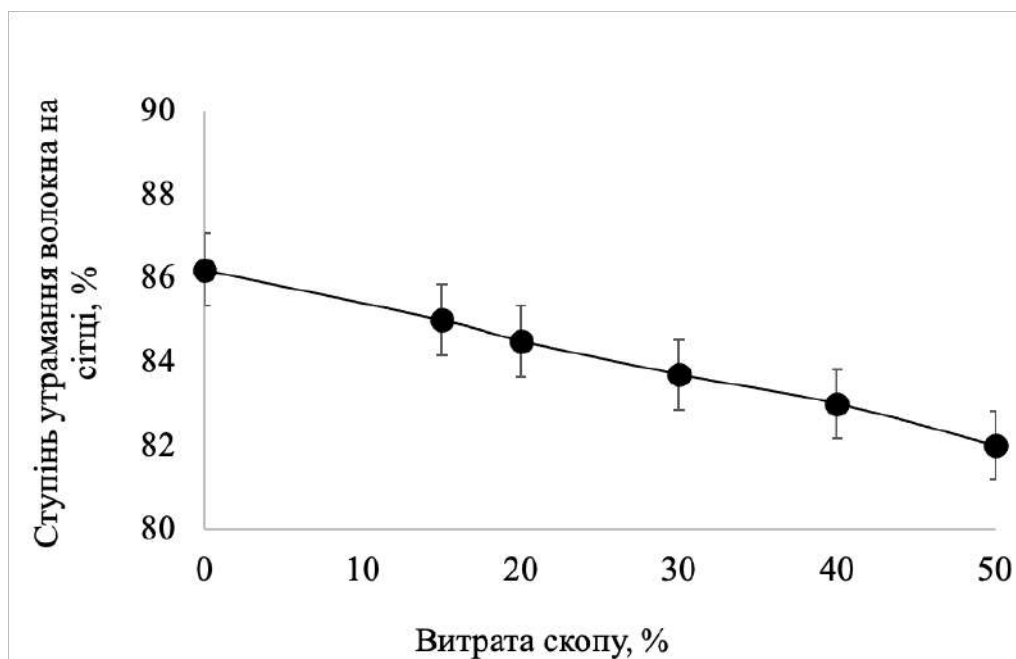


Рисунок 3.4 – Вплив витрат скопу на утримання волокна на сітці у виготовленні картону макулатурного.

Для дослідження впливу витрат допоміжних хімічних речовин на показники міцності зразків картону та забрудненість підсіткових вод використовували флокулянти Праестол 650BC, Перкол 455, Цетаг 7563, Магнафлок 10, Полімін СК. Доза флокулянтів складала від 0,5 до 3 мг на г сухих речовин або це від 0,05 % до 0,3 %. В усіх випадках вплив флокулянтів є неоднозначним, оскільки з одного боку чітко спостерігається позитивний вплив на якість підсіткових вод (рис. 3.5-3.9), проте жодного позитивного впливу на фізико-механічні показники не було виявлено (табл. 3.2).

Практично для всіх варіантів композицій з використанням флокулянтів фізико-механічні показники зразків картону були нижчими, ніж для композицій без флокулянту і ніж у випадку чистої макулатурної маси. Причому збільшення дози флокулянта в процесі виготовлення паперу в деякій мірі сприяє зменшенню абсолютного опору продавлюванню та зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі і це, очевидно, пов'язано зі збільшенням вмісту фракції коротких волокон в картонному аркуші, їхньою флокуляцією в крупні агрегати, що призводить до утворення неоднорідного за розподілом волокон листа готової продукції [10].

Таблиця 3.2 – Фізико-механічні показники відливків картону з різною витратою скопу та флокулянтів (абсолютний опір продавлюванню, Н (АОП); зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі, кН/м (ЗС)).

| Витрата скопу, % | Доза флокулянту, % | Праестол 650BC | | Перкол 455 | | Полімін СК | | Цетаг 7563 | | Магнафлок 10 | |
|------------------|--------------------|-------------------|-----|---------------|-----|---------------|-----|---------------|-----|-----------------|-----|
| | | АОП | ЗС | АОП | ЗС | АОП | ЗС | АОП | ЗС | АОП | ЗС |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 15 | 0,05 | 273,2 | 2,8 | 258,0 | 2,8 | 293,4 | 3,4 | 389,5 | 4,9 | 278,2 | 3,9 |
| | 0,1 | 217,5 | 2,6 | 252,9 | 2,4 | 283,3 | 3,5 | 339,6 | 4,6 | 265,8 | 3,2 |
| | 0,15 | 212,5 | 2,6 | 252,9 | 2,4 | 298,5 | 3,5 | 313,6 | 4,1 | 257,0 | 3,1 |
| | 0,2 | 211,0 | 2,6 | 227,3 | 2,5 | 278,6 | 2,8 | 278,2 | 3,9 | 220,5 | 3,0 |
| | 0,25 | 211,0 | 2,4 | 230,1 | 2,5 | 283,9 | 2,9 | 258,1 | 3,7 | 221,0 | 3,0 |
| | 0,3 | 166,9 | 2,4 | 227,6 | 2,4 | 278,8 | 2,8 | 258,2 | 3,1 | 220,2 | 2,7 |
| 20 | 0,05 | 289,3 | 2,9 | 249,1 | 2,8 | 264,7 | 3,1 | 419,9 | 5,6 | 303,6 | 3,0 |
| | 0,1 | 281,2 | 2,7 | 237,1 | 2,8 | 260,0 | 2,5 | 292,0 | 5,2 | 289,5 | 2,9 |
| | 0,15 | 277,4 | 2,6 | 229,6 | 2,8 | 260,3 | 2,6 | 356,0 | 5,0 | 288,9 | 2,6 |
| | 0,2 | 269,2 | 2,5 | 227,6 | 2,7 | 272,9 | 3,1 | 251,1 | 4,9 | 264,3 | 2,5 |
| | 0,25 | 250,0 | 2,5 | 202,3 | 2,6 | 290,6 | 2,8 | 218,9 | 4,9 | 243,0 | 2,6 |
| | 0,3 | 200,7 | 2,5 | 192,2 | 2,7 | 277,8 | 2,8 | 228,2 | 5,0 | 242,0 | 2,6 |
| 50 | 0,05 | 323,2 | 3,9 | 260,0 | 3,0 | 285,0 | 3,2 | 364,7 | 5,3 | 264,7 | 3,0 |
| | 0,1 | 318,7 | 3,7 | 258,8 | 2,9 | 271,1 | 3,2 | 360,0 | 5,3 | 260,0 | 2,7 |
| | 0,15 | 318,0 | 3,7 | 258,2 | 2,9 | 266,8 | 3,1 | 357,0 | 5,2 | 260,0 | 2,6 |
| | 0,2 | 263,6 | 3,6 | 245,9 | 2,9 | 277,8 | 2,9 | 322,9 | 5,0 | 247,8 | 2,4 |
| | 0,25 | 215,3 | 3,3 | 214,9 | 2,8 | 277,5 | 3,0 | 289,6 | 4,9 | 252,1 | 2,2 |
| | 0,3 | 199,5 | 3,4 | 198,3 | 2,8 | 283,5 | 3,0 | 275,8 | 5,0 | 250,7 | 2,0 |

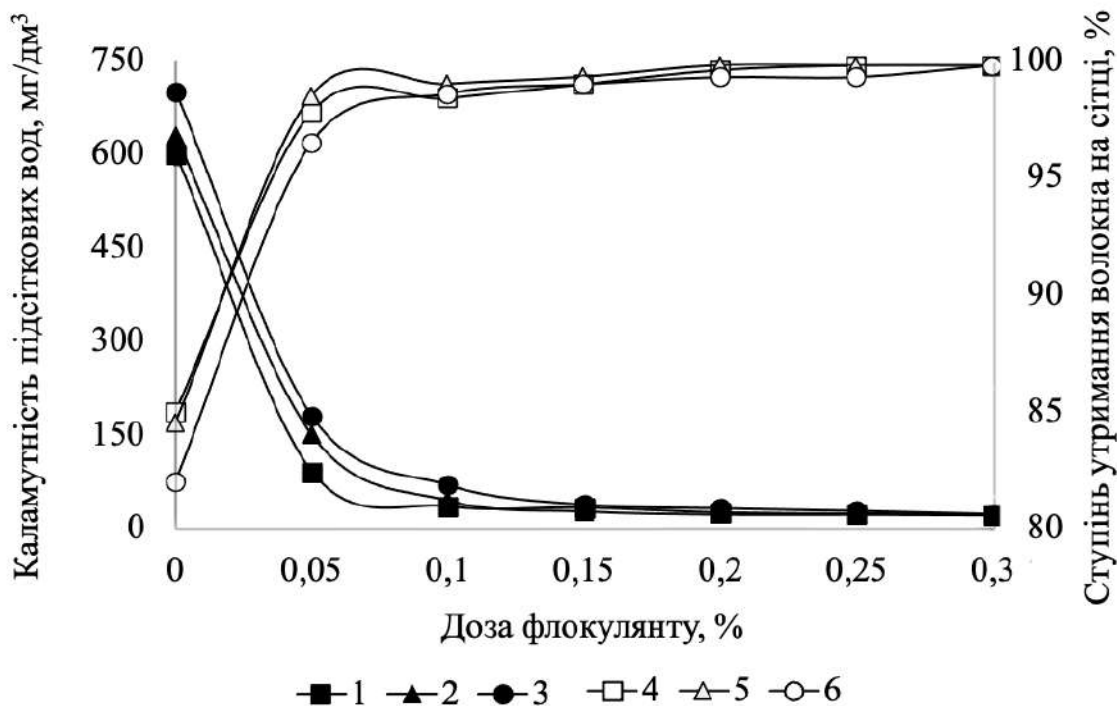


Рисунок 3.5 – Вплив витрат Праестол 650BC на каламутність підсіткових вод (1, 2, 3) та ступінь утримання волокна на сітці (4, 5, 6) у виготовленні картону макулатурного за витрат скопу 15 % (1, 4), 20 % (2, 5) та 50 % (3, 6).

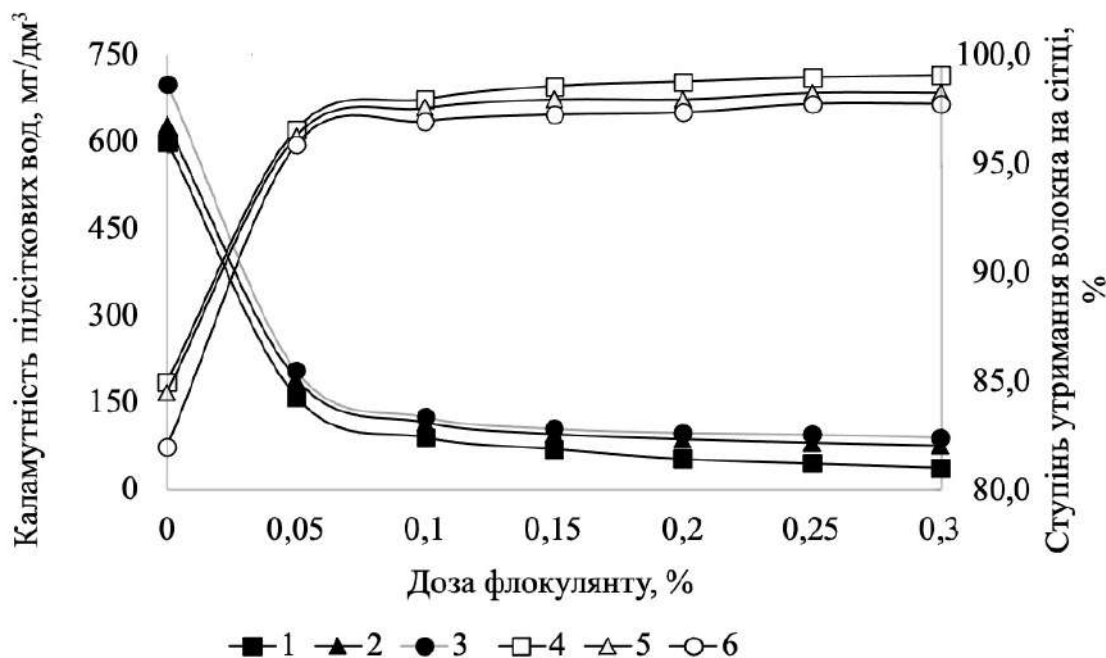


Рисунок 3.6 – Вплив витрат Перкол 455 на каламутність підсіткових вод (1, 2, 3) та ступінь утримання волокна на сітці (4, 5, 6) у виготовленні картону макулатурного за витрат скопу 15 % (1, 4), 20 % (2, 5) та 50 % (3, 6).

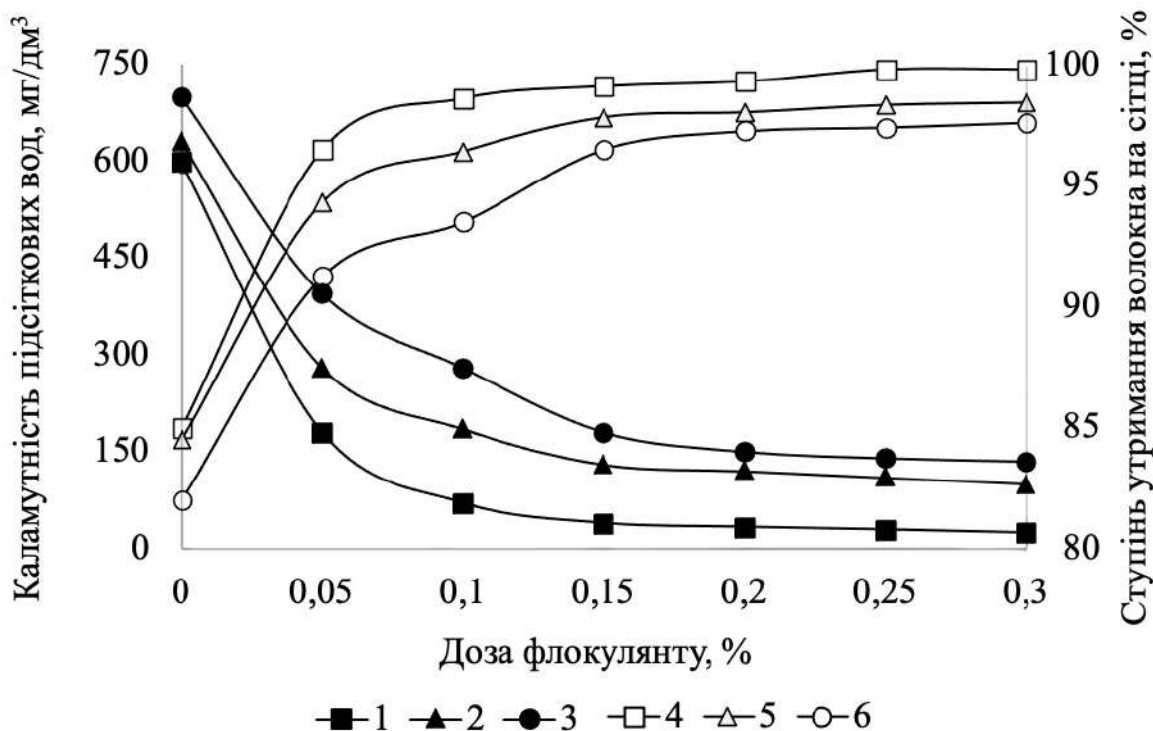


Рисунок 3.7 – Вплив витрат Полімін СК на каламутність підсіткових вод (1, 2, 3) та ступінь утримання волокна на сітці (4, 5, 6) у виготовленні картону макулатурного за витрат скопу 15 % (1, 4), 20 % (2, 5) та 50 % (3, 6).

Результати дослідження впливу додаткових хімічних речовин свідчать про позитивний вплив збільшення дози флокулянтів на зниження каламутності підсіткових води. Найкращі результати отримані під час використання флокулянту Прастол 650ВС. Ступінь утримання волокна із 86 % зростає до 96-99 %. Максимальна ефективність флокулянта спостерігалася у вмісті скопу в композиції паперу 15 % за дози 0,15 %, а за вмісту скопа 20 % та 50 % за дози 0,2 %. Ймовірно, у цьому випадку створюються сприятливі умови для процесу флокуляції такої композиції (рис. 3.5).

Досить високу ефективність показало застосування флокулянту Перкол 455 та Полімін СК. За вмісту скопа 15 % за дози флокулянтів 0,15 % (1,5 мг на 1 г сухої речовини маси) було досягнуто суттєвого зниженні каламутності підсіткових води (рис. 3.6 та рис 3.7). Проте у випадку цих двох флокулянтів збільшення вмісту скопу має суттєвий вплив на їхню витрату. За витрати скопу 50 % за витрат Перкол 455 та Полімін СК 0,3 % ступінь утримання волокна на сітці вдалося збільшити до 97,8 % та 97,6 % відповідно. Аналізуючи вплив Прастол 650ВС, Перкол 455 та Полімін СК на

показники міцності картону, можна чітко казати про те, що чим більша флокулююча ефективність хімічної речовини, тим більша ефективність утримання дрібного волокна на сітці, і тим менше фізико-механічні показники готових макулатурних зразків картону. Ймовірно, як і у випадку флокулянтів Праестол 650В та Перкол 455 дрібне волокно сприяє формуванню флокул з великими волокнами у присутності катіонних флокулянтів. Дещо менш ефективним був вплив флокулянту Полімін на утримання маси на сітці.

За використання мінімальних доз Цетаг 7563 значення абсолютного опору продавлюванню та зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі наближалися до значень макулатурних зразків без наповнювачів. Під час застосування флокулянту Цетаг 7563 за витрат скопу 15 % ступінь утримання маси на сітці за збільшення дози коагулянта з 0,05 до 0,3 % сягає 98,3-99,3 % (рис. 3.8).

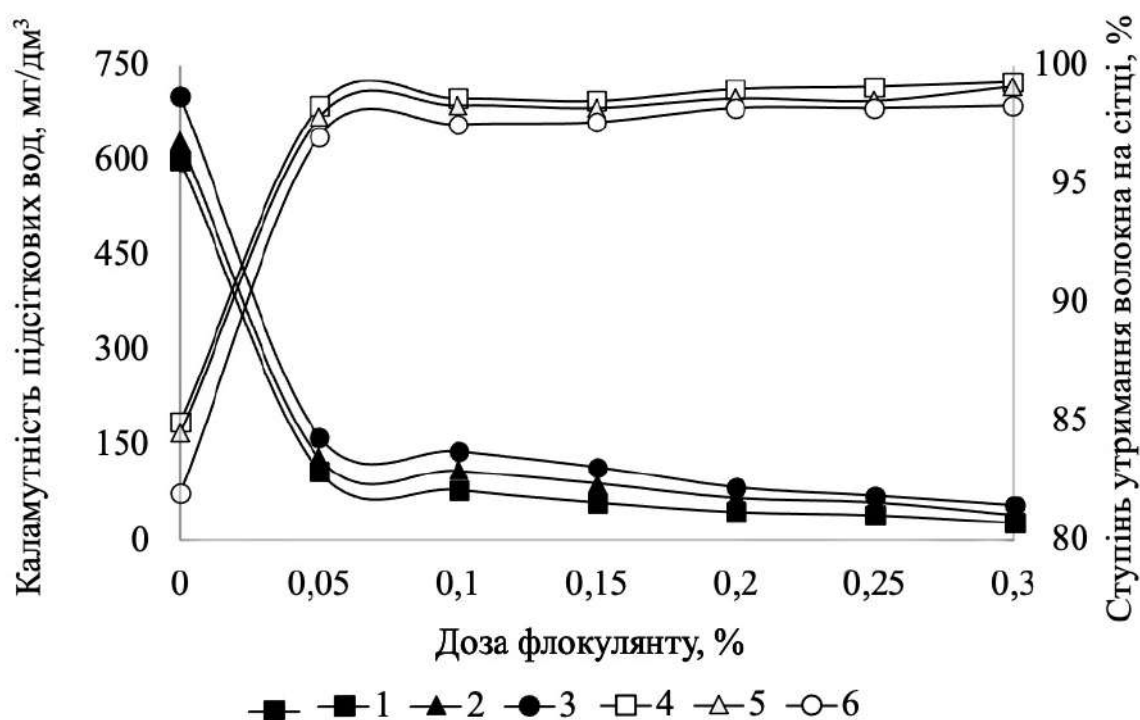


Рисунок 3.8 – Вплив витрат Цетаг 7563 на каламутність підсіткових вод (1, 2, 3) та ступінь утримання волокна на сітці (4, 5, 6) у виготовленні картону макулатурного за витрат скопу 15 % (1, 4), 20 % (2, 5) та 50 % (3, 6).

Ефективність зазначеного флокулянту зростає зі збільшенням його дози і трохи знижується зі збільшенням витрат скопу. Менш ефективним з точки зору вимоїв волокна було використання флокулянтів Полімін СК та Магнафлок 10.

Висока ефективність катіонних флокулянтів Праестол 650ВС, Перкол 455, Цетаг 7563 і Полімін СК під час утримання маси на сітці пояснюється тим, що практично всі складові композиції характеризуються негативним значенням електрокінетичного потенціалу частинок у нейтральному середовищі. Якщо Полімін СК має молекулярну вагу $\sim 3 \times 10^6$, що істотно нижче, ніж у інших вище згаданих флокулянтів ($\sim 5-20 \times 10^6$), то він має дещо меншу флокуляційну здатність в даному випадку.

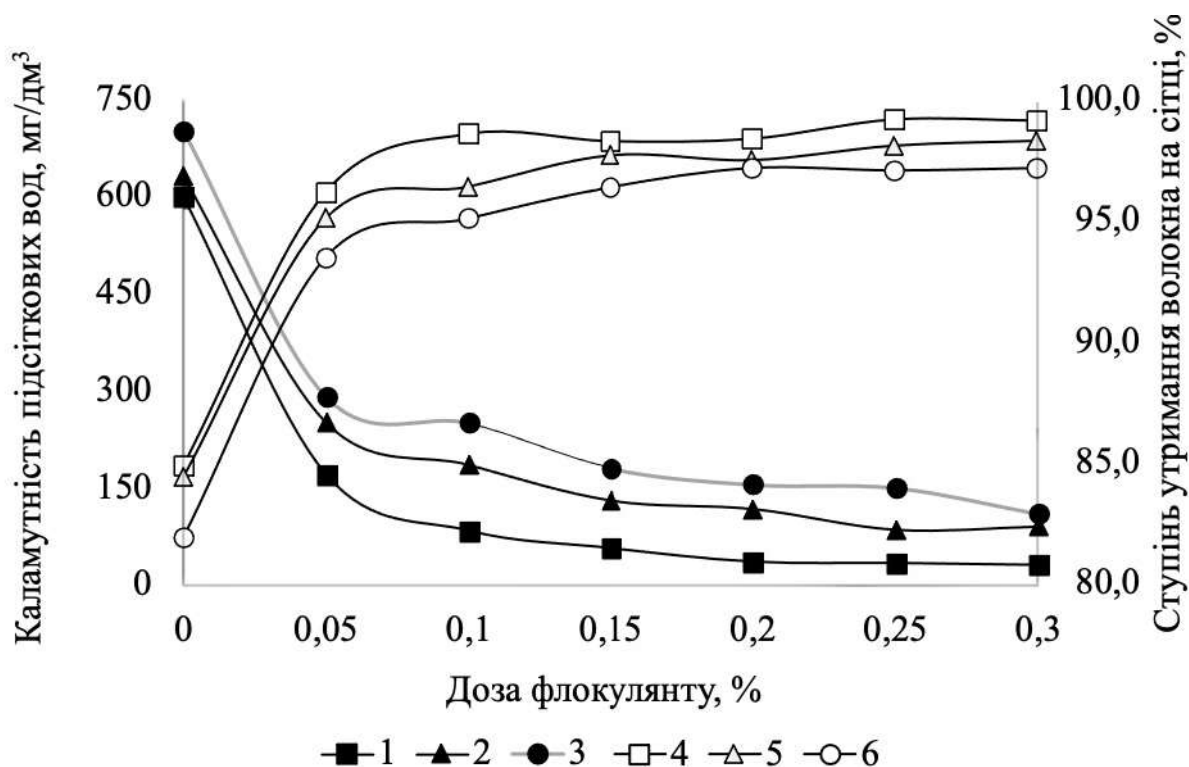


Рисунок 3.9 – Вплив витрат Магнафлок 10 на каламутність підсіткових вод (1, 2, 3) та ступінь утримання волокна на сітці (4, 5, 6) у виготовленні картону макулатурного за витрат скопу 15 % (1, 4), 20 % (2, 5) та 50 % (3, 6).

У випадку флокулянта Магнафлок 10, який за природою є високомолекулярним слабо зарядженим аніонним полімером, процес флокуляції відбувається за «місточковим» механізмом (волокно - флокулянт - волокно) за рахунок утворення

водневих зв'язків волокна і завдяки великим лінійним розмірам макромолекул флокулянту. Очевидно, енергія утворення водневих зв'язків є вищою за енергію електростатичного відштовхування між негативно зарядженою поверхнею макулатурного волокна та негативно зарядженим катіонам флокулянту.

Слід зазначити, що відмічене зниження фізико-механічних показників картону зі збільшенням дози флокулянтів, очевидно, пов'язане з утворенням макрофлокул у паперовій масі у присутності флокулянтів, що призводить до неоднорідності макулатурної маси і, відповідно, до зниження показників міцності одержаних зразків макулатурного картону [10].

Загалом, одержані результати свідчать про те, що використання флокулянтів в процесі виробництва картону з макулатури може забезпечити ресурсоефективність шляхом зменшення забрудненості та інтенсифікації очищення підсіткових вод, проте питання підвищення фізико-механічних показників готової продукції в цьому випадку залишається невирішеним.

3.2 Вплив витрат крохмалів на ефективність зменшення каламутності підсіткових вод за використання скопу як компонента макулатурного картону

Використання макулатури та повторне використання скопу у виробництві паперу та картону має важливе практичне значення, оскільки за цих умов зменшуються обсяги утворення твердих відходів водоочищення. Однак повне використання скопу в композиції паперу та картону обмежується високими вимогами до якості кінцевої продукції. Внаслідок циклічного багаторазового використання макулатури її паперотворні властивості погіршуються, збільшується вміст коротковолокнистої та мінеральної складової. Присутність неорганічних компонентів має суттєвий вплив на утворення міжволоконних водневих зв'язків в паперовому листі, що забезпечують міцність паперового аркушу.

В умовах збільшення витрат скопу важливим є забезпечення як ефективного освітлення підсіткових вод, так і необхідної якості кінцевої продукції. Вирішити комплексну проблему, що склалася, можна шляхом використання крохмалів як допоміжних хімічних речовин. Проте застосування нативних крохмалів є

малоефективним, оскільки відбувається забруднення стічних вод вже через вимивання крохмалів, через їхню низьку адсорбцію на целюлозному волокні. Високі вимої допоміжних хімічних реагентів призводять до погіршення якості як підсіткової води, так і очищеної оборотної, зниження в ній концентрації розчиненого кисню, до розвитку слизотворних мікроорганізмів, біообростання технологічного обладнання, його корозії, появи неприємних запахів, погіршення якості готової продукції [375, 376]. Слід зазначити, що катіонні крохмалі є більш ефективними, проте переважна їхня більшість імпортується з-за кордону, їх вартість досить висока, а це впливає на собівартість готової продукції.

Дослідження впливу витрат доступних крохмалів на зменшення каламутності підсіткових вод та вміст в них вуглеводів, а також на якість зразків картону виконували під час виготовлення зразків масою 125 г/м². Результати лабораторних визначень представлено в табл. 3.3.

Представлені дані показують, що в усіх випадках вторинні волокна та катіонні крохмалі не повністю утримуються на сітці. Однак, як показали наші дослідження, вміст вуглеводів у підсітковій воді знижується при переході від нативного крохмалю до катіонних.

Ступінь утримання нативного кукурудзяного крохмалю невисока і становить лише 6-15 %. Зі збільшенням витрат крохмалю вміст вуглеводів у підсітковій воді закономірно збільшується з 28,9 до 47,0 мг/дм³. За використання сильнокатіонного крохмалю Церезан вміст вуглеводів у підсітковій воді виробництва картону є дещо меншим і становить 6,2-10,2 мг/дм³. Приблизно такий же вміст вуглеводів у підсітковій воді за використання катіонного крохмалю Катіонаміл. Ступінь утримання катіонних крохмалів сягає 72-83 %.

Фосфорильований крохмаль КМС за ефективністю дещо поступається крохмалю Церезан та Катіонаміл, проте краще утримується у масі на сітці, порівняно з нативним кукурудзяним. Ступінь утримання КМС становить 61-71 %. У всіх випадках, не зважаючи на те, що зі збільшенням витрат крохмалів спостерігається збільшення їхньої концентрації у підсіткових водах, проте, разом з тим, відбувається

зниження їхньої каламутності. Церезан проявляє максимальний ефект зниження каламутності підсіткових вод.

Таблиця 3.3 – Вплив витрат крохмалів на каламутність підсіткових вод і концентрацію в них вуглеводів, та показники якості зразків картону

| Тип крохмалю | Витрата крохмалю, % | Каламутність підсіткових вод, мг/дм ³ | Концентрація вуглеводів у підсіткових водах, мг/дм ³ | Час зневоднення маси, с | Абсолютний опір продавлюванню, Н | Зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі, кН/м |
|--------------|---------------------|--|---|-------------------------|----------------------------------|--|
| - | - | 170,6 | - | 15 | 206,3 | 1,6 |
| Кукурудзяний | 0,7 | 150,9 | 28,9 | 13 | 211,9 | 1,7 |
| | 1,0 | 98,7 | 34,6 | 12 | 218,3 | 1,7 |
| | 1,3 | 77,4 | 47,0 | 11 | 252,1 | 1,8 |
| КМС | 0,7 | 163,2 | 7,7 | 14 | 212,1 | 1,8 |
| | 1,0 | 153,7 | 13,1 | 14 | 244,1 | 2,0 |
| | 1,3 | 86,8 | 14,2 | 13 | 255,6 | 2,3 |
| Катіонаміл | 0,7 | 151,2 | 6,8 | 13 | 228,6 | 2,0 |
| | 1,0 | 71,9 | 8,0 | 12 | 250,6 | 2,0 |
| | 1,3 | 64,7 | 11,0 | 11 | 267,0 | 2,7 |
| Церезан | 0,7 | 142,5 | 6,2 | 12 | 226,1 | 2,0 |
| | 1,0 | 65,4 | 7,5 | 11 | 288,8 | 2,3 |
| | 1,3 | 32,7 | 10,2 | 9 | 293,2 | 2,9 |

Зменшення каламутності підсіткових вод під час використання крохмалів можна пояснити флокулюючою дією крохмалів, яка забезпечує поліпшення утримання коротковолокнистої фракції на сітці. Незважаючи на те, що вміст вуглеводів у воді збільшується зі збільшенням витрат крохмалів, то, очевидно, що

підвищення вмісту крохмалів у підсіткових водах мало впливає на їхню каламутність. Очевидно, що збільшення витрат крохмалів у всіх випадках призводить до зменшення часу зневоднення макулатурної маси на сітці. Це, в свою чергу, також може бути підтвердженням флокулюючої їхньої дії.

У випадку використання фосфорильованого крохмалю КМС швидкість зневоднення є дещо нижчою у порівнянні з іншими. Крім того, за використання цього крохмалю ефективність утримання дрібного волокна на сітці також є меншою не лише у порівнянні з іншими модифікованими крохмалю, але і з нативним кукурудзяним. Вплив його на фізико-механічні показники макулатурного картону також є незначним у порівнянні з крохмалю Катіонаміл та Церезан. Це можна бути пов'язано з тим, що фосфорилування крохмалю призводить до підвищення негативного значення потенціалу його міцел, що супроводжується зниженням його флокулюючої здатності. Варто відмітити, що у випадку використання крохмалів Катіонаміл та Церезан з витратою 1,3 % та 1,0-1,3 %, відповідно, було одержано зразки, які за фізико-механічними показниками відповідають картону марки КТ-1 масою 125 г/м², для якого абсолютний опір продавлюванню складає не менше 260 Н, а зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі не менше 1,9 кН/м.

Використання у композиції картону разом з нативним та модифікованими крохмалю флокулянтів дозволило в деяких випадках зменшити каламутність підсіткових вод (табл. 3.4, 3.5 та 3.6). В дослідженнях використали Перкол 455, який показав високу ефективність у зменшенні каламутності підсіткових вод у порівнянні з іншими, флокулянтом Цетаг 7563, який забезпечив одержання відливок з найкращими фізико-механічними показниками, та аніонним флокулянтом Магнафлок 10 для порівняння.

Використання флокулянту Перкол 455 у композиції з кукурудзяним крохмалю дозволило підвищило ефективність утримання маси та крохмалю на сітці, у результаті чого концентрація вуглеводів у підсіткових водах зменшилася до 1,3 %. За цих умов, каламутність знизилася на 20-40 %. Час фільтрування також знизився і складає 10 с. Проте, ефект зменшення каламутності підсіткових вод не спостерігається і у випадку використання модифікованих крохмалів. В даному випадку, зі збільшенням дози

флокулянта зафіксовано збільшення концентрації вуглеводів у підсіткових водах. Крім того, флокулянт має неоднозначний впливом на фізико-механічні показники картону.

Таблиця 3.4 – Вплив витрат крохмалів на показники якості підсіткових вод та фізико-механічні показники зразків картону макулатурного за використання катіонного Перкол 455

| Тип крохмалю | Витрата крохмалю, флокулянту, скопу, % | Каламутність підсіткових вод, мг/дм ³ | Концентрація вуглеводів у підсіткових водах, мг/дм ³ | Час зневоднення маси, с | Абсолютний опір продавлюванню, Н | Зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі, кН/м |
|--------------|--|--|---|-------------------------|----------------------------------|--|
| Кукурудзяний | 0,7; 0,1; 20 | 92,0 | 26,8 | 11 | 186,2 | 1,8 |
| | 1,0; 0,1; 20 | 89,7 | 32,3 | 10 | 190,9 | 1,9 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 54,0 | 1,3 | 10 | 202,9 | 2,0 |
| КМС | 0,7; 0,1; 20 | 65,0 | 9,0 | 13 | 212,1 | 1,8 |
| | 1,0; 0,1 ;20 | 50,0 | 12,0 | 12 | 244,1 | 2,0 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 40,9 | 17,0 | 12 | 255,6 | 2,3 |
| Катіонаміл | 0,7; 0,1; 20 | 62,0 | 11,0 | 12 | 178,6 | 1,7 |
| | 1,0; 0,1 ;20 | 34,1 | 15,0 | 11 | 202,9 | 1,9 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 28,0 | 20,0 | 11 | 208,5 | 2,1 |
| Церезан | 0,7; 0,1; 20 | 80,0 | 7,0 | 12 | 211,1 | 1,8 |
| | 1,0; 0,1 ;20 | 45,2 | 9,0 | 11 | 242,0 | 1,9 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 28,1 | 11,0 | 10 | 268,0 | 2,1 |

Таблиця 3.5 – Вплив витрат крохмалів на показники якості підсіткових вод та фізико-механічні показники зразків картону макулатурного за використання флокулянту Цетаг 7563

| Тип крохмалю | Витрата крохмалю, флокулянту, скопу, % | Каламутність підсіткових вод, мг/дм ³ | Концентрація вуглеводів у підсіткових водах, мг/дм ³ | Час зневоднення маси, с | Абсолютний опір продавланню, Н | Зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі, кН/м |
|--------------|--|--|---|-------------------------|--------------------------------|--|
| Кукурудзяний | 0,7; 0,1; 20 | 85,0 | 16,9 | 13 | 185,7 | 1,9 |
| | 1,0; 0,1; 20 | 69,7 | 21,0 | 13 | 204,9 | 2,0 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 60,8 | 24,0 | 13 | 226,6 | 2,1 |
| КМС | 0,7; 0,1; 20 | 80,1 | 10,0 | 13 | 202,4 | 2,1 |
| | 1,0; 0,1 ;20 | 60,2 | 13,1 | 12 | 214,5 | 2,2 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 40,3 | 18,2 | 12 | 220,1 | 2,1 |
| Катіонаміл | 0,7; 0,1; 20 | 58,0 | 10,0 | 12 | 203,5 | 1,6 |
| | 1,0; 0,1 ;20 | 43,2 | 14,2 | 11 | 212,9 | 1,9 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 25,1 | 18,3 | 11 | 244,1 | 2,0 |
| Церезан | 0,7; 0,1; 20 | 128,0 | 8,1 | 12 | 200,3 | 1,9 |
| | 1,0; 0,1 ;20 | 53,0 | 9,0 | 11 | 208,0 | 2,1 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 64,0 | 10,9 | 10 | 212,5 | 2,2 |

Таблиця 3.6 – Вплив витрат крохмалів на показники якості підсіткових вод та фізико-механічні показники зразків картону макулатурного за використання флокулянту Магнафлок 10

| Тип крохмалю | Витрата крохмалю, флокулянту, скопу, % | Каламутність підсіткових вод, мг/дм ³ | Концентрація вуглеводів у підсіткових водах, мг/дм ³ | Час зневоднення маси, с | Абсолютний опір продавлюванню, Н | Зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі, кН/м |
|--------------|--|--|---|-------------------------|----------------------------------|--|
| Кукурудзяний | 0,7; 0,1; 20 | 130 | 17,0 | 13 | 187,7 | 1,9 |
| | 1,0; 0,1; 20 | 115 | 24,1 | 12 | 188,7 | 2,2 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 125 | 31,9 | 10 | 199,8 | 2,3 |
| КМС | 0,7; 0,1; 20 | 190,1 | 8,0 | 12 | 225,6 | 1,7 |
| | 1,0; 0,1 ;20 | 145,0 | 11,2 | 12 | 231,7 | 1,9 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 125,9 | 16,3 | 11 | 250,4 | 2,0 |
| Катіонаміл | 0,7; 0,1; 20 | 140,1 | 10,0 | 12 | 184,2 | 1,8 |
| | 1,0; 0,1 ;20 | 110,0 | 12,0 | 11 | 192,0 | 1,9 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 80,0 | 17,0 | 11 | 202,3 | 2,0 |
| Церезан | 0,7; 0,1; 20 | 115,0 | 6,0 | 12 | 226,7 | 1,8 |
| | 1,0; 0,1 ;20 | 95,6 | 8,1 | 11 | 233,7 | 1,9 |
| | 1,3; 0,1; 20 | 89,9 | 11,7 | 10 | 237,2 | 2,1 |

У всіх випадках спостерігається зниження показників, у порівнянні з відповідними показниками для зразків, одержаних без використання флокулянта. Вочевидь, що позитивний вплив флокулянту зафіксовано лише за використання нативного крохмалю. Застосовувати даний катіонний флокулянт у композиції з модифікованими крохмалями є недоцільним, оскільки суттєвого поліпшення процесу з точки зору технічної організації чи ресурсоефективності, чи покращення показників якості кінцевої продукції не відбувається.

Така ж тенденція спостерігається і за використання інших флокулянтів. Варто зазначити, що підвищення вмісту вуглеводів в підсіткових водах у випадку використання катіонних флокулянтів, не пов'язано саме з витратою флокулянтів. В даному випадку визначний вплив має використання в композиції картону 20 % скопу.

Використання аніонного флокулянту Магнафлок 10 разом з крохмалями КМС та Церезан є малоефективним. Каламутність підсіткових вод та концентрація в ній вуглеводів дещо зменшується за використання сумісно у композиції даного флокулянта з кукурудзяним крохмалем, однак у випадку у композиції з модифікованими крохмалями ефективність його дії досить суперечлива. В усіх випадках показники міцності картону значно зменшуються, у порівнянні зі зразками без використання флокулянту.

Загалом, враховуючи електрокінетичні потенціали макромолекул Магнафлок 10, целюлозного волокна та крохмалів, які мають важливе значення лише на стадії приготування паперової макулатурної маси, оскільки визначають ефективність флокуляції компонентів суспензії та осадження допоміжних хімічних речовин на поверхні волокон, одержані результати є закономірними. На стадії змішування компонентів маси флокулююча дія слабоаніонного флокулянта є низькою, що призводить до поганого утримання дрібноволокнистої фракції та крохмалю на сітці під час відливу полотна [10].

Під час використання Магнафлок 10 разом зі слабokatіонним крохмалем Катіонаміл та скопом, одержані результати близькі до значень одержаних з використанням кукурудзяного крохмалю, але каламутність води є дещо нижчою, як і концентрація вуглеводів у підсіткових водах. Очевидно, що в обох варіантах

негативний заряд поверхні целюлозного волокна та негативний заряд часточок крохмалю компенсують сили елестростатичного відштовхування між аніонним флокулянтом та поверхнею волокна.

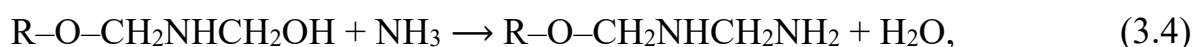
Аналіз одержаних результатів свідчить про те, що найкращі фізико-механічні показники досягнуто для зразків картону, отриманих за використання катіонного крохмалю Катіонаміл у композиції зі скопом та флокулянтами Перкол 455 та Цетаг 7563. В цьому випадку, порівняно з розглянутим раніше, відзначено суттєве зниження каламутності підсіткових вод. Загалом, використанням флокулянтів та промислових коагулянтів не досягнуто одночасного ефективного очищення підсіткових вод у виробництві картону з макулатури та задовільних показників якості картону тарного.

3.3 Модифікування кукурудзяного крохмалю для інтенсифікації процесів локального очищення підсіткових вод

На кафедрі екології та технології рослинних полімерів розроблено способи модифікування кукурудзяного крохмалю з наступним використанням одержаних продуктів як коагулюючих добавок у ЦПП. Один із способів модифікування полягає в амінометилуванні кукурудзяного крохмалю, в результаті чого одержано катіонний крохмаль низької в'язкості, який добре розчиняється у воді. Оксиметильовані аміни утворюються як продукти кислотного гідролізу гексаметилентетраміну:

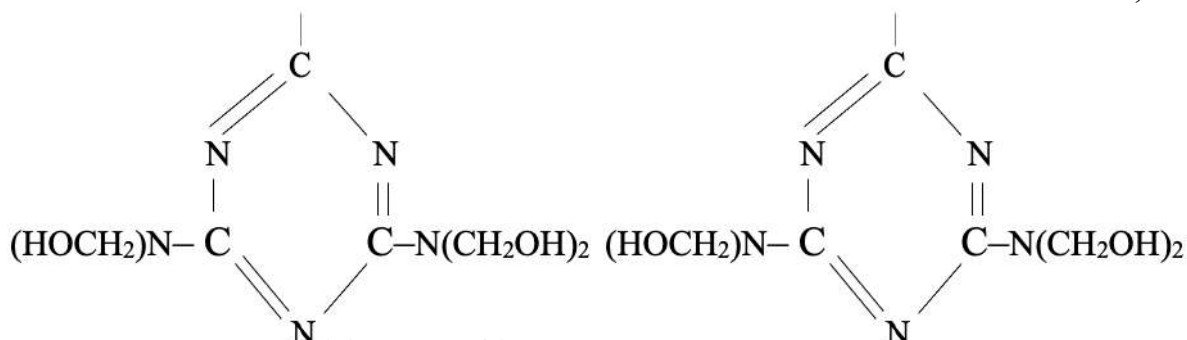
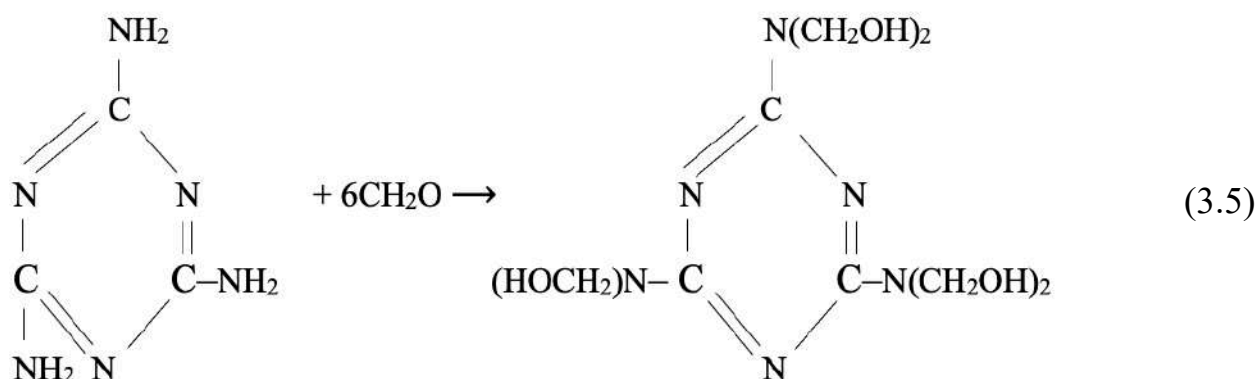


Продукти реакції взаємодіють з гідроксильними групами крохмалю:



Інший спосіб модифікування крохмалю полягає в його обробці гексаметилломеламіном, який утворюється в результаті взаємодії меламіну з

параформом. Оскільки гексаметилолмеламін існує у вигляді мономеру, то протягом наступних декількох годин він перетворюється на меламіноформальдегідну смолу. В результаті отримують продукт конденсації крохмалу з метилолмеламіном (3.6).



Ще один спосіб модифікування крохмалу полягає у його обробці епоксипропілентриетаноламонійхлоридом, який є продуктом реакції епіхлоргідрину з триетаноламіном:



Одержані модифіковані крохмалі використовували у виготовленні відливок макулатурного картону. Ступінь млива макулатурної маси становив 35 °ШР. Дослідження впливу витрат крохмалів КРОХАМ, КРОХМЕЛ та КРОХУР на показники якості відливок картону виконували з використанням ПФЕ типу 2². Як фактори, що впливають на показники міцності картону, були обрані наступні змінні

(x_i): x_1 – вміст нітрогену в крохмалі, %; x_2 – витрата крохмалю, %. Дані для реалізації ПФЕ типу 2^2 наведено у табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Дані для реалізації ПФЕ типу 2^2 впливу крохмалів

| Фактори (x_i) | Рівні варіювання факторів | |
|---------------------------------------|---------------------------|------|
| | (+1) | (-1) |
| КРОХУР | | |
| x_1 – вміст нітрогену в крохмалі, % | 11,4 | 3,6 |
| x_2 – витрата крохмалю, % | 1,5 | 0,7 |
| КРОХМЕЛ | | |
| x_1 – вміст нітрогену в крохмалі, % | 19,1 | 6,1 |
| x_2 – витрата крохмалю, % | 1,5 | 0,7 |
| КРОХАМ | | |
| x_1 – вміст нітрогену в крохмалі, % | 3,5 | 1,7 |
| x_2 – витрата крохмалю, % | 1,5 | 0,7 |

У результаті обробки експериментальних даних з впливу вмісту нітрогену в крохмалі та витрат крохмалю на показники міцності було одержано рівняння регресії, що адекватно описують процес одержання картону макулатурного:

- для КРОХУР:

$$y_1 = 243 + 1,933x_1 + 118,71x_2 - 0,63x_1x_2 - 0,046x_1^2 - 28,59x_2^2, \quad (3.9)$$

$$y_2 = 2,15 + 0,29x_1 + 0,29x_2 + 0,06x_1x_2 - 0,01x_1^2 - 0,11x_2^2, \quad (3.10)$$

- для КРОХМЕЛ:

$$y_1 = 78,72 - 3,28x_1 + 486,06x_2 + 2,08x_1x_2 + 0,09x_1^2 - 166,65x_2^2, \quad (3.11)$$

$$y_2 = 0,33 - 0,07x_1 - 6,3x_2 - 0,02x_1x_2 + 0,01x_1^2 + 2,19x_2^2, \quad (3.12)$$

- для КРОХАМ:

$$y_1 = 134,14 + 6,21x_1 + 382,21x_2 + 30,57x_1x_2 - 4,47x_1^2 - 169,72x_2^2, \quad (3.13)$$

$$y_2 = 2,73 - 0,084x_1 + 0,712x_2 - 0,009x_1x_2 + 0,029x_1^2 + 0,44x_2^2, \quad (3.14)$$

де y_1 – абсолютний опір продавлюванню, Н;

y_2 – зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі, кН/м,

x_1 – вміст нітрогену в крохмалі, %;

x_2 – витрата крохмалю, %.

Значення коефіцієнтів кореляції для математичних моделей (3.9-3.14) наближається до 1, що свідчить про те, що вони адекватно використовуються для опису процесу одержання зразків макулатурного картону з використанням синтезованих катіонних крохмалів.

Результати прогнозування властивостей картону макулатурного з використанням одержаних математичних моделей наведено на рис. 3.12-3.17. Представлені дані свідчать про те, що використання синтезованих катіонних крохмалів КРОХУР, КРОХМЕЛ та КРОХАМ на основі кукурудзяного крохмалю, має позитивний вплив на показники якості макулатурного картону.

Збільшення витрат крохмалів в усіх досліджених серіях зразків призводить до збільшення значення показників абсолютного опору продавлюванню та зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі. Аналогічний позитивний вплив на показники міцності має і збільшення вмісту нітрогену в отриманих катіонних крохмалях. Очевидно, присутність нітрогену сприяє утворенню більшої кількості гідроксильних зв'язків в міжволоконному просторі паперового аркушу [11].

Представлені дані показують, що вплив параметра x_2 на якісні показники макулатурного картону є більш вираженим, ніж x_1 для КРОХМЕЛ і КРОХАМ. Проте, під час оброблення крохмалю гексаметилентетраміном (рис. 3.10а), значення y_1 за збільшення x_1 з 3,6 % до 11,4 % збільшується на 3-7 % в діапазоні витрат 0,7-1,5 %, але за збільшення x_2 з 0,7 % до 1,5 % збільшується на 7-11 % в діапазоні вмісту нітрогену 3,6-11,4 %. Значення y_2 (рис. 3.10) за збільшення x_1 з 3,6 % до 11,4 % збільшується на 33-35 % в діапазоні витрат 0,7-1,5 %, але під час збільшення x_2 з 0,7 % до 1,5 % збільшується на 4-7 % в діапазоні вмісту нітрогену 3,6-11,4 %.

Максимальні значення показників якості картону досягнуто за витрат зміцнюючих добавок на рівні 1,5 % за вмісту нітрогену 11,1 % для КРОХУР, 19,1 % для КРОХМЕЛ та 3,5 % для КРОХАМ.

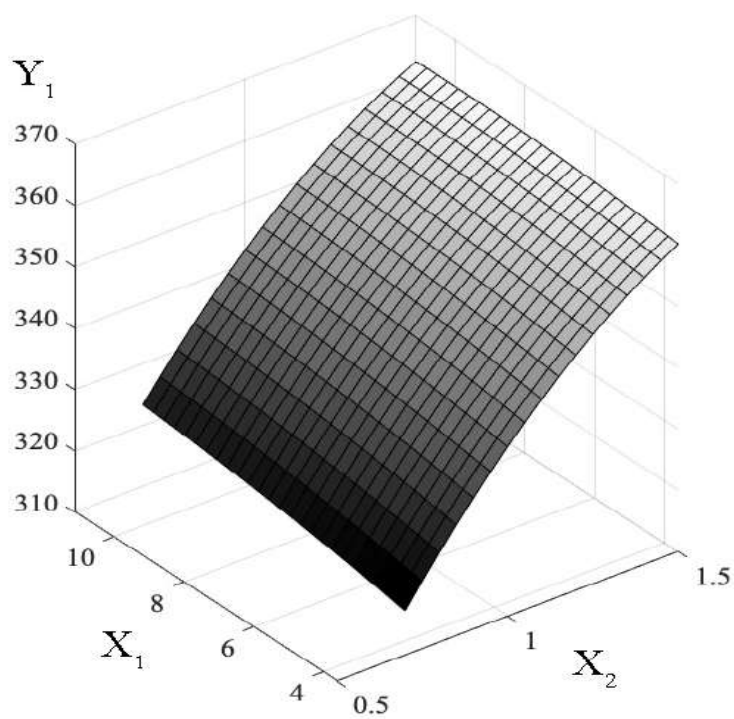
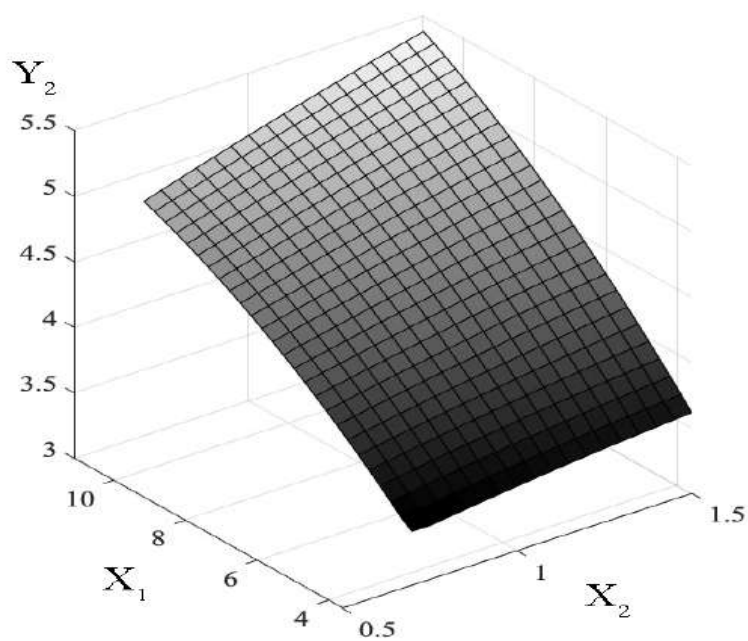
*a**б*

Рисунок 3.10 – 3D-поверхні прогнозування властивостей картону з використанням КРОХУР: абсолютного опору продавлюванню (*a*) та зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі (*б*)

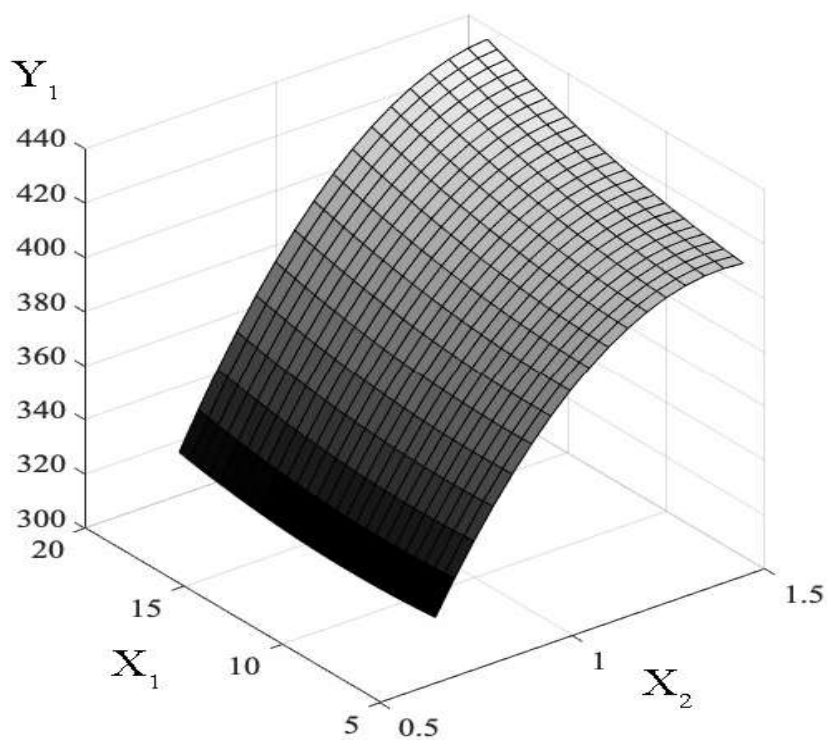
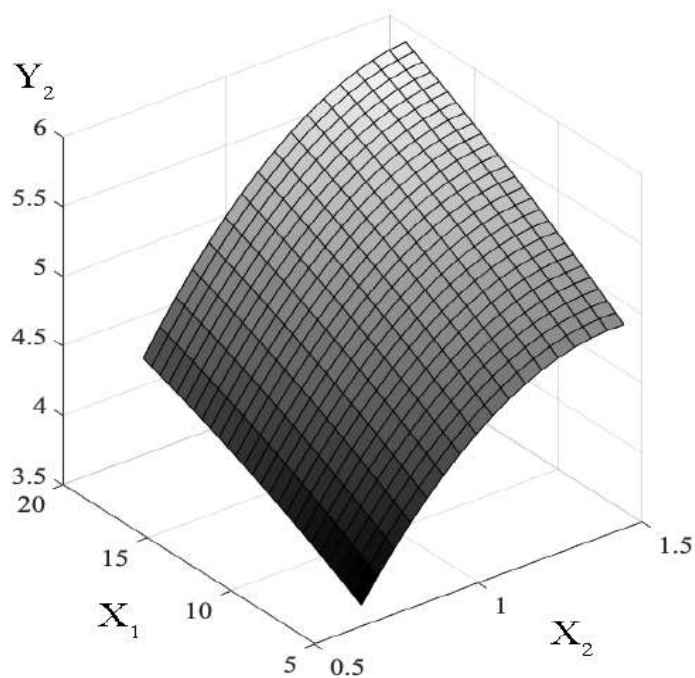
*a**б*

Рисунок 3.11 – 3D-поверхні прогнозування властивостей картону з використанням КРОХМЕЛ: абсолютного опору продавлюванню (*a*) та зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі (*б*)

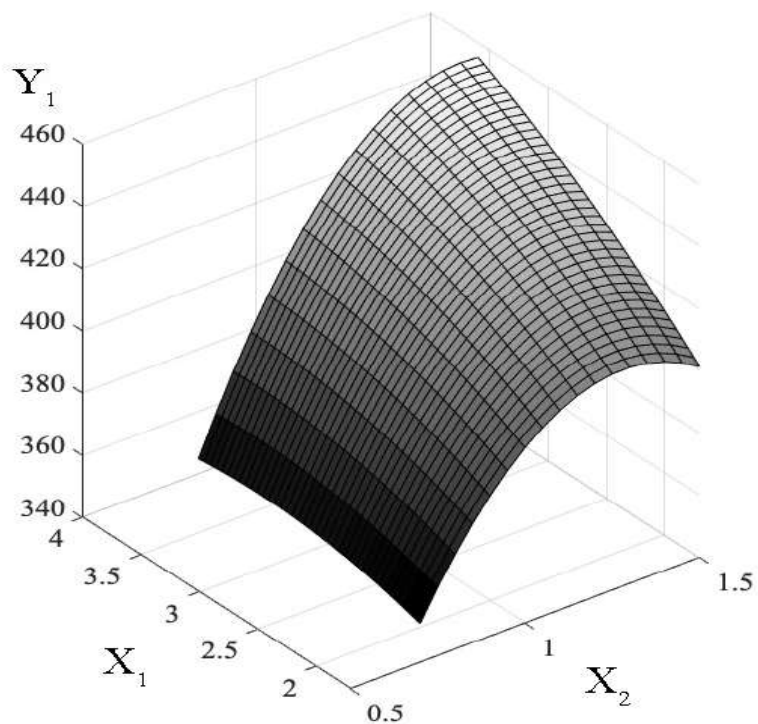
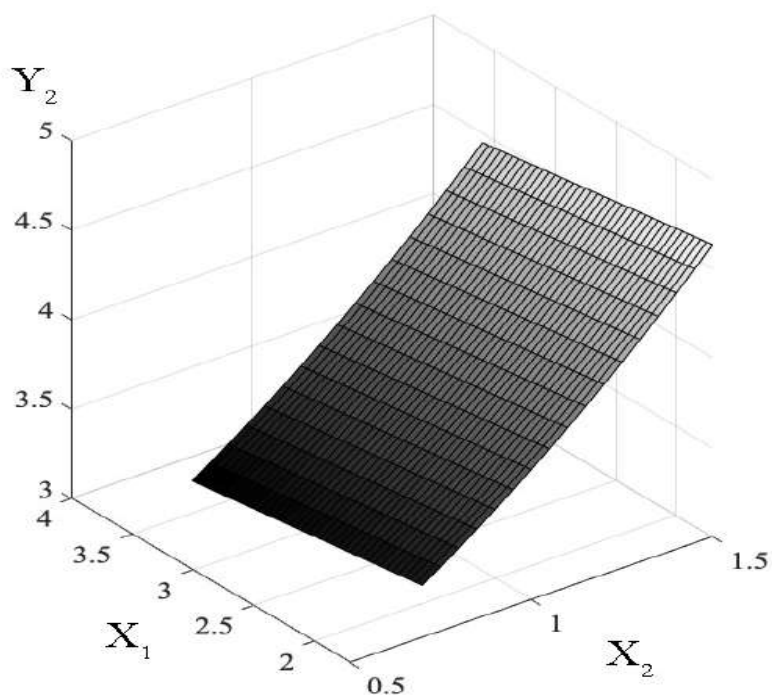
*a**б*

Рисунок 3.12 – 3D-поверхні прогнозування властивостей картону з використанням КРОХАМ: абсолютного опору продавлюванню (*a*) та зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі (*б*).

Для оцінки доцільності проведення катіонування крохмалів було виконано серію дослідів з одержання зразків картону за тих самих умов, але без використання крохмалю, та з використанням традиційних промислових крохмалів. Для порівняння використовували немодифікований кукурудзяний крохмаль, катіонні крохмалі Катіонаміл та Церезан. Результати випробування одержаних відливок наведено на рис. 3.13, а дослідження забрудненості підсіткових вод – на рис. 3.14. Варто зазначити, що в дослідженнях за використання промислових та синтезованих катіонних крохмалів час зневоднення маси на сітці листовідливного апарату був майже однаковим і знаходився в межах 12-13 с.

Представлені дані показують, що за витрати 0,7 % нативний крохмаль та Катіонаміл не мають впливу на показники картону, які не відрізняються від тих, що отримані для зразку без використання додаткових речовин.

Подальше збільшення витрат зазначених крохмалів до 1,5 % дозволяє збільшити абсолютний опір продавлюванню в 1,1 рази за використання кукурудзяного крохмалю та в 1,25 та 1,3 рази за використання Катіонамілу та Церезану відповідно. Такий самий ефект використання традиційних зміцнюючих добавок і на зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі макулатурного картону.

Результати дослідження фізико-механічних показників картону з витратою крохмалів 0,7 % свідчать про те, що за цього значення абсолютний опір продавлюванню знаходиться приблизно в однакових межах для всіх зразків, в той час як на зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі має вплив вміст нітрогену в синтезованих нами крохмалях. Під час використання крохмалів, модифікованих епоксипропілтриетаноламонійхлоридом та гексаметилентетраміном, їхній вплив на абсолютний опір продавлюванню може бути співставленні зі значеннями, одержаними за використання Церезану. Оброблений гексаметилентетраміном крохмаль за значеннями абсолютного опору продавлюванню відповідає нативному кукурудзяному крохмалю та поступається Катіонамілу та Церезану, причому вміст нітрогену суттєвої ролі не відіграє.

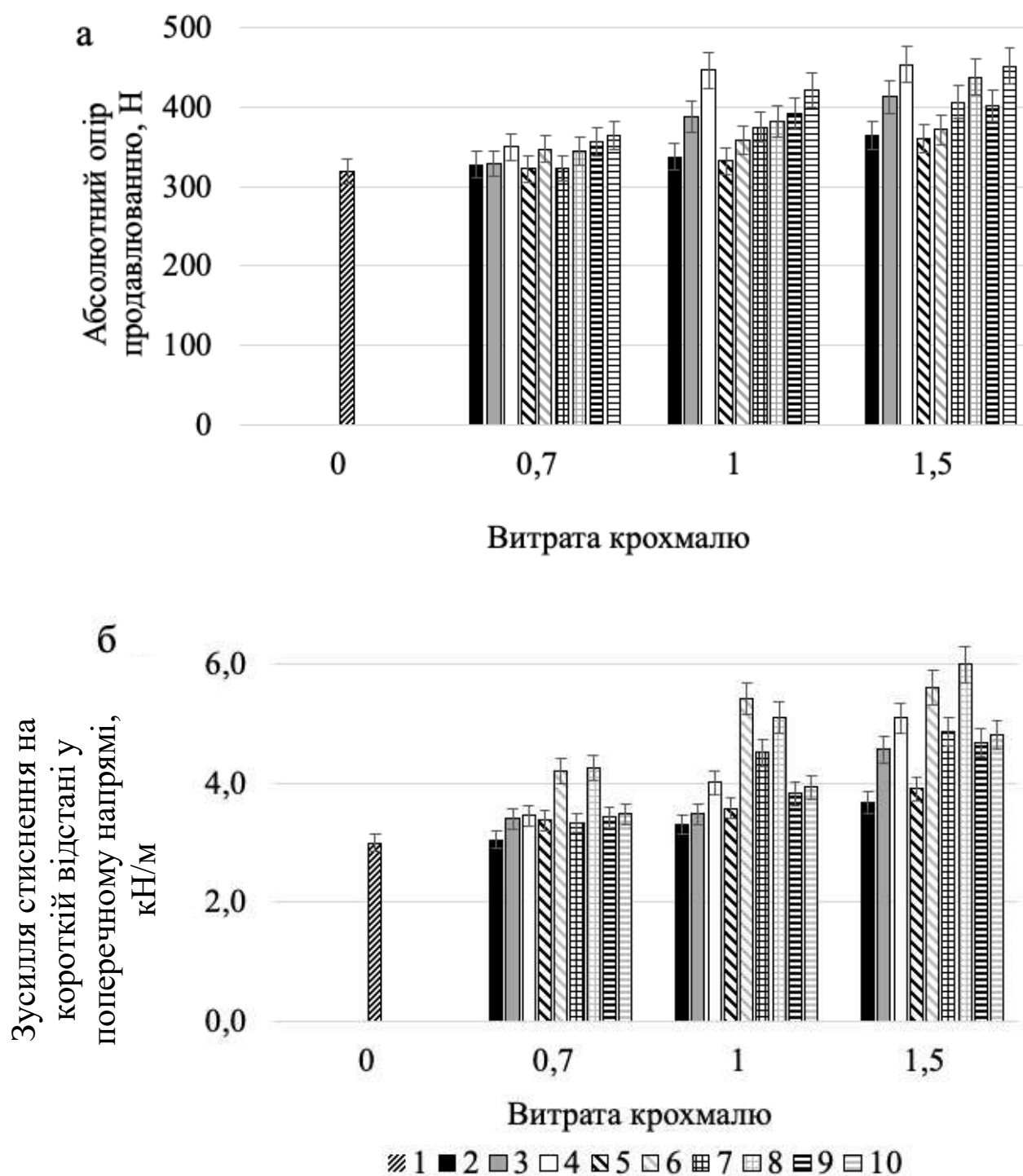


Рисунок 3.13 – Вплив витрат крохмалю на фізико-механічні показники зразків макулатурного картону: *а* – абсолютного опору продавлюванню, *б* - зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі; 1 – картон без крохмалю, 2 – нативний кукурудзяний; 3 – Катіонаміл; 4 – Церезан; 5 – КРОХУР з вмістом нітрогену 3,6 %; 6 – КРОХУР з вмістом нітрогену 11,4 %; 7 – КРОХМЕЛ з вмістом нітрогену 6,1 %; 8 – КРОХМЕЛ з вмістом нітрогену 11,2 %; 9 – КРОХАМ з вмістом нітрогену 1,7 %; 10 – КРОХАМ з вмістом нітрогену 3,5 %.

Проте, у випадку зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі збільшення вмісту нітрогену до 11,4 % дозволяє покращити цей показник на 15 %. За модифікування крохмалю меламіном зразки картону за показниками міцності перевищують ті, що отримані з використанням нативного крохмалю, відповідають зразкам з Катіонаміл і дещо поступаються Церезану.

Таким чином, із рисунку 3.13 видно, що модифікований гексаметилолмеламіном крохмаль практично за всіма вимірними фізико-механічними показниками не поступається катіонному крохмалю Катіонаміл. А найкращі результати отримані тільки за використання крохмалю модифікованого епоксипропілентриетаноламонійхлоридом. Цей оброблений крохмаль, незважаючи на відносно невисокий вміст нітрогену, суттєво підвищує основні фізико-механічні показники картону і практично не поступається в ефективності сильнокатіонному крохмалю Церезан.

За збільшенням ефективності в підвищенні показників міцності одержані крохмалі розташовуються в наступній послідовності: КРОХУР – КРОХМЕЛ – КРОХАМ.

Використання крохмалів в значній мірі впливає на забрудненість підсіткових вод. Зразок підсіткової води від виробництва картону макулатурного без використання проклеюючих речовин характеризується каламутністю 190 мг/дм^3 та концентрацією вуглеводів на рівні 2 %. Це, очевидно, пов'язано з десорбцією зміцнюючих речовин з вторинного волокна.

Вплив модифікованого крохмалю КРОХУР на утримання волокна на сітці, а отже і на каламутність підсіткових вод за ефективністю цілком можна співставити з дією нативного кукурудзяного крохмалю, але за умов вмісту нітрогену на рівні 3,6 % у всьому діапазоні досліджених витрат. Збільшення вмісту нітрогену сприяє покращенню утримання волокна на сітці, в результаті чого каламутність підсіткових вод зменшується. Ступінь утримання крохмалю при цьому збільшується до 50,3 %.

Модифікування крохмалю меламіном, має позитивний вплив на ефективність виробництва картону макулатурного. Утримання маси на сітці значно покращується вже за мінімальної витрати КРОХМЕЛ.

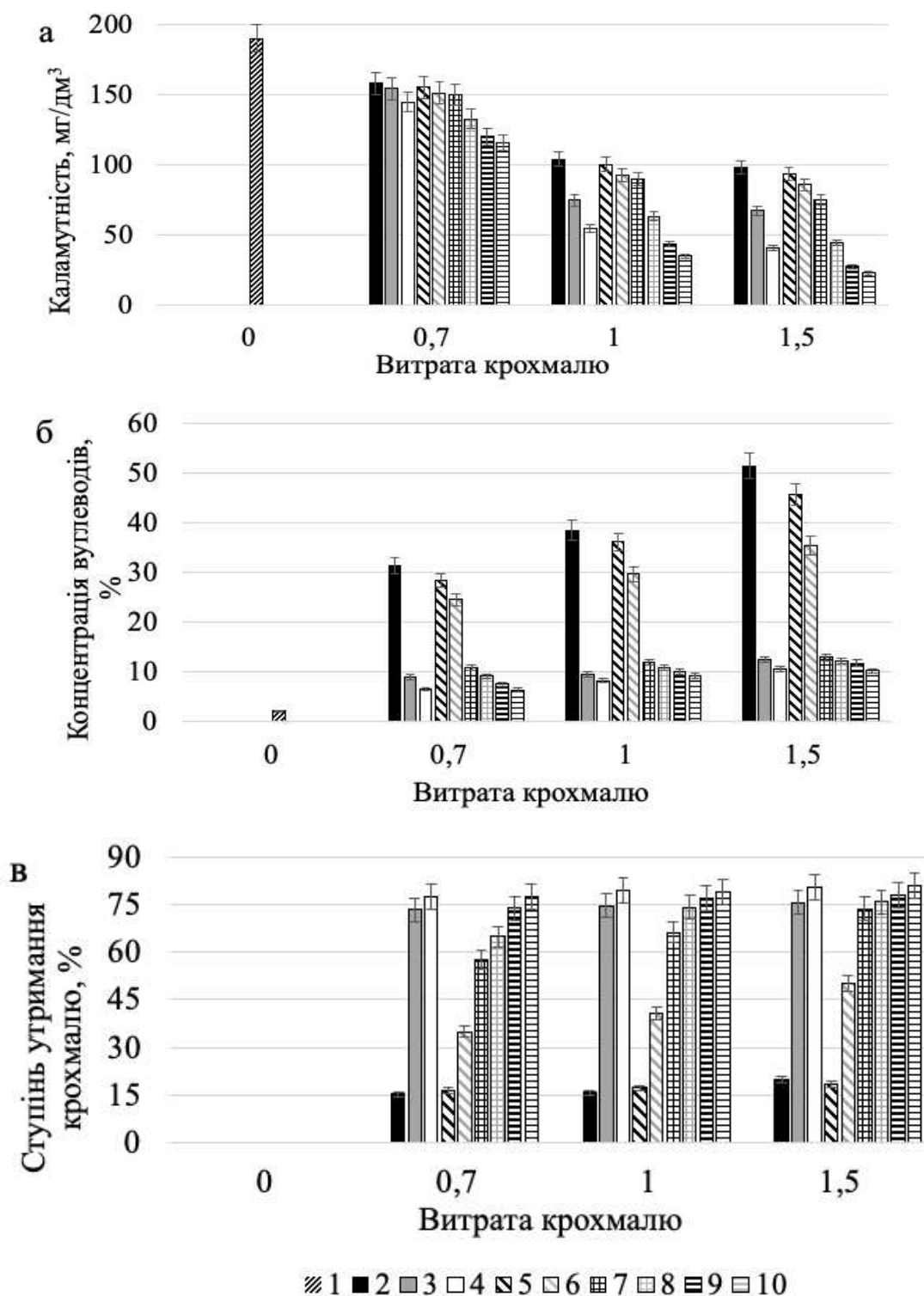


Рисунок 3.14 – Вплив витрат крохмалю на забрудненість підсіткових вод:
а – каламутність, *б* – концентрація вуглеводів, *в* – ступінь утримання крохмалю;
 1 – картон без крохмалю, 2 – нативний кукурудзяний крохмаль; 3 – Катіонаміл; 4 –
 Церезан; 5 – КРОХУР з вмістом нітрогену 3,6 %; 6 – КРОХУР з вмістом нітрогену
 11,4 %; 7 – КРОХМЕЛ з вмістом нітрогену 6,1 %; 8 – КРОХМЕЛ з вмістом
 нітрогену у 11,2 %; 9 – КРОХАМ з вмістом нітрогену 1,7 %; 10 – КРОХАМ з
 вмістом нітрогену 3,5 %.

Причому, чим більший вміст нітрогену в крохмалі, тим вища ефективність утримання дрібного волокна на сітці папероробної машини.

Максимального зниження каламутності підсіткових вод досягнуто з використанням КРОХАМ, одержаного модифікуванням крохмалю епоксипропілентриетаноламонійхлоридом. Введенням КРОХАМ з вмістом нітрогену на рівні 3,5 % та з витратою 1,5 % від маси волокна досягнуто значення каламутності підсіткової води 22,6 мг/дм³. Очевидно, що за ефективністю використання у виробництві картону з вторинного волокна КРОХАМ перевищує промислові катіонні крохмалі.

Аналіз концентрації вуглеводів у підсіткових водах, свідчить про те, що КРОХМЕЛ та КРОХАМ найкраще адсорбуються на целюлозному волокні та утримуються в масі. Ефективність фіксації модифікованих крохмалів на поверхні волокон зростає зі збільшенням вмісту в них нітрогену та залежить від їхньої витрати.

Аналіз одержаних результатів свідчить про те, що відмінності між крохмалями, отриманими різними методами модифікування, суттєві у впливі на ефективність зменшення каламутності підсіткових вод та ефективність формування картонного полотна [11].

3.4 Вплив типу та доз коагулянтів на ефективність очищення підсіткових вод

Покращення процесів очищення підсіткових вод паперових виробництв на локальних очисних спорудах з точки зору ефективного видалення завислих речовин є актуальним завданням хімічної технології, особливо, в умовах збільшення частки використання вторинного волокна у композиції паперу та картону. Висока ефективність роботи обладнання на етапі локального очищення забезпечує суттєве скорочення витрат підготовленої води на виробництво картонно-паперової продукції, що сприяє значному зниженню об'ємів утворення стічних вод на 1 т готової продукції. Простими в технічній організації є способи підвищення ефективності освітлення води шляхом відстоювання чи флотації з використанням додаткових хімічних реагентів – коагулянтів і флокулянтів. Безперечно, сучасні реагенти у

певних випадках підвищують ефективність очищення підсіткової води. Однак багато проблем залишається невирішеними.

Під час очищення підсіткових вод процесів одержання паперу та картону з макулатури, виникає проблема ефективного освітлення води шляхом відстоювання. Зазвичай каламутність таких вод після відстійників дуже висока і застосування реагентів не завжди забезпечує зниження каламутності до необхідного рівня (50 мг/дм^3 і менше). Проблема поглиблюється за зниження якості вторинної сировини та під час використання хімічних добавок і наповнювачів. Тому необхідно дослідити ефективність різноманітних реагентів на освітлення води, вивчити вплив реагентів та наповнювачів на ефективність очищення води з використанням різних хімічних речовин, які виступають у ролі коагулянтів та флокулянтів, визначити наукові підходи для вирішення проблеми ефективного освітлення води в умовах саме локального очищення задля економії підготовленої води в технологічних процесах шляхом її заміни на освітлену підсіткову для забезпечення принципу ресурсозбереження та екологізації виробництва.

Ефективність дії коагулянтів під час освітлення підсіткових вод від виробництва паперу чи картону в значній мірі залежить від партії води, типу та дози коагулянту [377, 378]. В роботі використовували партію підсіткових вод ПрАТ ККПК від виробництва картону макулатурного з вмістом завислих речовин 1545 та 3230 мг/дм^3 ($\text{pH} = 6,7$). Результати дослідження впливу витрат коагулянтів на ефективність освітлення представлено на рис. 3.15.

Результати дослідження свідчать про те, що найкращими коагулянтами є $1/3$ та $5/6$ гідроксохлориди алюмінію. Варто зазначити, що чим більше концентрація завислих речовин у суспензії, тим більшу коагулюючу дію проявляє коагулянт. Під час коагулювання води з вмістом завислих речовин 1545 мг/дм^3 максимальна ефективність освітлення сягала лише $92,5 \%$, в той час як для концентрації 3230 мг/дм^3 – 98% .

Однак, навіть за цих умов значення ступеня освітлення та концентрації залишкових завислих речовин сягають лише 114 та 64 мг/дм^3 відповідно. Такий

високий вміст завислих речовин обмежує повторне використання очищеної води як оборотної у виробництві.

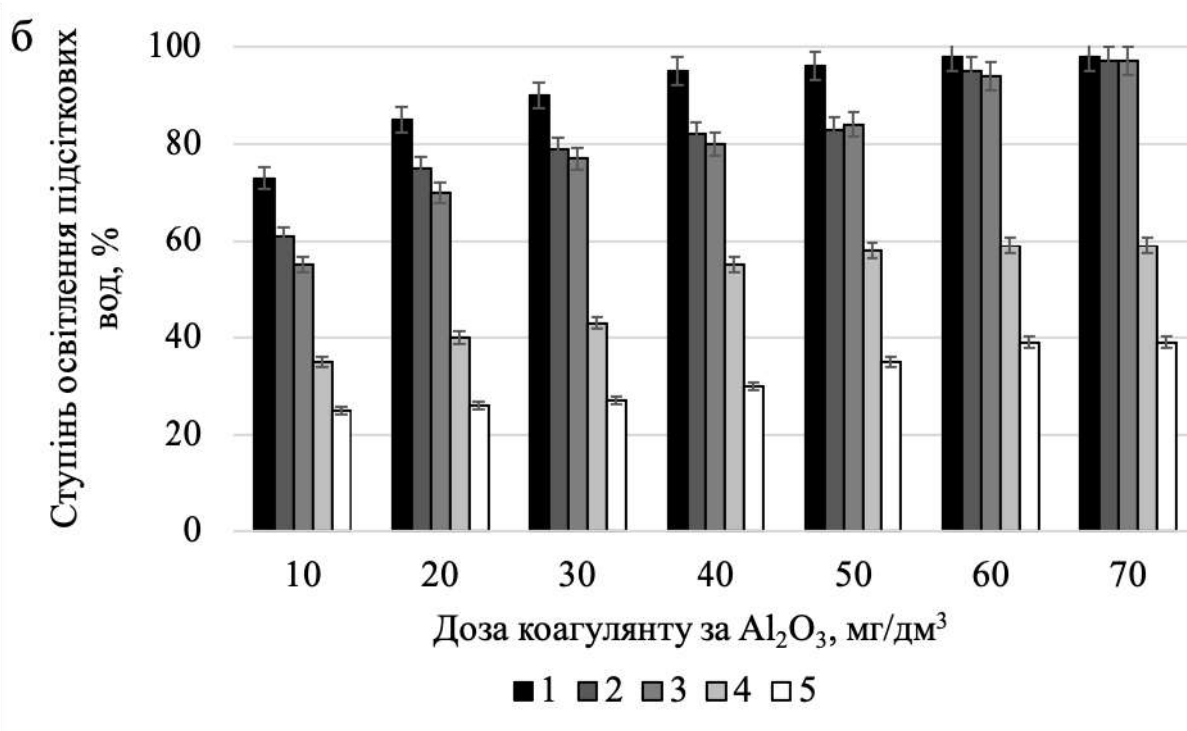
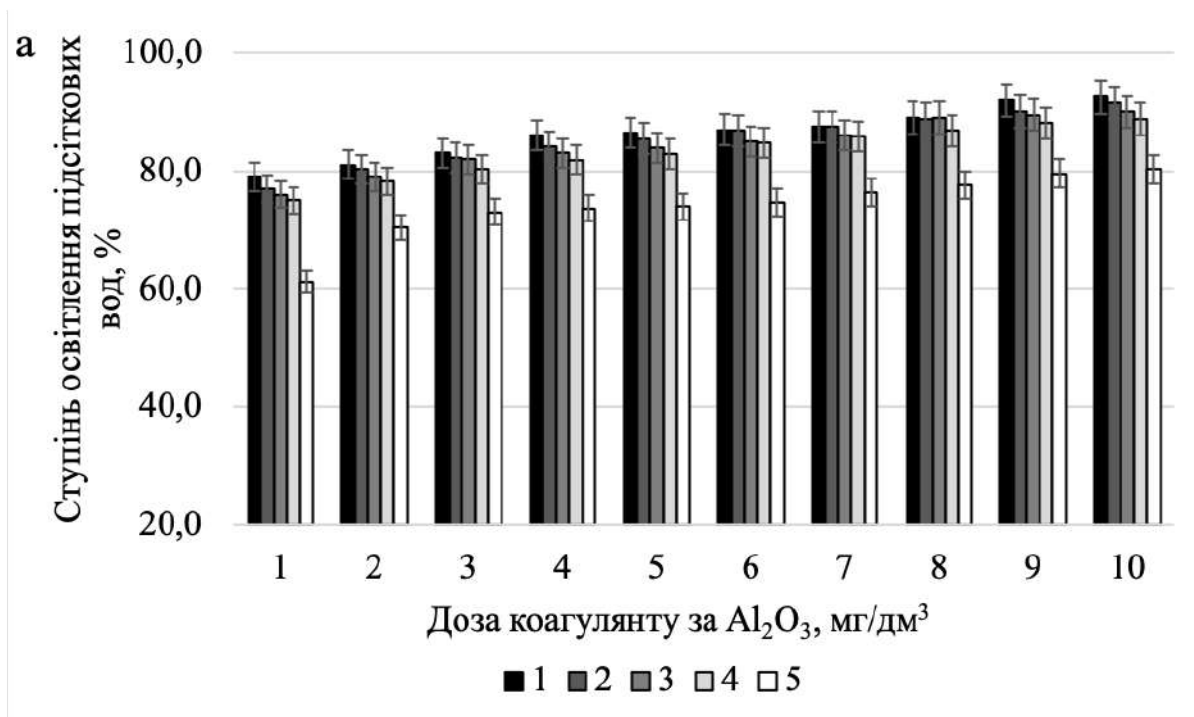


Рисунок 3.15 – Вплив дози коагулянтів на ступінь освітлення підсіткових вод з початковим вмістом завислих речовин:

a – 1520 мг/дм³; *б* – 3200 мг/дм³; 1 – $Al(OH)Cl_2$; 2 – $Al_2(OH)_5Cl$; 3 – $Al(OH)_2Cl$; 4 – $Al_2(SO_4)_3$; 5 – $Na[Al(OH)_4]$.

Така вода може використовуватися виключно для розбавлення маси в гідророзбивачах для ефективного розволокнення, для розбавлення маси в системі перероблення обігового браку, в системах сортування та очищення паперової маси. Проте використання такої води на спорсках промивання сіток формувальної частини паперо- чи картоноробної машини є неможливим, оскільки залишок завислих речовин призведе до їхнього виходу з ладу.

В сучасних технологічних процесах виробництва картонно-паперової продукції витрата води на спорски машин складає близько 60 % від всього об'єму води, що використовується в технологічному процесі.

Очевидно, що за такого низького вмісту завислих речовин доочищення підсіткових вод на фільтрах не буде ефективним. Саме тому важливо досягти максимально ефективного освітлення води саме на стадії відстоювання підсіткових вод від виробництва паперу та картону.

Лабораторні дослідження показали, що після відстоювання целюлозне волокно осідає і каламутність води обумовлена, в основному, колоїдними та дрібнодисперсними домішками, більша частина яких представлена залишком крохмалю, який потрапляє у підсіткові води, та мінеральними наповнювачами. В окремих партіях освітленої води залишковий вміст завислих речовин сягав 200-400 мг/дм³. Наявність всіх цих компонентів має негативний вплив на основне технологічне обладнання та показники якості кінцевої продукції. Необхідним є забезпечення глибокого освітлення обігових вод для їхнього повторного використання.

Не зрозумілим є, які компоненти виділяються з води під час коагулювання легше, а які важче. Для створення наукових основ процесів локального очищення підсіткових вод нами були проведені дослідження щодо освітлення модельних суспензій крохмалів, бентоніту та каоліну за допомогою коагулянтів. Результати дослідження впливу дози різних коагулянтів на ступінь освітлення модельних суспензій крохмалів з різною початковою концентрацією (рН=6,7) представлені на рис. 3.16.

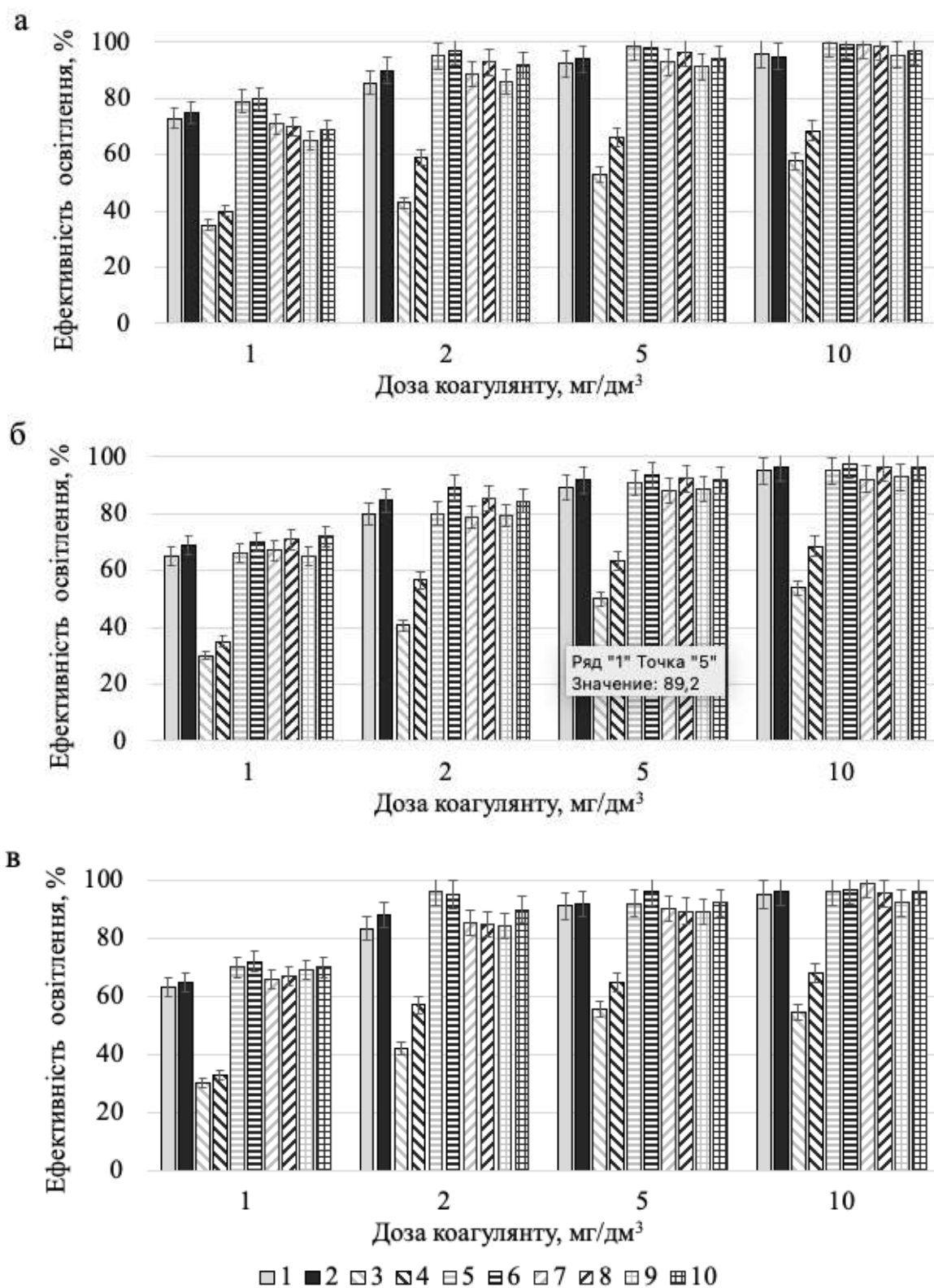


Рисунок 3.16 – Вплив дози коагулянтів $Al_2(SO_4)_3$ (1,2), $Na[Al(OH)_4]$ (3,4), $Al(OH)Cl_2$ (5,6), $Al(OH)_2Cl$ (7,8) та $Al_2(OH)_5Cl$ (9,10) на освітлення суспензій крохмалів нативного кукурудзяного (а), Церезан (б) та КРОХАМ (в) концентраціями 120 мг/дм^3 (1,3,5,7,9) та 290 мг/дм^3 (2,4,6,8,10).

Наведені результати свідчать про те, що коагулювання суспензії кукурудзяного крохмалю алюмінієвими коагулянтами відбувається досить ефективно. Ефективність процесу збільшується в умовах переходу від сульфату алюмінію до гідросульфату та гідроксохлориду алюмінію. Найкращі результати отримані за використання $Al(OH)Cl_2$ та $Al(OH)_2Cl$. Причому $Al(OH)Cl_2$ характеризується максимальною ефективністю зниження каламутності крохмальних суспензій в усіх дослідах, на відміну від $Na[Al(OH)_4]$, який забезпечив мінімальну ефективність освітлення.

Очевидно, це обумовлено утворенням негативно заряджених золів за гідролізу тетрагідроксиалюмінату натрію у водному середовищі. Це призводить до виникнення сил електростатичного відштовхування між золям та міцелами крохмалю, які також у водному середовищі мають негативно заряджену поверхню. В усіх випадках рН води після коагулювання змінювалося не значно в діапазоні значень 6,4-6,9.

Очевидним є той факт, що збільшення дози коагулянтів з 1 до 10 мг/дм³ сприяє покращенню процесу. За дози коагулянтів 10 мг/дм³ коагуляція відбувається максимально ефективно. В усіх випадках коагулювання суспензій нативного кукурудзяного крохмалю відбувається краще, у порівнянні зі суспензіями катіонних крохмалів.

Під час виготовлення паперу чи картону можливе використання наповнювачів для надання певних властивостей, таких, як вбирність фарби, друкарські, оптичні та ін. У зв'язку з цим, виникає необхідність встановлення ефективності використання коагулянтів на процес освітлення вод, що містять колоїдні чи дрібнодисперсні мінеральні наповнювачі. Суспензії бентоніту та каоліну у воді використовували з цією метою. Концентрації мінеральних речовин складали 100 мг/дм³. Попередньо суспензії обробляли коагулянтом, а потім піддавали відстоюванню. Освітлений водний розчин додатково фільтрували. Результати дослідження впливу дози коагулянтів на ступінь освітлення модельних водних суспензій, що містять мінеральні наповнювачі, представлені на рис. 3.17 та 3.18.

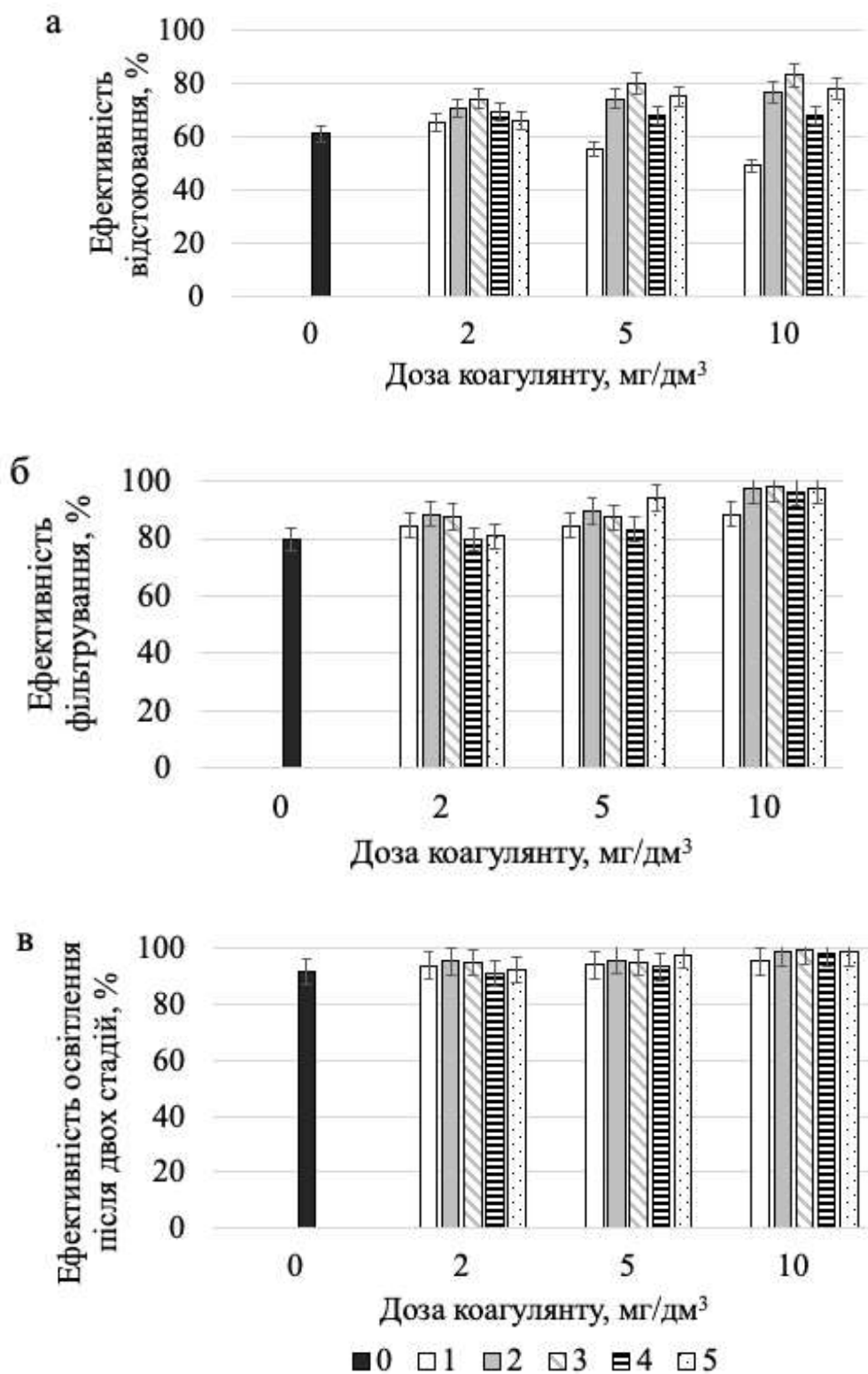


Рисунок 3.17 – Вплив витрат коагулянтів на освітлення суспензій бентоніту: а – ефективність відстоювання; б – ефективність фільтрування; в – ефективність освітлення після двох стадій; 0 – без використання коагулянту, 1 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 2 – $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, 3 – $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, 4 – $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, 5 – $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$.

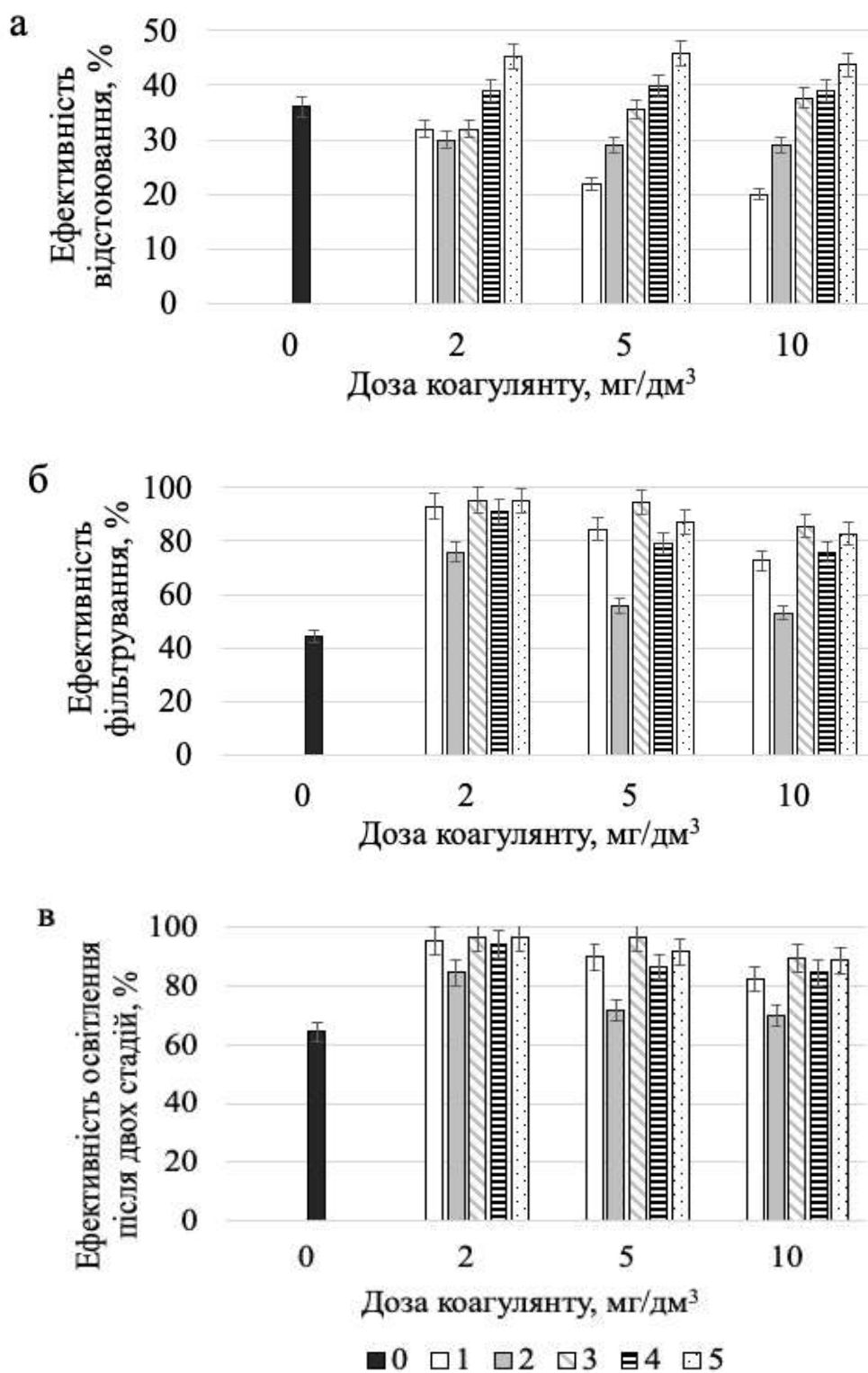


Рисунок 3.18 – Вплив витрат коагулянтів на освітлення суспензій каоліну: а – ефективність відстоювання; б – ефективність фільтрування; в – ефективність освітлення після двох стадій; 0 – без використання коагулянту, 1 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 2 – $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, 3 – $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, 4 – $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, 5 – $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$.

Результати дослідження свідчать про те, що після відстоювання суспензії бентоніту без використання додаткових хімічних реагентів ступінь освітлення склав 60,7 %, а після наступного фільтрування 80,0 %. Загальний ступінь освітлення за результатами проведення двох стадій склав 91,7 %.

Для досягнення максимального ефекту освітлення були застосовані коагулянти на основі сполук алюмінію з дозою за Al_2O_3 2-10 мг/дм³ у поєднанні з наступним фільтруванням. Ефективність освітлення води шляхом видалення бентоніту за допомогою відстоювання-фільтрування з застосуванням коагулянтів досить висока. Ступінь освітлення суспензії шляхом відстоювання сягає 80,8-98,1 %, в той час як без коагулянтів цей показник не перевищує 60,7 %. Ще більше підвищується ступінь очищення за використання стадії фільтрування.

Максимальна ефективність видалення бентоніту досягнута за використання $Al(OH)Cl_2$, який дозволив зменшити вміст мінерального наповнювача до залишкової концентрації менше 1 мг/дм³ і таким чином забезпечив досягнення ступеня освітлення 99,3 %.

Під час використання модельних суспензій каоліну встановлено, що він дуже погано видаляється з води механічними та фізико-хімічними методами.

За початкової концентрації каоліну 100 мг/дм³ ефективність освітлення після відстоювання сягає лише 37,3 %. Ефективність фільтруванням відстояної води складає лише 43,6 %. Ефективність видалення каоліну після стадій відстоювання-фільтрування складає лише 63,8 %. Невисокою є також ефективність використання коагулянтів. Встановлено, що в деяких випадках збільшення дози коагулянту призводить до погіршення якості освітлення води, тобто збільшення дози коагулянтів призводить до наступного збільшення залишкової каламутності. Очевидно, це пов'язано з утворенням гідроксидів алюмінію. Наступне фільтрування суспензій дозволяє збільшити ступінь освітлення майже в двічі. Проте у жодній з серії дослідів не вдалося досягти глибокого очищення.

Враховуючи те, що мінеральні речовини краще видаляються не шляхом відстоювання, а під час застосування коагулянтів, було проведено дослідження, в яких визначили ефективність використання коагулянтів для освітлення промислової

підсіткової води. В дослідженнях використовували партію обігової води з вмістом завислих речовин 2530 мг/дм^3 . Як коагулянти використовували $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ та $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Очищення води проводили за двома схемами, що представлені на рис. 3.19.

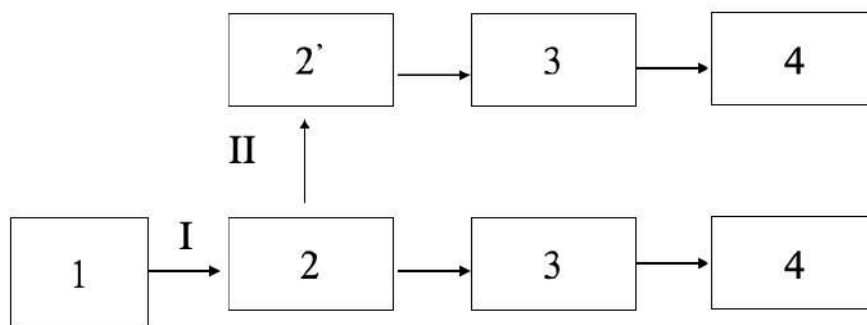


Рисунок 3.19 – Схеми очищення промислової підсіткової води: I – 1 – бак підсіткової води, 2 – стадія відстоювання, 3 – стадія фільтрування, 4 – бак освітленої води; II – 1 – бак підсіткової води, 2 – стадія відстоювання, 2' – стадія відстоювання, 3 – стадія фільтрування, 4 – бак освітленої води.

Відповідно до схеми I освітлення води відбувається в дві стадії відстоювання-фільтрування, а II схема відбувається шляхом відстоювання-відстоювання-фільтрування. Результати дослідження очищення води за схемою I представлені в табл. 3.8, а за схемою II в табл. 3.9.

Результати дослідження показали, що шляхом відстоювання підсіткової води з початковим вмістом завислих речовин 2530 мг/дм^3 можна досягти залишкової їхньої концентрації 743 мг/дм^3 , що відповідає ступеню освітлення $70,6 \%$. У результаті подальшого фільтрування загальний ступінь освітлення води за схемою I складає $75,9 \%$. Проте, у випадку повторного відстоювання підсіткової води з вмістом завислих речовин 743 мг/дм^3 відповідно до схеми II з наступним фільтрування, можна досягти ефективності освітлення $78,4 \%$.

Таблиця 3.8 – Вплив витрат коагулянтів на освітлення промислової підсіткової води з початковим вмістом завислих речовин 2530 мг/дм³ (відповідно до схеми I)

| Реагент | Доза, мг/дм ³ | Ефективність відстоювання, % | Ефективність фільтрування, % | Ефективність загальна, % |
|---|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| - | - | 70,6 | 17,9 | 75,9 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ | 30 | 77,9 | 51,3 | 89,2 |
| | 70 | 90,6 | 63,9 | 96,6 |
| | 100 | 94,7 | 78,5 | 98,9 |
| Al(OH)Cl ₂ | 30 | 96,6 | 48,3 | 98,2 |
| | 70 | 97,6 | 66,7 | 99,2 |
| | 100 | 99,2 | 19,0 | 99,3 |
| Al ₂ (OH) ₅ Cl | 30 | 96,4 | 46,7 | 98,1 |
| | 70 | 98,1 | 52,1 | 99,1 |
| | 100 | 99,2 | 15,0 | 99,3 |

Таблиця 3.9 – Вплив витрат коагулянтів на освітлення відстоюної промислової підсіткової води з вмістом завислих речовин 743 мг/дм³ (відповідно до схеми II)

| Реагент | Доза, мг/дм ³ | Ефективність відстоювання, % | Ефективність фільтрування, % | Ефективність загальна, % |
|---|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| - | - | 8,4 | 19,7 | 78,4 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ | 30 | 38,8 | 52,7 | 91,5 |
| | 70 | 70,4 | 79,5 | 98,2 |
| | 100 | 85,2 | 81,8 | 99,2 |
| Al(OH)Cl ₂ | 30 | 94,6 | 55,0 | 99,3 |
| | 70 | 96,1 | 69,0 | 99,6 |
| | 100 | 98,0 | 80,0 | 99,9 |
| Al ₂ (OH) ₅ Cl | 30 | 94,5 | 46,3 | 99,1 |
| | 70 | 95,0 | 81,1 | 99,7 |
| | 100 | 97,0 | 81,8 | 99,8 |

Результати табл. 3.8 показують, що коагулянти $Al(OH)Cl_2$ і $Al_2(OH)_5Cl$ є ефективнішими у видаленні завислих речовин у порівнянні з сульфатом алюмінію. Максимальної ефективності освітлення досягнуто за високих доз коагулянтів на рівні 70-100 мг/дм³ за Al_2O_3 .

Проте значно знизити витрати коагулянтів можна під час застосування схеми II для освітлення води шляхом двостадійного відстоювання з використанням коагулянтів на другій стадії. Попередньо відстоювана підсіткова вода може бути ефективно освітлена коагулянтами з дозами на рівні 30 мг/дм³ за Al_2O_3 , що значно нижче за дози, які необхідні для освітлення невідстоюної води. Так, в даному випадку за дози $Al(OH)Cl_2$ і $Al_2(OH)_5Cl$ на рівні 30 мг/дм³ з наступним фільтруванням вдалося досягти загальної ефективності освітлення підсіткової води, що перевищує 99 %.

Представлені результати показують, що коагулянти досить ефективно видаляють з води завислі речовини. Однак у тих випадках, коли у воді є каолін, ефективно освітлювати воду навіть із застосуванням коагулянтів досить і досить складно. Завдання вирішується саме під час фільтрування води.

3.5 Вплив типу та доз флокулянтів на ефективність очищення підсіткових вод

Вітчизняні підприємства все частіше використовують вторинну сировину у виробництві паперу та картону для своєчасного забезпечення постійно зростаючих потреб населення в даних видах продукції. Відповідно вирішення проблем втрат дрібного волокна та забруднення ними стічних вод ЦПП є актуальною та нагальною задачею хімічної технології. Сучасний ринок виробництва хімічних допоміжних речовин пропонує широкий спектр флокулянтів для інтенсифікації водочищення. Особливо привабливими є поліакриламінні катіонні флокулянти та флокулянти на основі поліетиленіміну, проте як показали результати дослідження процесів освітлення підсіткової вод від виробництва картону з макулатури з вмістом завислих речовин 2670 мг/дм³, більшість з промислових коагулянтів є в даному випадку

малоефективними (рис. 3.20). Об'єм осаду, який утворився в результаті обробки підсіткових вод флокулянтами, оцінювали візуально в мірному циліндрі. Для оцінки ефективності використання флокулянтів, паралельно виконували освітлення води відстоюванням. У результаті відстоювання промислової стічної води без використання флокулянтів залишкова каламутність склала 2205 мг/дм^3 , що відповідає ступеню освітлення $17,4 \%$, об'єм осаду, що утворився в процесі відстоювання, склав $63 \text{ см}^3/\text{дм}^3$.

Як видно з наведених на рис. 3.20 даних, що більшість досліджених флокулянтів є малоефективними під час освітлення промислової підсіткової води. Оскільки целюлозні волокна досить легко коагулюються та осідають, утворюючи щільний осад, то залишкова каламутність обумовлена, ймовірно, залишковим вмістом наповнювачів. Очевидно, що за використання флокулянтів Перкол 455 та всіх типів Магнафлок утворюється більш щільний осад, ніж за використання всіх типів флокулянтів Праестол, проте за ефективність видалення завислих речовин, останній є більш ефективними. В усіх досліджених випадках видно, що збільшення витрат флокулянтів з 5 до 10 мг/дм^3 має позитивний вплив на ефективність освітлення води. Недоцільно перевищувати дозу флокулянтів вище 10 мг/дм^3 , оскільки не відбувається ніяких змін ні в об'ємі осаду, що утворюється, ні в ефективності видалення завислих речовин.

Тому для встановлення ефективності дії флокулянтів на ті чи інші компоненти макулатурної суспензії, було вивчено процес освітлення флокулянтами модельних суспензій нативного кукурудзяного крохмалю та каоліну. Результати освітлення суспензій нативного кукурудзяного крохмалю та катіонного крохмалю Церезан за схемою II відстоювання-фільтрування наведено на рис. 3.21.

Представлені результати свідчать про те, що використання промислових флокулянтів дозволяє забезпечити задовільні результати під час освітлення модельних суспензій нативного кукурудзяного та катіонного крохмалів (рис. 3.21) шляхом відстоювання без використання та з використанням флокулянтів, а також з подальшим фільтруванням. Під час освітлення суспензій крохмалів відстоюванням без використання флокулянтів з наступним фільтруванням максимальна

ефективність, якої вдалося досягти, була 85,0 % та 74,6 % для кукурудзяного крохмалю та Церезану відповідно.

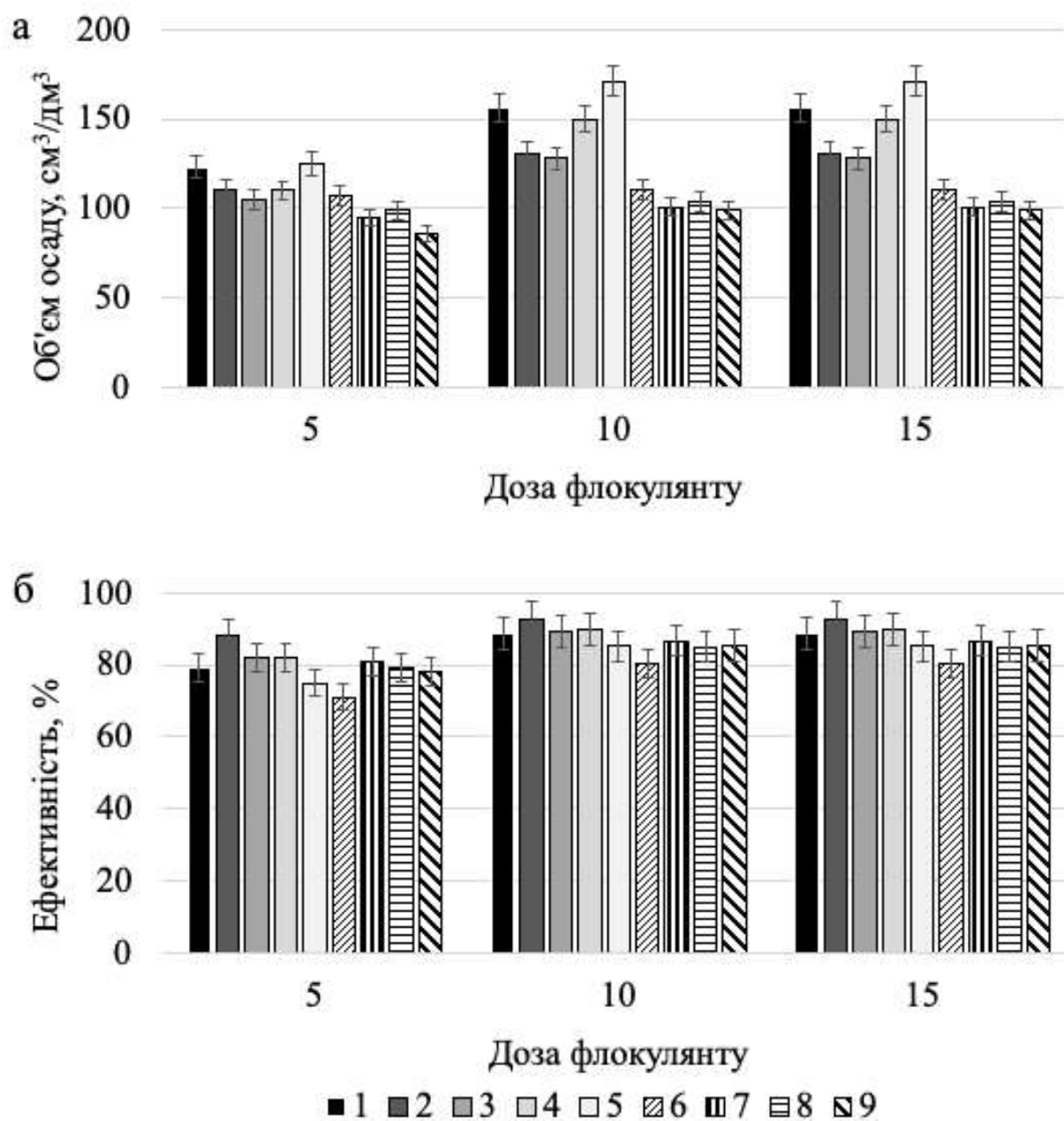


Рисунок 3.20 – Вплив витрат промислових флокулянтів на освітлення промислової підсіткової води з початковим вмістом завислих речовин 2670 мг/дм³:

- 1 – Праестол 611 ВС; 2 – Праестол 650 ВС; 3 – Праестол 655 ВС;
 4 – Праестол 853 ВС; 5 – Праестол 854 ВС; 6 – Перкол 455; 7 – Магнафлок 10;
 8 – Магнафлок 1011; 9 – Магнафлок 919.

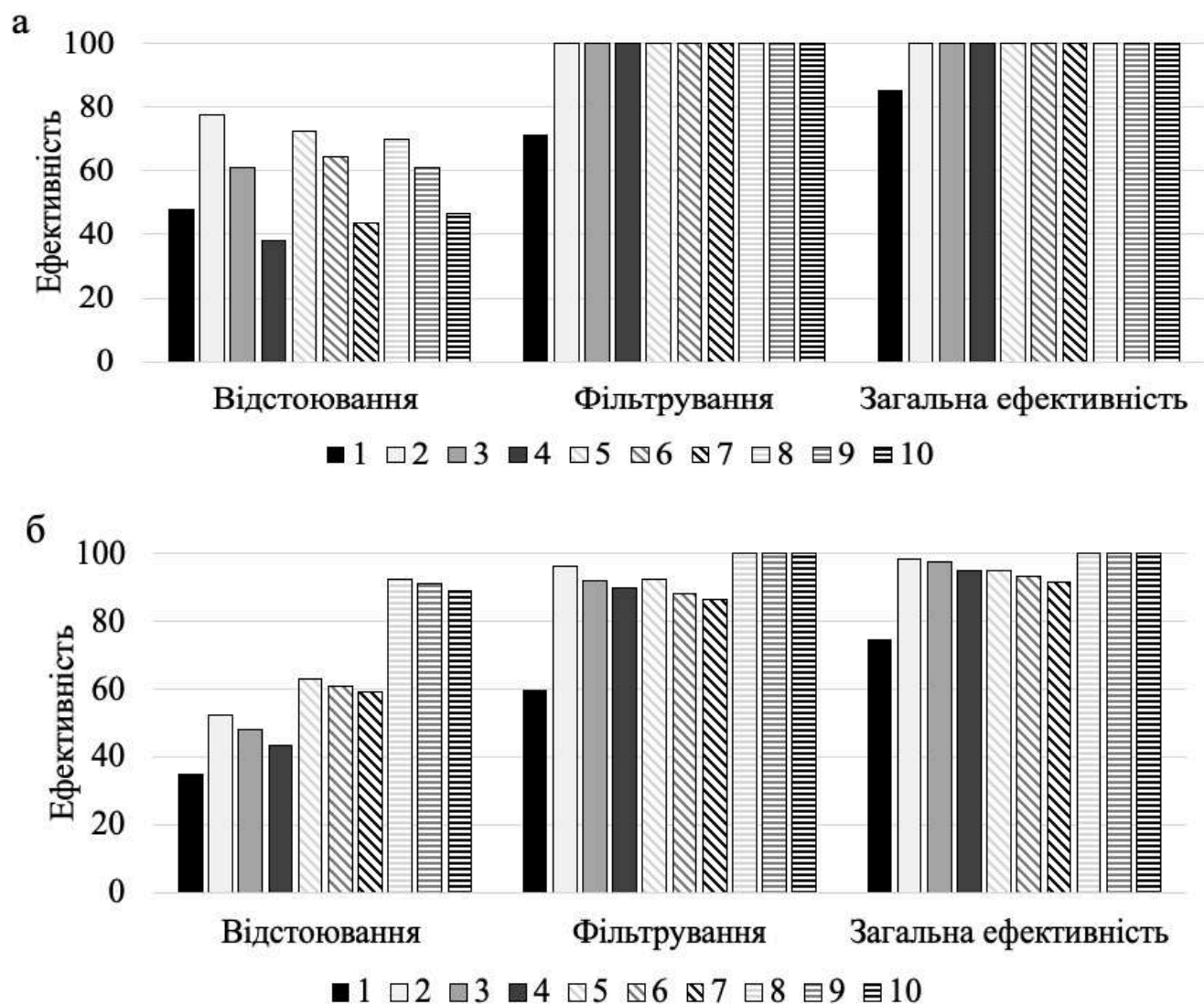


Рисунок 3.21 – Вплив витрат флокулянтів на освітлення модельних суспензій крохмалів (концентрація 100 мг/дм³): а – нативний кукурудзяний крохмаль, б – Церезан; 1 – без використання флокулянту, 2, 3, 4 – Праестол 650 ВС з дозою 2, 5 та 10 мг/дм³ відповідно; 5, 6, 7 – Перкол 455 з дозою 2, 5 та 10 мг/дм³ відповідно; 8, 9, 10 – Магнафлок 10 з дозою 2, 5 та 10 мг/дм³ відповідно.

Проте найкращі результати отримані за використання флокулянтів. Катіонні флокулянти типу Праестол показують дещо кращі результати, ніж Перкол та Магнафлок. Застосування Праестол 650 ВС з витратою 2 мг/дм³ забезпечило ступінь освітлення суспензії кукурудзяного крохмалю на етапі відстоювання на рівні 78,1%. Флокулянт Перкол 455 дещо поступається у флокулюючій дії флокулянту Праестол.

Дещо гірші результати освітлення одержано за використання Магнафлок, який за витрати 2 мг/дм³ дозволяє досягти максимального ступеня освітлення 70,0 %.

Характерним є те, що у випадку збільшення дози флокулянтів практично у всіх випадках спостерігається збільшення залишкових концентрацій завислих речовин в суспензіях крохмалів, у результаті чого ступінь очищення на етапі відстоювання знижується. Незважаючи на це, флокулянти за наступного фільтрування забезпечують повне доосвітлення води за рахунок остаточного видалення кукурудзяного крохмалю з води. Катіонний крохмаль Церезан, на відміну від нативного кукурудзяного, має позитивний поверхневий заряд, який впливає на ефективність дії використання флокулянтів. Відповідно ефективність очищення суспензії катіонного крохмалю нижче, ніж нативного. Це зумовлено саме позитивним поверхневим зарядом його частинок. Саме тому аніонний флокулянт Магнафлок, який характеризується негативним зарядом поверхні міцел, проявляє максимальну флокулюючу дію щодо модельної суспензії Церезан.

Тому на вибір флокулянта в значній мірі має вплив природа крохмалів, що вводяться до волокнистої композиції. Очевидно, що катіонні крохмалі можуть створювати певні проблеми під час освітлення надлишкових підсіткових вод. В свою чергу, мінеральні наповнювачі також можуть бути причиною високої каламутності підсіткових вод і також знижують ефективність процесів освітлення води, оскільки погано піддаються коагуляції. Тому доцільно дослідити вплив витрат флокулянтів на модельні суспензії найбільш поширеного наповнювача паперової маси – каоліну. Як модельний розчин використовували суспензію каоліну концентрацією 100 мг/дм³. Результати дослідження впливу витрат промислових флокулянтів на освітлення модельних суспензій каоліну представлено на рис. 3.22.

Представлені результати показують, що каолін досить неефективно видаляється. Причому обидві стадії освітлення води характеризуються низькою ефективністю. Якщо ефективність відстоювання суспензії каоліна складає 31,1%, то використання Праестол 650 ВС на етапі відстоювання з дозою 2 мг/дм³ дозволяє дещо підвищити ефективність видалення каоліну. Перкол та Магнафлок майже не

впливають на ефективність видалення мінерального наповнювача. Загальна ефективність видалення каоліну не перевищує 91,5 %.

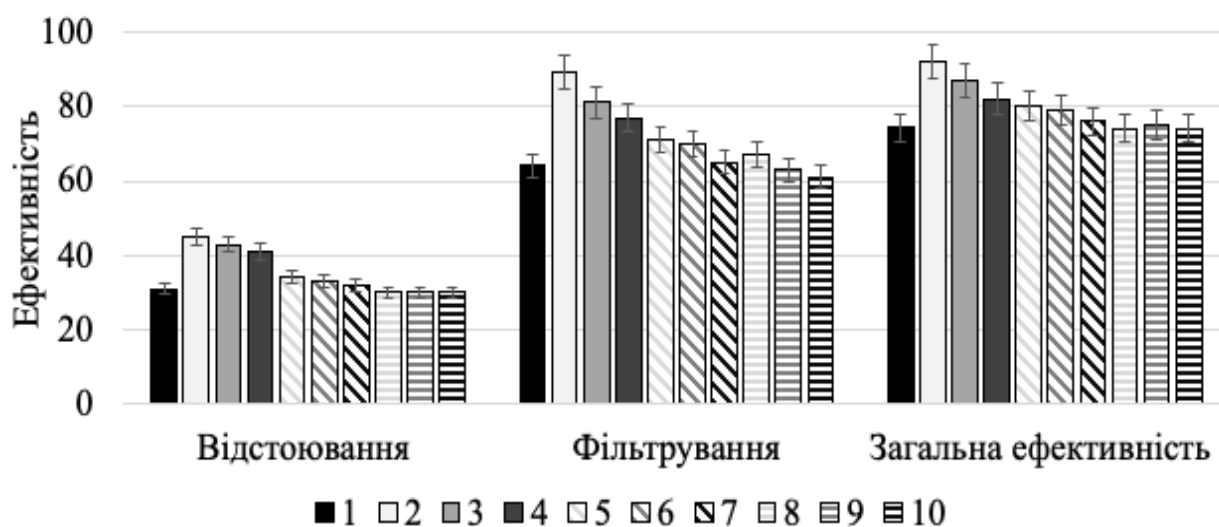


Рисунок 3.22 – Вплив витрат промислових флокулянтів на освітлення модельної суспензії каоліну (100 мг/дм^3): 1 – без використання флокулянту, 2, 3, 4 – Праестол 650 ВС з дозою 2, 5 та 10 мг/дм^3 відповідно; 5, 6, 7 – Перкол 455 з дозою 2, 5 та 10 мг/дм^3 відповідно; 8, 9, 10 – Магнафлок 10 з дозою 2, 5 та 10 мг/дм^3 відповідно.

Результати дослідження також показали, що збільшення дози флокулянтів мало впливає на процес видалення каоліну з води. Ефективність освітлення під час фільтрування оброблених флокулянтами суспензій також невисока.

Аналізуючи одержані результати, можна зробити висновок про те, що низька ефективність використання флокулянтів для очищення підсіткових вод від виробництва паперу і картону більшою мірою обумовлена присутністю каоліну і меншою мірою – залишковим вмістом крохмалів. Флокулянти, які мало ефективні під час очищення води від каоліну, поступаються також і ефективності освітлення з використанням коагулянтів, які характеризуються дещо більшою ефективністю видалення каоліну з води. Крім того, коагулянти більш ефективні для доочищення води фільтруванням на насипних фільтрах.

Загалом, як видно з наведених вище даних, вирішити проблему ефективного глибокого освітлення підсіткових вод лише за рахунок вибору реагентів для використання на стадії відстоювання неможливо.

Необхідно шукати нові підходи для забезпечення ефективного освітлення води перед її фільтруванням, щоб зменшити навантаження на фільтрувальний матеріал.

3.6 Оцінка ефективності застосування флотації як другої стадії очищення підсіткових вод

Під час відстоювання полідисперсних суспензій в першу чергу осідають частинки з найбільшою гідравлічною крупністю. Саме тому під час відстоювання надлишкових підсіткових вод протягом перших кількох годин відбувається видалення з води переважної більшості завислих речовин. Дрібнодисперсні і колоїдні частинки видаляються відстоюванням дуже повільно. Для них характерним є те, що вони стабілізовані своїми поверхневими зарядами або гідратними оболонками, що в значній мірі впливає на ефективність очищення води.

Більшій ефективності очищення можна досягти шляхом використання процесу флотації як другої стадії, в результаті чого частинки, які погано осідають, будуть легко спливати. Дрібнодисперсні та колоїдні частинки будуть піддаватися флотації і в результаті гасінні піни будуть утворювати досить щільні осади із меншою вологістю, ніж під час відстоювання та коагулювання.

Для оцінки ефективності різних реагентів в процесах флотації ми досліджували процеси очищення попередньо відстояні стічні води ПрАТ ККПК виробництва картону з макулатури з вмістом завислих речовин 450 мг/дм^3 . Воду піддавали флотації та фільтруванню. Флотація такої води без використання будь-яких додаткових хімічних реагентів дозволяє знизити вміст завислих речовин до рівня 123 мг/дм^3 , подальше її фільтрування сприяє досягненню залишкової концентрації завислих речовин $38,7 \text{ мг/дм}^3$. Результати досліджень впливу флокулянтів та коагулянтів на очищення підсіткових вод представлені на рис. 3.23.

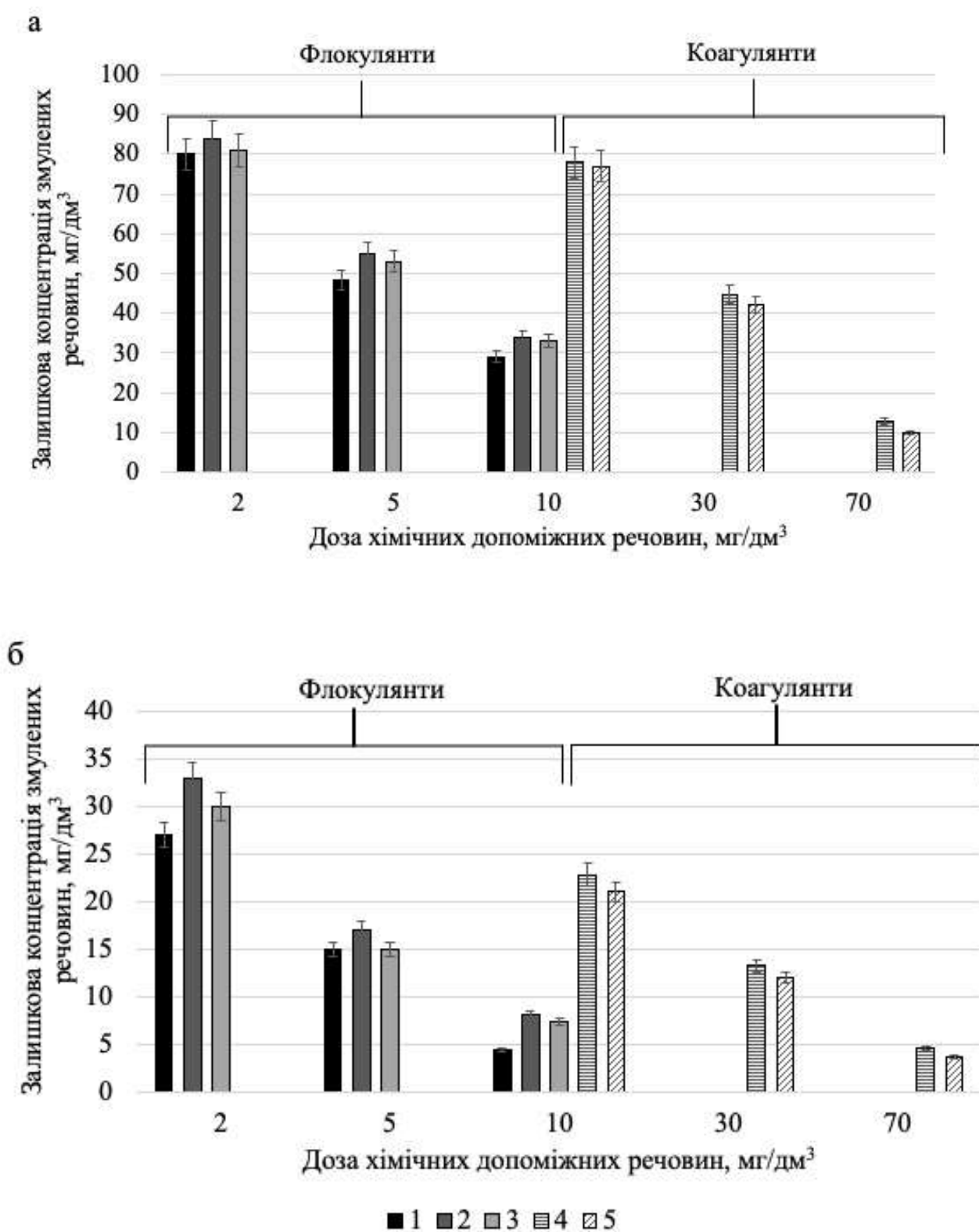


Рисунок 3.23 – Вплив доз допоміжних хімічних речовин на ефективність електрофлотації (а) та фільтрування (б): 1 - Праестол 650 ВС; 2 – Перкол 455; 3 – Магнафлок 10; 4 – $Al_2(OH)_5Cl$; 5 – $Al(OH)Cl_2$.

Як видно з представлених даних, в процесі виконання доочищення відстояної води методом флотації з наступним фільтруванням досягнуто суттєве зниження каламутності підсіткових вод. Очевидно, що колоїдні частинки, що входять до складу суспензії, виступають у ролі центрів коагуляції в цьому процесі. За додаткового використання допоміжних хімічних речовин ефективність процесу флотації вдалося підвищити. У дослідах з використанням коагулянтів на основі алюмінію вміст завислих речовин після флотації вдалося зменшити до 10 мг/дм³. Наступне фільтрування води з такою каламутністю дозволило зменшити вміст завислих речовин вже до 3,5 мг/дм³.

Задовільні результати були також отримані і з використанням Праестол 650 ВС в процесі флотації з наступним фільтруванням підсіткових вод. Ефективність видалення колоїдних частинок з використанням Праестол 650 ВС більша, у порівнянні з іншими флокулянтами. Максимального ефекту очищення можна досягти шляхом доочищення фільтруванням.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

В даному розділі розроблені наукові основи використання допоміжних хімічних речовин в технологічних процесах виробництва картону тарного задля забезпечення ефективного локального водоочищення та впровадження принципів ресурсозбереження з точки зору зменшення об'ємів утворення забруднених стічних вод з наступним їхнім ефективним освітленням та використанням в технологічних процесах, що дозволить зменшити забір води з водних джерел для потреб підприємств ЦПП.

1. Вивчено вплив використання флокулянтів на процеси зменшення каламутності підсіткових вод та ефективність формування картону з вторинного волокна та з використанням скопу в його композиції. Показано, що зі збільшенням витрат скопу до 50 % від маси целюлозного волокна відбувається зниження ефективності утримання макулатурної маси на сітці під час формування картонного полотна, у результаті чого збільшується каламутність підсіткових вод та

зменшуються фізико-механічні показники готової продукції. Використання катіонних флокулянтів з витратою 0,025-0,100 % від маси волокна має позитивний вплив фізико-механічні показники картону за вмісту в ньому скопу до 20 ; у випадку використання Цетаг 7563 показники міцності готової продукції є навіть вищими, ніж у разі використання чисто макулатурної маси.

2. Вивчено вплив кукурудзяного крохмалю, промислового фосфорильованого крохмалю КМС та промислових катіонних крохмалів Катіонаміл та Церезан на ефективність утримання маси на сітці, зменшення каламутності підсіткових вод та вміст в них вуглеводів, та показники міцності картону. Максимально ефективним було використання сильнокатіонного крохмалю Церезан за витрати в діапазоні 1,0-1,3 % від маси волокна.

3. Встановлено, що використання катіонних флокулянтів Перкол 455 та Цетаг 7563 забезпечує ефективне утримання маси на сітці, збільшує швидкості зневоднення маси, інтенсифікує очищення підсіткових вод та підвищення фізико-механічних готової продукції. Особливо вираженим цей ефект є за використання кукурудзяного крохмалю. За такої реалізації процесу можливим також є використання скопу з витратою 20 % у композиції картону без погіршення якості підсіткових вод та показників якості готового картону. Встановлено, що серед всіх флокулянтів, Магнафлок 10 сприяє покращенню фізико-механічних показників макулатурного картону, але мало впливає на утримання волокна, у результаті чого підсіткові води характеризуються високою каламутністю. Проте під час приготування макулатурної композиції, що містить 20 % скопу, та 0,1 % флокулянтів Перкол 455 або Цетаг 7563, крохмалів КМС або Катіонаміл фізико-механічні показники картону зростають, за зниження каламутності підсіткових вод та вмісту у воді вуглеводів.

4. Вивчено процеси модифікування крохмалів з використанням доступних в Україні реагентів – гексаметилентетраміном, меламіну, епіхлоргідрину та триетаноламіну. Модифікування крохмалю гексаметилолмеламіном, епоксипропілтриетаноламонійхлоридом призводить до зменшення каламутності підсіткових вод, до покращення якості паперу за додавання модифікованих крохмалів внутрішньомасно. Дані модифіковані крохмалі забезпечують фізико-механічні

показники паперу на рівні катіонного крохмалю Катіонамілу та сильнокатіонного крохмалю Церезан. Вони покращують ефективність очищення підсіткових вод і за значенням зменшення каламутності перевищують відомі катіонні флокулянти.

РОЗДІЛ 4 РЕАЛІЗАЦІЯ ЕФЕКТИВНОГО ЛОКАЛЬНОГО ВОДООЧИЩЕННЯ У ВИРОБНИЦТВІ ПАПЕРУ ТА КАРТОНУ ЗА УМОВ ВИКОРИСТАННЯ ПЕРВИННОГО ЦЕЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА З НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

4.1 Вплив виду первинного целюлозного волокна з недеревної рослинної сировини на ефективність відстоювання волокнистих суспензій

Світовою паперовою промисловістю споживається дуже великі об'єми води, які у результаті використання в технологічних процесах перетворюються на стічні води, що потребують очищення для повторного використання чи скидання у природні водойми. В залежності від виду продукції, що виробляється підсіткові води паперової галузі значно різняться за основними показниками якості. Вони містять велику кількість зважених, колоїдних та розчинних речовин як органічної, так і неорганічної природи. Їх склад може дуже різнитися. Крім того, рівень забрудненості підсіткових вод залежить і від технологічних факторів. В загальному випадку, в процесі переробки макулатури утворюються стічні води, що містять дрібне волокно та додаткові хімічні речовини, які використовувалися в композиції паперу чи картону для надання готовому продукту необхідної міцності, гладкості, друкарських чи інших властивостей, але через низьку абсорбційну здатність вторинного волокна інші компоненти композиції погано на ньому адсорбуються, вимиваються в підсіткові води і перетворюються на забруднюючі компоненти. Ефективного видалення з води таких речовин можна досягти інтенсивним очищення шляхом поєднання механічних та фізико-хімічних методів на різних стадіях обробки підсіткових вод.

У випадку використання первинного волокна як вихідної сировини, стічні води є менш забрудненими у порівнянні зі стічними водами від технологічних процесів, що ґрунтуються на використанні вторинної сировини – макулатури. Проте у випадку використання деревної целюлози, отриманої традиційними способами варіння хімічними реагентами, що використовувалися у виробництві целюлозного продукту, зокрема содою, сульфатами, похідними хлору. З урахуванням всіх цих аспектів варто зазначити, що привабливим з точки зору створення раціональних систем

водокористування на підприємствах паперової галузі, є використання целюлози, отриманої органосольвентними способами варіння, що виключає необхідність використання сполук сірки для варіння та сполук хлору для вибілювання. В такому випадку підсіткові води паперових підприємств будуть містити в основному целюлозне волокно, яке в умовах організації ефективного локального очищення можна повертати у виробничий процес. В умовах локального очищення таких підсіткових вод можна досягти глибокого їх освітлення, що дозволить використовувати освітлену воду на технологічні потреби.

Крім того, варто зазначити, що скоп, який утворюється в процесах очищення підсіткових вод від переробки макулатури є неоднорідним за складом та структурою, може включати деревну масу, деревну целюлозу, хімічні реагенти та інші компоненти і представляє собою гідрофільний осад, що погано зневоднюється. Проте у випадку використання целюлози як вихідної сировини у виробництві паперу та картону, відбувається утворення значно менших обсягів волокнисто-неорганічних відходів водоочищення.

Ефективність очищення підсіткових вод шляхом відстоювання залежить від властивостей целюлозного волокна, що використовується у виробництві картонно-паперової продукції, та від умов одержання з лігноцелюлозної сировини [379, 380], яка може бути делігніфікована обробкою розчинами хімічних реагентів в умовах підвищеної температури за атмосферного чи підвищеного тиску, так званого варіння [381].

Використання НДРС для одержання целюлози з економічної точки зору, є більш привабливим, оскільки, з огляду на структуру такої біомаси, процес делігніфікації можна проводити за нижчих температур, а це, в свою чергу, дозволить забезпечити менші енерговитрати. Крім того, для зменшення негативного навантаження на довкілля можливим є використання органічних розчинників для варіння, тобто можна проводити так звану органосольвентну обробку, де як делігніфікуючий розчин застосовують суміш органічного розчинника та води [14]. Найбільш дослідженими органосольвентними методами делігніфікації рослинної сировини є Acetosolv, Alcell, ASAE, Kleinert, ASAM, Organocell, Milox [382, 383].

Зазначені способи варіння целюлози характеризуються більшою екологічністю у порівнянні з традиційними, однак вони також виконуються за підвищених значень температури та тиску, виняток становлять Acetosolv та Milox, які виконують за температури кипіння розчинників за атмосферного тиску [384, 385].

Надкислоти є ефективними реагентами делігніфікації лігноцелюлози. У результаті надоцтової делігніфікації різних представників НДРС розчином надоцтової кислоти концентрацією 8 % (концентрація пероксиду гідрогену у розчині була 6 %) за гідромодуля 10:1, за атмосферного тиску та за температури 95 °C в діапазоні тривалості процесу від 30 до 180 хв можна отримати целюлозу з різним вмістом залишкового лігніну, про що свідчать дані табл. 4.1.

Представлені результати показують, що зміна тривалості процесу надоцтової делігніфікації з 30 до 180 хв, очевидно, супроводжується зменшенням виходу целюлози та вмістом в ній залишкової кількості ароматичної складової у випадку всіх представників НДРС. Це пов'язано з пролонгацією процесу окиснення та розчинення лігніну, а також деякої частини полісахаридної складової і з переходом у варильний розчинний низькомолекулярних продуктів їхнього окиснення, частки екстрактивних і мінеральних речовин, які входять до складу рослинної сировини. Очевидно, що інтенсивність перебігу реакцій делігніфікації та переходу лігніну у відпрацьований варильний розчин для різних представників НДРС є різною, що пов'язано з двома основними факторами: різна анатомічна структура рослинної сировини визначає глибину її просочення хімічними реагентами та в значній мірі впливає на швидкість їхньої дифузії у міжклітинний простір; різний хімічний склад рослинної сировини впливає на реакційну здатність компонентів, що входять до складу НДРС.

Варто зазначити, що протягом перших 90 хв процесу надоцтового варіння спостерігається максимальне зниження вмісту залишкового лігніну для всіх представників НДРС [3]. За приблизно однакової тенденції у зменшенні виходу целюлози, стебла амаранту найкраще піддаються делігніфікації, у результаті чого одержано продукт з найменшим вмістом залишкового лігніну. Найбільший вміст лігніну за тривалості варіння до 120 хв спостерігається у целюлозних продуктах із стебел свербіги, а за максимальної тривалості обробки у целюлозі із соломи ріпаку.

Таблиця 4.1 – Вплив тривалості надоцтової делігніфікації на властивості волокна

| Сировина | Тривалість, хв | ВЦ, % | ВЗЛ, % | Б, % | Сд, % | Свв, % | Сл, % | ОПТл, % | ОПТвв, % |
|--------------------|-------------------|----------|-----------|---------|----------|-----------|----------|------------|-------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Солома пшениці | 30 | 84,7 | 9,3 | 46 | 57,7 | 5,6 | 94,9 | 54,7 | 54,4 |
| | 60 | 73,8 | 5,6 | 47 | 77,8 | 14,4 | 86,3 | 67,1 | 66,6 |
| | 90 | 65,1 | 2,7 | 50 | 90,6 | 22,2 | 78,2 | 70,8 | 70,5 |
| | 120 | 57,0 | 2,4 | 55 | 93,0 | 35,3 | 65,2 | 60,7 | 60,2 |
| | 150 | 51,2 | 2,1 | 58 | 94,2 | 38,4 | 62,1 | 58,5 | 58,0 |
| | 180 | 50 | 2,0 | 62 | 94,6 | 39,8 | 60,6 | 57,4 | 57,0 |
| Солома ріпаку | 30 | 82,5 | 11,2 | 47 | 65,0 | 10,0 | 99,6 | 64,7 | 58,5 |
| | 60 | 67,9 | 7,2 | 49 | 81,5 | 22,6 | 86,5 | 70,5 | 63,1 |
| | 90 | 57,2 | 3,6 | 52 | 92,2 | 25,1 | 75,6 | 69,7 | 69,1 |
| | 120 | 53,3 | 3,0 | 54 | 93,9 | 29,8 | 70,8 | 66,5 | 66,0 |
| | 150 | 50,4 | 2,9 | 57 | 94,5 | 33,5 | 67,1 | 63,4 | 62,8 |
| | 180 | 48,3 | 2,7 | 65 | 95,1 | 36,1 | 64,4 | 61,2 | 60,7 |
| Стебла амаранту | 30 | 75,1 | 7,8 | 55 | 77,9 | 5,8 | 94,6 | 73,7 | 73,4 |
| | 60 | 60,3 | 3,4 | 58 | 92,3 | 20,7 | 79,8 | 73,6 | 73,1 |
| | 90 | 54,0 | 1,4 | 61 | 97,3 | 30,5 | 69,7 | 67,8 | 67,6 |
| | 120 | 51,2 | 0,7 | 61 | 98,6 | 30,8 | 69,3 | 67,6 | 68,2 |
| | 150 | 50 | 0,2 | 63 | 99,6 | 32,1 | 67,9 | 67,3 | 67,6 |
| | 180 | 48,8 | 0,1 | 66 | 99,8 | 33,7 | 66,3 | 66,2 | 66,2 |
| Стебла лаватери | 30 | 80,2 | 10,8 | 54 | 62,0 | 7,3 | 93,4 | 57,9 | 57,5 |
| | 60 | 70,0 | 7,6 | 56 | 76,7 | 16,2 | 84,8 | 65,0 | 64,2 |
| | 90 | 60,8 | 4,6 | 58 | 87,7 | 24,8 | 76,0 | 66,7 | 65,9 |
| | 120 | 54,3 | 2,8 | 64 | 93,3 | 31,6 | 68,9 | 64,4 | 63,8 |
| | 150 | 49,0 | 1,2 | 60 | 97,3 | 33,8 | 66,4 | 64,6 | 64,4 |
| | 180 | 46,0 | 0,4 | 61 | 99,2 | 40,6 | 59,4 | 58,9 | 58,9 |

Продовження таблиці 4.1.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------|-----|------|------|----|------|------|------|------|------|
| Стебла свербіги | 30 | 74,6 | 13 | 55 | 55,9 | 16,8 | 85,1 | 47,6 | 46,5 |
| | 60 | 57,1 | 8,7 | 57 | 77,4 | 33,2 | 68,8 | 53,3 | 51,7 |
| | 90 | 49,3 | 5,4 | 58 | 87,9 | 40,2 | 61,1 | 53,7 | 52,6 |
| | 120 | 46,8 | 4,3 | 58 | 90,9 | 42,6 | 58,5 | 53,1 | 52,2 |
| | 150 | 43,5 | 2,2 | 59 | 95,7 | 45,4 | 55,1 | 52,7 | 52,2 |
| | 180 | 43,1 | 1,7 | 64 | 96,7 | 45,6 | 54,7 | 52,9 | 52,5 |
| Стебла щавнату | 30 | 80,0 | 10,2 | 50 | 61,9 | 8,6 | 92,2 | 57,0 | 56,5 |
| | 60 | 66,9 | 7,5 | 53 | 76,6 | 21,3 | 80,0 | 61,2 | 60,3 |
| | 90 | 57,0 | 3,1 | 55 | 91,7 | 29,7 | 70,9 | 65,1 | 64,5 |
| | 120 | 50,0 | 2,6 | 55 | 93,5 | 33,2 | 67,4 | 62,9 | 62,4 |
| | 150 | 47,0 | 1,1 | 62 | 97,7 | 43,3 | 57,0 | 55,7 | 55,4 |
| | 180 | 44,6 | 0,9 | 62 | 98,1 | 43,7 | 56,4 | 55,3 | 55,2 |

ВЦ – вихід целюлози; ВЗЛ – вміст залишкового лігніну; Б – білість; С_д – ступінь делігніфікації; С_{вв} – ступінь видалення вуглеводної складової; С_л – селективність видалення лігніну; ОПТ_л – оптимальність видалення лігніну; ОПТ_{вв} – оптимальність видалення вуглеводів.

Очевидним є те, що зменшення вмісту залишкового лігніну в усьому діапазоні дослідженої тривалості супроводжується підвищенням білості кінцевого продукту, про що свідчать результати таблиці 4.1.

Одержану целюлозу із білістю > 50 % можна використовувати як сировину для виробництва паперу та картону без застосування додаткової стадії вибілювання, яка передбачає використання вибілюючих та стабілізуючих реагентів. Необхідні кінцеві значення білості поверхні паперу і картону можна досягти шляхом використання спеціальних допоміжних речовин – оптичних вибілювачів. Одержані дані дають підставу стверджувати про високу ефективність надоцтової кислоти як делігніфікуючого реагенту НДРС. Однак, для встановлення оптимальних умов перебігу процесів делігніфікації та окиснення полісахаридної складової, необхідним є оцінка впливу делігніфікуючого розчину на лігноцелюлозний комплекс в цілому. Виконати таку оцінку можна шляхом проведення розрахунків показників

селективності, ступеня видалення вуглеводів, ступеня делігніфікації, а також оптимальності видалення лігніну та вуглеводів.

Результати визначення розмірів елементарних волокон целюлози, одержаних обробкою соломи та стебел злакових, олійних та технічних культур надощовою кислотою протягом 120 хв, наведено у таблиці 4.2. Для порівняння наведено також розміри елементарних волокон макулатурної маси, скопу та вибілених деревних целюлоз.

Таблиця 4.2 – Фракційний склад целюлози різного походження за довжиною волокна

| Целюлоза | Частка фракції волокон відповідної довжини в целюлозному продукті, % | | | | |
|--|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 0,20-0,60 мм | 0,61-1,20 мм | 1,20-2,00 мм | 2,00-3,00 мм | 3,00-7,00 мм |
| Солома пшениці | 55,2 | 30,3 | 13,7 | 0,8 | 0 |
| Солома ріпаку | 62 | 28,9 | 7,9 | 1,2 | 0 |
| Стебла амаранту | 67,1 | 25,2 | 7 | 0,7 | 0 |
| Стебла лаватери | 78,5 | 12,4 | 7,5 | 1,6 | 0 |
| Стебла свербіги | 61,1 | 30,1 | 5,6 | 3,2 | 0 |
| Стебла щавнату | 63,4 | 31,8 | 3,3 | 1,5 | 0 |
| Макулатура марки МС-5В-2 | 65,3 | 25,4 | 7,7 | 1,5 | 0,1 |
| Скоп ПрАТ ККПК | 73,1 | 24,7 | 2,14 | 0,1 | 0,0 |
| Сульфатна вибілена хвойна целюлоза (сосна) | 23,1 | 22,5 | 22,0 | 20,5 | 11,9 |
| Сульфатна вибілена листяна целюлоза (береза) | 21,8 | 62,4 | 15,5 | 0,3 | 0 |

Як видно із наведених результатів, більша частина волокон целюлози з НДРС характеризується довжиною, що не перевищує 1 мм і лише невелика частина – більше ніж 1 мм. Очевидним є те, що за довжиною волокон целюлоза з НДРС дещо поступається целюлозі із листяних і хвойних порід деревини. За вмістом волокон з довжиною від 1 до 3 мм одержані целюлозні продукти розташовуються в наступний ряд: пшенична солома (14,5 %) – солома ріпак (9,1 %) – стебла лаватери (9,1 %) – стебла свербіги (8,8 %) – стебла амаранту (7,7 %) – стебла щавнату (4,5 %). Слід відмітити, що в усіх зразках целюлози відсутня фракція волокон з довжиною більше 3 мм.

Результати дослідження фракційного складу макулатури марки МС-5В-2, яка є домінуючою сировиною для виробництва тарних видів паперу та картону, свідчать про те, що основна частка волокон припадає на фракцію з найменшою довжиною волокна 0,20-0,60 мм. Причому за використання такої макулатури для виробництва паперу та картону відбувається утворення скопу, фракційний склад за довжиною якого значно поступається вихідній вторинній сировині. Варто зазначити, що склад скопу залежить від виду паперу та картону, що виробляється, від їх композиції. В даному випадку порівняння виконано з відходами водоочищення, що утворюються під час відстоювання підсіткових вод, від виробництва картону тарного макулатурного.

Результати дослідження процесу відстоювання 0,1 % волокнистих суспензій целюлозних матеріалів, що зазначені в табл. 4.2, свідчать про те, що їхнє освітлення шляхом відстоювання відбувається протягом різної тривалості та з утворенням осаду різного об'єму. Саме тривалість процесу відстоювання та об'єм осаду, що утворився, в даному випадку були критеріями для оцінки ефективності процесу. За збільшенням ефективності процесу відстоювання досліджені матеріали можна розташувати у наступній послідовності: скоп ПрАТ ККПК (40 хв; $100 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) \leq стебла лаватери (30 хв; $190 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) $<$ макулатура марки МС-5В-2 (30 хв; $170 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) $<$ стебла амаранту (30 хв; $160 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) \leq стебла свербіги (30 хв; $170 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) $<$ стебла щавнату (20 хв; $170 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) $<$ солома пшениці (15 хв; $150 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) \leq солома ріпаку (15 хв; $150 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) $<$ сульфатна вибілена листяна целюлоза (береза) (15 хв; $150 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) \leq

сульфатна вибілена хвойна целюлоза (сосна) (15 хв; 150 см³/дм³). Варто зазначити, що чим більший вміст довговолокнистих фракцій, тим швидше відбувається освітлення волокнистих суспензій в процесі відстоювання, але осад, що утворюється, характеризується більшим об'ємом та меншою щільністю.

Фракція волокон, що міститься в досліджених продуктах, має дуже важливе значення та впливає на швидкість та ефективність їхнього осадження. Дрібні волокна можуть як інтенсифікувати процес, так і сповільнювати. Це пов'язано з їхньою здатністю до зневоднення. Скоп – матеріал, який містить велику кількість дрібних волокон, що утворюються в результаті циклічного впливу на волокно процесів розмелювання та сушіння. В даному випадку має місце ороговіння волокон, яке зменшує його здатність до гідратації. Характерною особливістю даного процесу є те, що він незворотній. В процесі висушування волокна відбувається стискання внутрішнього каналу, ущільнення клітинної стінки, перетворення трубчатої форми волокна на стрічкову.

Для первинних целюлозних продуктів наявність дрібного волокна обумовлена умовами одержання і, в основному, вони представлені паренхімними клітинами та судинами у випадку деревної целюлози, клітинами епідермісу, судинами та паренхімними клітинами у випадку недеревної целюлози. Під час розмелювання первинної целюлози відбувається процес фібрилювання, протягом якого частина фібрил відокремлюється від поверхні волокна і утворює дріб'язок. В даному випадку дрібні целюлозні волокна характеризуються високим ступенем набухання та високою водоутримуючою здатністю, ніж волокна макулатури та скопу. Саме нездатність гідратуватися і є основною причиною утворення щільного осаду під час відстоювання суспензій скопу, але процес відбувається дещо довше.

Отримані результати можуть бути покладені в основу розробки раціональних умов очищення підсіткових вод від виробництва паперу та картону з зазначених видів волокнистих матеріалів.

4.2 Вплив первинного целюлозного волокна з недеревної рослинної сировини на ефективність фільтрування волокнистих суспензій

Технології водоочищення, що застосовуються в локальному водоочищенні, обираються з урахуванням хімічного складу підсіткових вод, який залежить від виду вихідних сировинних матеріалів, оскільки вони є забруднюючими компонентами виробничих стічних вод. У випадку, коли стічні води містять в основному волокно, доцільно застосовувати способи очищення, які ґрунтуються на механічному розділенні компонентів. Саме з цією метою широко використовуються методи фільтрування. Ефективність фільтрування волокнистих суспензій залежить від фізико-хімічних властивостей індивідуальних целюлозних волокон, які визначаються умовами їхнього одержання.

Літературні джерела містять багато інформації про проведення процесу делігніфікації деревини в середовищах оцтова кислота – пероксид гідрогену – вода з використанням гетерогенних каталізаторів за різних умов [149, 186, 188]. Для дослідження фізико-хімічних властивостей надоцтової целюлози з соломи ріпаку було прийнято рішення про використання каталізаторів вольфрамату натрію, молібдату натрію та змішаного каталізатора з витратою 1 % від маси а.с.с в процесах надоцтового варіння. На рис. 4.1 та 4.2 представлено результати впливу тривалості органосольвентної делігніфікації варильним розчином надоцтової кислоти концентрацією 10,7 % на вихід целюлозного волокнистого продукту та вміст в ньому залишкового лігніну, а в додатку А в табл. А1 наведені дані впливу тривалості делігніфікації на білість одержаних продуктів та на показники делігніфікуючих відпрацьованих розчин.

Зміна тривалості некаталітичного варіння з 0,5 год до 3,0 год призводить до закономірного зниження виходу волокнистого напівфабрикату з 81,3 % до 42,8 %. Значна зміна у значеннях виходу волокнистих напівфабрикатів за підвищення тривалості надоцтового варіння обумовлене окисними процесами перетворення лігніну та частково низькомолекулярних полісахаридів в розчинні низькомолекулярні продукти окиснення, які переходять у варильний розчин, в результаті чого в ньому збільшується значення показника вмісту сухого залишку. У діапазоні виходу

волокнистого напівфабрикату 81,3-42,8 % спостерігається зменшення вмісту залишкового лігніну в волокнистому напівфабрикаті з 11,9 % до 1,7 %, білість за цих умов закономірно зростає з 75,0 % до 83,1 %.

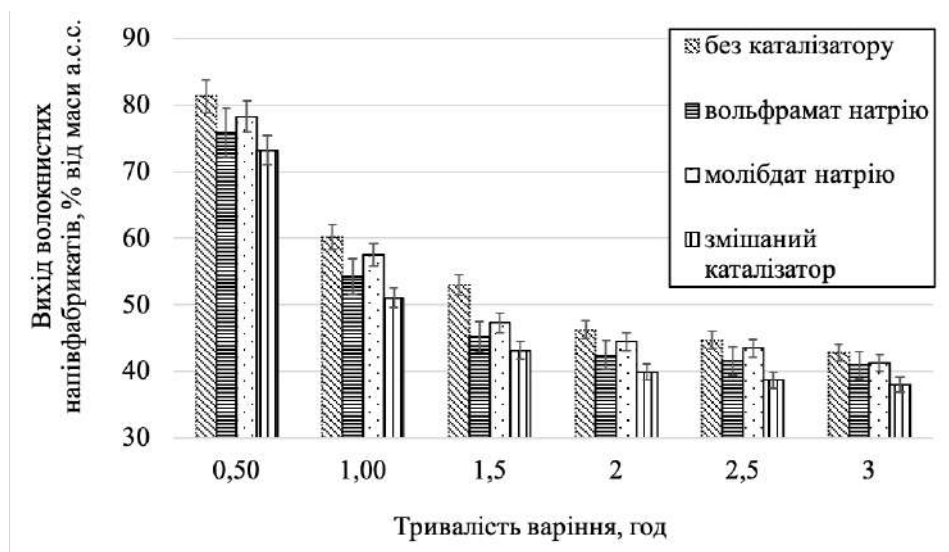


Рисунок 4.1 – Вплив тривалості варіння на вихід волокнистого напівфабрикату (концентрація надощтової кислоти 10,7 %, витрата каталізатора 1 % від маси а.с.с., температура варіння 95 °С).

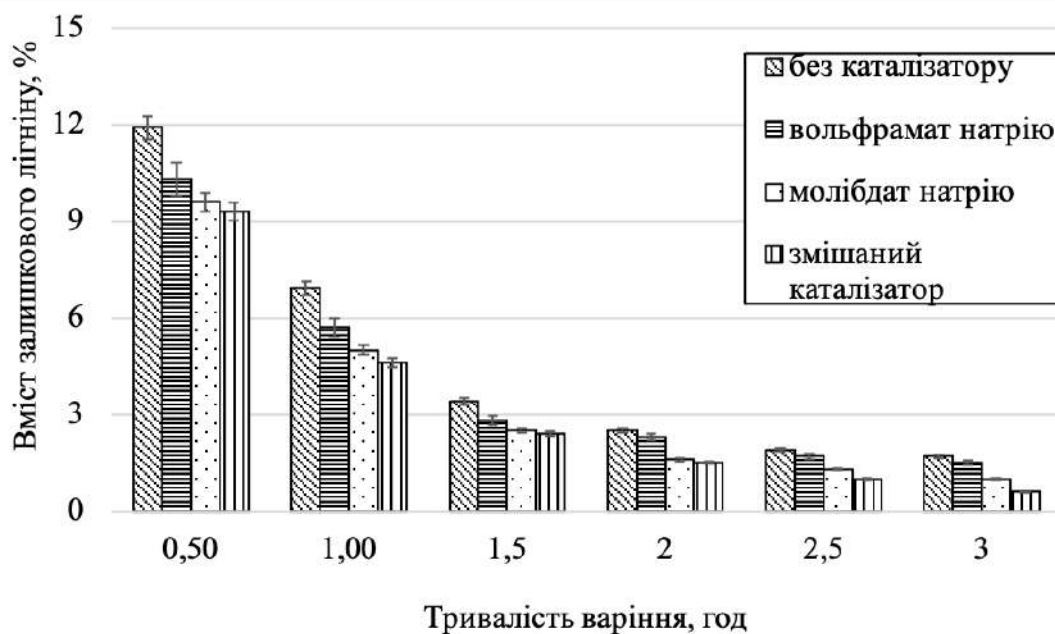


Рисунок 4.2 – Вплив тривалості варіння на вихід волокнистого целюлозного продукту та вміст в ньому лігніну (концентрація надощтової кислоти 10,7 %, витрата каталізатора 1 % від маси а.с.с., температура варіння 95 °С).

Зі зменшенням виходу чітко відбувається збільшення кількості сухих речовин у відпрацьованому розчині, що є результатом окиснення та розчинення 18,7-57,2 % маси вихідної сировини. У результаті проведення каталітичних надоцтових варінь одержано волокнисті напівфабрикати з дещо нижчими значеннями виходів та вмістом залишкового лігніну.

Як впливає з наведених даних на рис. 4.1, оптимальні виходи в усіх випадках були отримані протягом 2,0 год надоцтової обробки. Крім того, в діапазоні тривалості 0,5-3,0 год відбувається максимальне зниження вмісту залишкового лігніну. Подальше збільшення тривалості варіння не призводить до суттєвого зниження виходу кінцевого продукту та до змін у вмісті залишкових ароматичних сполук.

Використання каталізаторів має однозначний позитивний вплив на вміст залишкового лігніну у целюлозному продукті, проте фіксуються втрати у масі кінцевого продукту у порівнянні з некаталітичним варінням. Якщо в умовах некаталітичного варіння збільшення тривалості варіння з 1,5 год до 3,0 год призводить до зменшення виходу з 81,3 % до 42,8 %, то за використання каталізаторів вольфрамату та молібдату натрію – 75,8-41,0 % та 78,3-41,3 % відповідно, змішаний каталізатор дав можливість отримати волокнистий напівфабрикат з виходом, що зменшується від 73,2% до 38,0 % (рис. 4.1). Причому зменшення вмісту лігніну у целюлозному продукті каталітичного варіння з використанням вольфрамату натрію на 11,7 % більше у порівнянні з некаталітичним, з використанням молібдату натрію – на 41,2 %, з використанням змішаного каталізатора – на 64,7 %.

Загалом, представлені результати свідчать про те, що зі збільшенням тривалості варіння органічна частина сировини більшою мірою переходить до відпрацьованого розчину, що пов'язано з більшою деструкцією високо- та низькомолекулярної частини соломи ріпаку.

Однак під час зменшення концентрації надоцтової кислоти в делігніфікуючому розчині до 6,6 % спостерігається менший окисний вплив реагента на компоненти НДРС (рис 4.3 та 2.4, табл. А2), у результаті чого одержано целюлозний продукт з більшим виходом, про що свідчать результати на рис. 4.3. Відповідно вміст

залишкового лігніну в таких волокнистих напівфабрикатах дещо більший у порівнянні з варінням надоцтовою кислотою концентрацією 10,7 %.

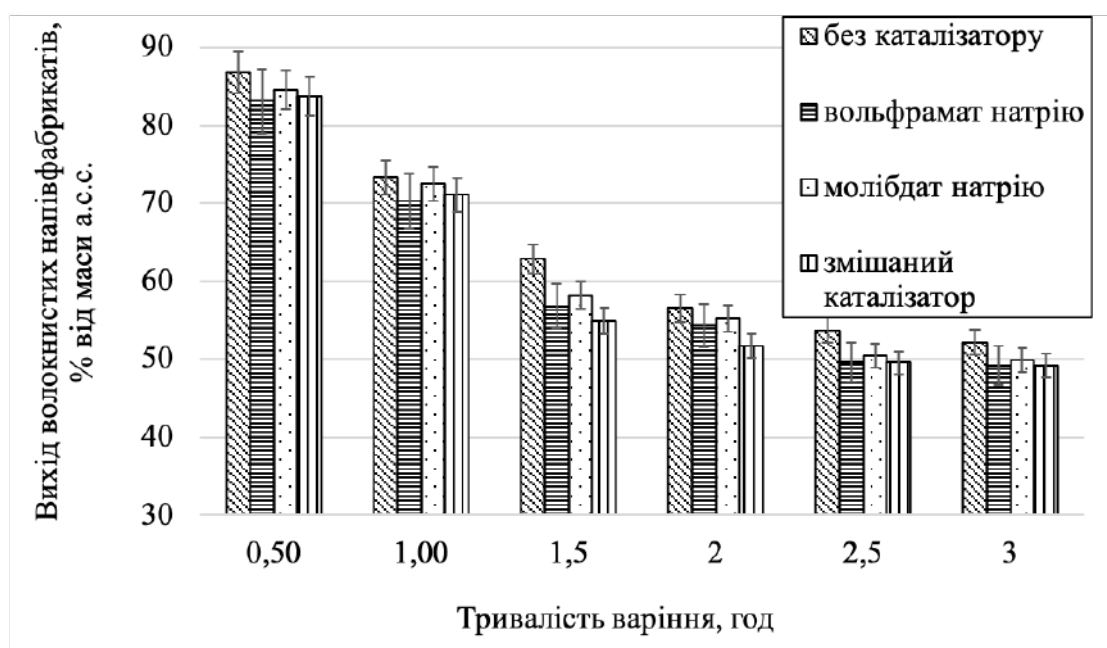


Рисунок 4.3 – Вплив тривалості варіння на вихід волокнистого напівфабрикату (концентрація надоцтової кислоти 6,6 %, витрата каталізатора 1 % від маси а.с.с., температура варіння 95 °С).

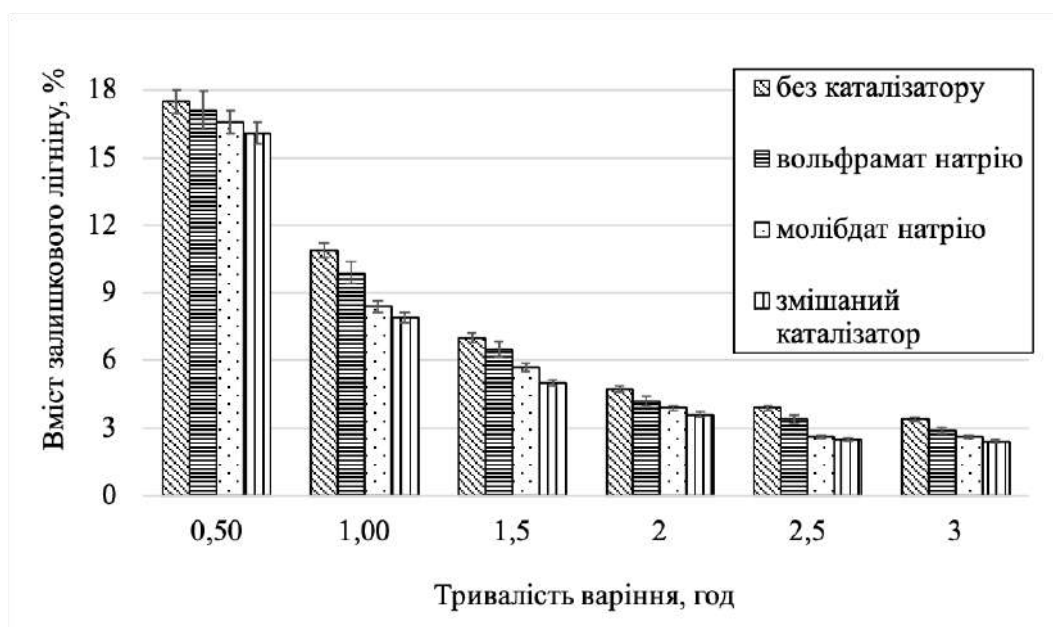


Рисунок 4.4 – Вплив тривалості варіння на вміст лігніну у волокнистому напівфабрикаті (концентрація надоцтової кислоти 6,6 %, витрата каталізатора 1 % від маси а.с.с., температура варіння 95 °С).

У результаті проведених досліджень видно, що каталізатор натрій молібденовокислий сприяє більш селективній дії делігніфікуючого розчину на лігнін, у порівнянні з вольфраматом натрію, і не поглиблює деструкцію високомолекулярних полісахаридів. Аналіз отриманих даних дозволяє стверджувати, що змішаний каталізатор сприяє кращому видаленню лігніну, але за меншого виходу волокнистого напівфабрикату.

Одержані результати свідчать про те, що у випадку використання змішаного каталізатору, має місце явище синергізму, яке виражається у взаємному збільшенні ефективності видалення у порівнянні з індивідуальною дією використаних каталізаторів. Загалом, більість одержаних волокнистих напівфабрикатів має високі значення, що знаходиться в межах 69,8 %-83,2 %, що цілком відповідає значенням для вибілених целюлоз.

Для вивчення впливу витрат надоцтової кислоти на властивості продукту делігніфікації було проведено ряд варінь з концентрацією надоцтової кислоти у варильному розчині 3,8 %, 4,5 %, 7,9 %, 9,6 % та 10,7 %. Дані, отримані під час проведення дослідів щодо виходу волокнистого напівфабрикату та вмісту в ньому лігніну, наведені на рис. 4.5 та 4.6.

Результати дослідження показують, що збільшення концентрації надоцтової кислоти у делігніфікуючому розчині значно впливає на якість волокнистого напівфабрикату та його склад. Підвищення концентрації надоцтової кислоти, як у проведенні дослідів без використання каталізаторів в процесі обробки, так і з використанням каталізаторів, закономірно призводить до зменшення виходу кінцевого продукту.

Так, за збільшення концентрації надоцтової кислоти у розчині з 3,8 % до 10,7 % за умов витрати каталізатора вольфрамату натрію 1 % від маси а.с.с. спостерігалось зменшення виходу волокнистого продукту – з 65,4 % до 42,5 %. В порівнянні з вольфраматом натрію, молібдат натрію за витрати 1 % від маси а.с.с. і за тих же умов варіння дав можливість отримати волокнистий напівфабрикат з виходом, що змінюється в межах 65,3-44,5 %.

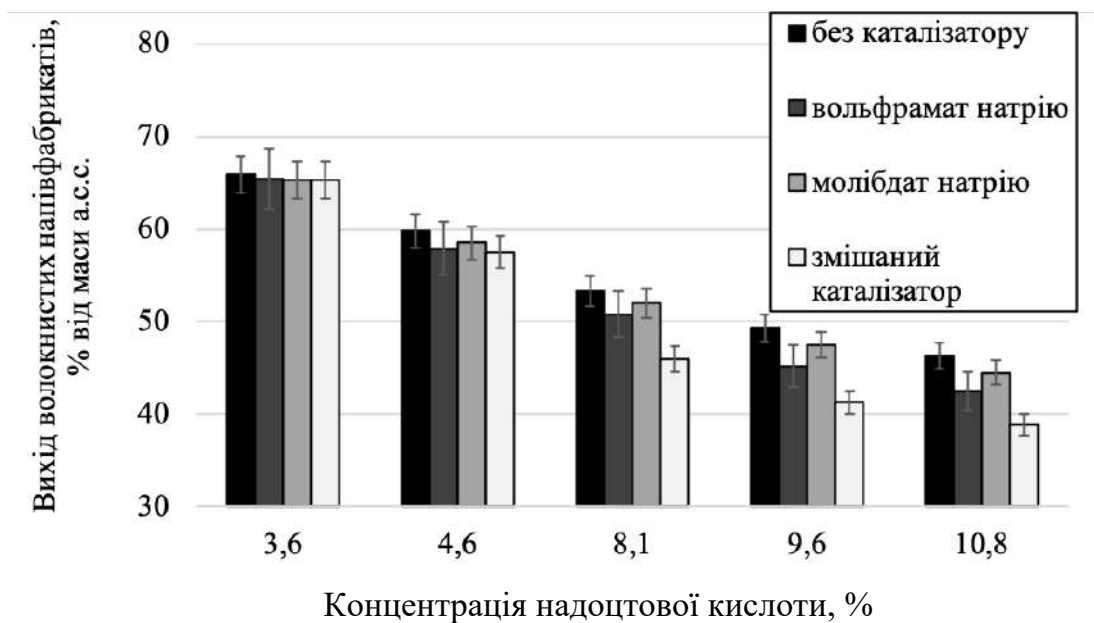


Рисунок 4.5 – Вплив концентрації надоцтової кислоти на вихід волокнистого напівфабрикату в процесі варіння соломи ріпаку за витрати каталізатора 1 % від маси а.с.с., тривалості варіння 2,0 год, температури 95 °С.

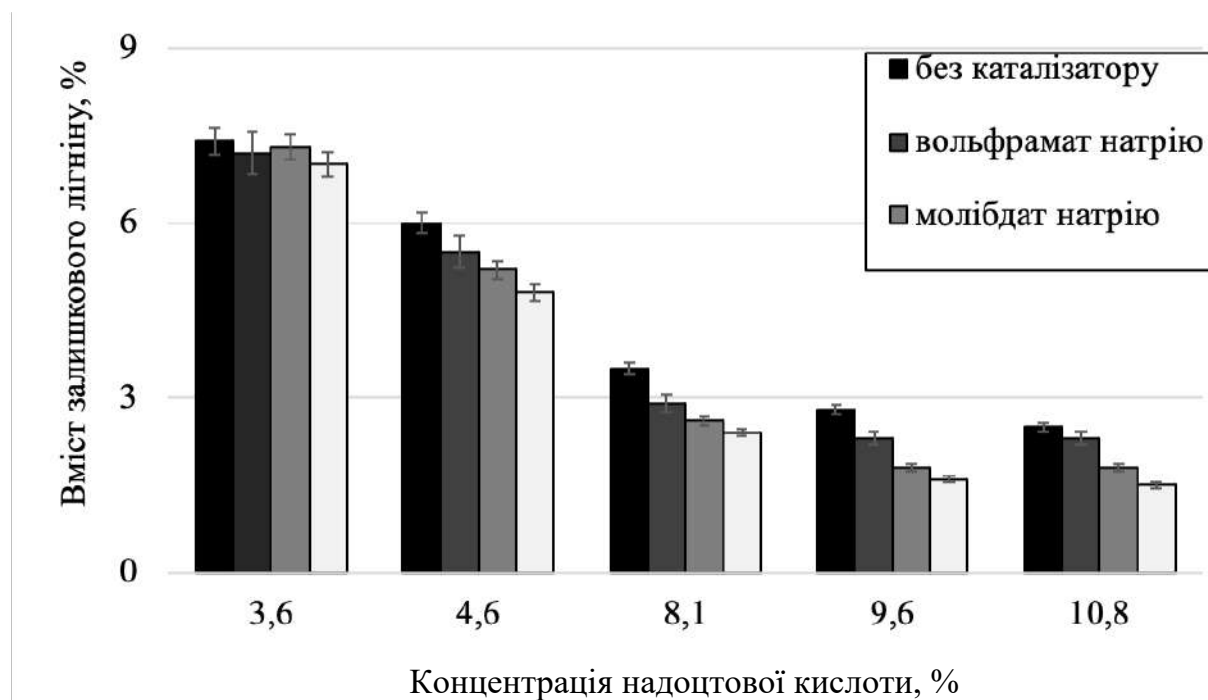


Рисунок 4.6 – Вплив концентрації надоцтової кислоти на вміст лігніну у волокнистому напівфабрикаті в процесі варіння соломи ріпаку за витрати каталізатора 1 % від маси а.с.с., тривалості варіння 2,0 год, температури 95 °С.

Використання змішаного каталізатора призвело до більшого зниження виходу волокнистого напівфабрикату з 65,3 % до 38,9 %. Проведення варіння без каталізатора у всіх випадках дозволило одержати вищі значення виходів волокнистих напівфабрикатів (56,9-46,3 %), але із вищим вмістом залишкового лігніну (7,4-2,5 %).

Збільшенні концентрації надощтової кислоти у варильному розчині закономірно знижує вміст залишкового лігніну в отриманій целюлозі, що пов'язано з більш повним окисненням та переходом до відпрацьованого розчину компонентів ароматичної природи (рис. 4.6).

Змішаний каталізатор дає волокнистий напівфабрикат з найменшим вмістом залишкового лігніну (7,0-1,5 %) у порівнянні з молібдатом натрію (7,3-1,8 %), однак за меншого виходу. За цих умов волокнистий напівфабрикат, отриманий без використання в процесі варіння каталізаторів, має вміст залишкового лігніну в межах 7,4-2,5 %. Вольфрамат натрію дає волокнистий напівфабрикат з вмістом залишкового лігніну, що змінюється зі збільшенням концентрації надощтової кислоти у варильному розчині з 7,2 % до 2,3 %. Ці значення є вищими, ніж за використання молібдату натрію, але нижчими, ніж для процесу делігніфікації без каталізаторів.

Загалом, вплив каталізатору є менш вираженим за низьких концентрацій надощтової кислоти, але є яскраво вираженим за більш високих концентрацій делігніфікуючого реагента. Представлені результати дослідження показують, що збільшення концентрації надощтової кислоти з 8,1 % до 10,8 % мало впливає на вміст залишкового лігніну в волокнистому продукті.

У результаті обробки експериментальних даних з впливу тривалості делігніфікації та концентрації надощтової кислоти на показники якості волокнистих напівфабрикатів було одержано рівняння регресії, що адекватно описують процес надощтової делігніфікації:

- некаталітична надощтова делігніфікація

$$y_1 = 131,15 - 3,6673x_1 - 40,082x_2 + 0,648x_1x_2 - 0,039x_1^2 + 6,15x_2^2, \quad (4.1)$$

$$y_2 = 30,885 - 1,366x_1 - 14,732x_2 + 0,309x_1x_2 + 0,00003x_1^2 + 2,2x_2^2, \quad (4.2)$$

- надощтова делігніфікація за використання 1 % вольфрамату натрію

$$y_1 = 136,6 - 5,4611x_1 - 40,663x_2 + 0,946x_1x_2 + 0,0106x_1^2 + 5,933x_2^2, \quad (4.3)$$

$$y_2 = 31,819 - 1,942x_1 - 14,187x_2 + 0,394x_1x_2 + 0,025x_1^2 + 1,967x_2^2, \quad (4.4)$$

- надоцтова делігніфікація за використання 1 % молібдату натрію

$$y_1 = 134,14 - 4,478x_1 - 40,737x_2 + 0,732x_1x_2 - 0,0119x_1^2 + 6,15x_2^2, \quad (4.5)$$

$$y_2 = 30,982 - 2,31x_1 - 12,586x_2 + 0,387x_1x_2 + 0,047x_1^2 + 1,65x_2^2, \quad (4.6)$$

- надоцтова делігніфікація за використання 1 % змішаного каталізатора

$$y_1 = 138,05 - 4,82x_1 - 44,06x_2 + 0,944x_1x_2 - 0,063x_1^2 + 6,767x_2^2, \quad (4.7)$$

$$y_2 = 29,805 - 2,31x_1 - 11,801x_2 + 0,345x_1x_2 + 0,053x_1^2 + 1,567x_2^2, \quad (4.8)$$

де y_1 – вихід волокнистих напівфабрикатів, %;

y_2 – вміст залишкового лігніну у волокнистих напівфабрикатах, %;

x_1 – концентрація надоцтової кислоти, %;

x_2 – тривалість делігніфікації, год.

Значення коефіцієнтів кореляції для всіх одержаних математичних моделей наближається до 1, що свідчить про те, що вони адекватно описують процес одержання целюлозних продуктів в некаталітичних та каталітичних варіннях. Загалом, представлені математичні моделі дозволяють отримати кількісну характеристику впливу параметрів (x_i) на змінні (y_i). За величиною та знаком коефіцієнту b_i можна оцінити ступінь та характер впливу цього параметру на вихідну величину y_i . В усіх випадках значення b_1 та b_2 біля x_1 та x_2 є від'ємними, що свідчить про те, що збільшення значення параметра призводить до зменшення величин y_1 та y_2 . З рівняння 4.1-4.8 видно, що числове значення коефіцієнту b_i є більшим для фактора x_2 . Це вказує, що зростання тривалості делігніфікації в межах однієї концентрації більше впливає на вихід волокнистого продукту, ніж підвищення концентрації в межах однієї температури. Аналогічний вплив фактору x_2 спостерігається і на видалення лігніну y_2 .

На рис. 4.7-4.10 представлено поверхні відгуків для результируючих показників y_i процесу надоцтової делігніфікації НДРС з одержанням целюлозних волокнистих напівфабрикатів на площину факторного простору x_i .

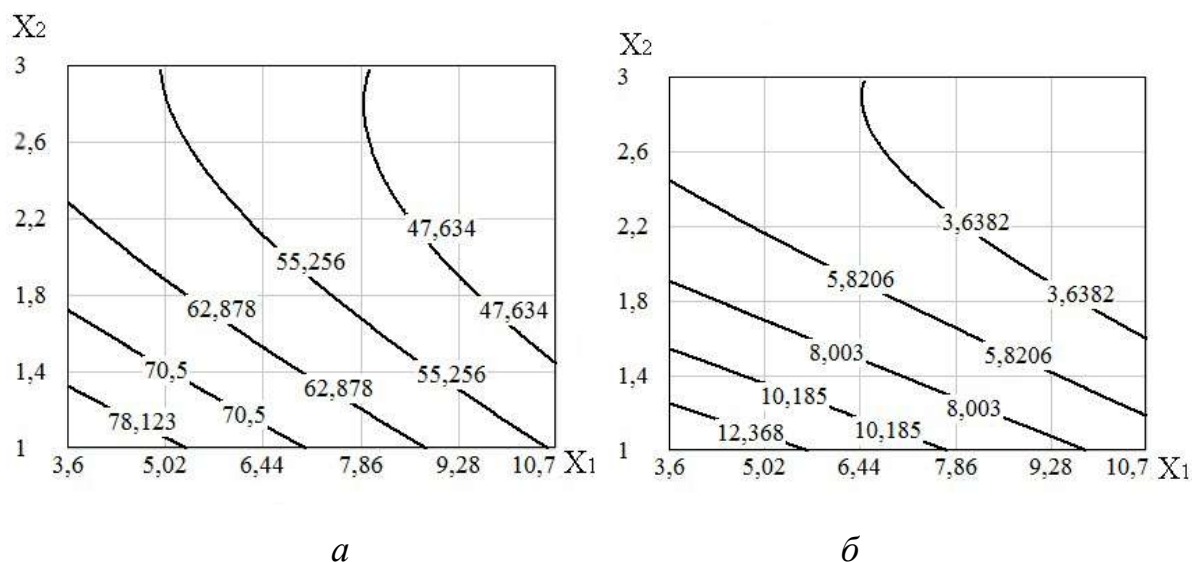


Рисунок 4.7 – Проекції кривих відгуку результируючих показників y_i процесу одержання надоцтових целюлозних волокнистих напівфабрикатів в безкаталітичному варінні на площину факторного простору x_1 (концентрація надоцтової кислоти у варильному розчині) та x_2 (тривалість варіння): виходу целюлози (*a*) та вмісту в ній залишкового лігніну (*б*).

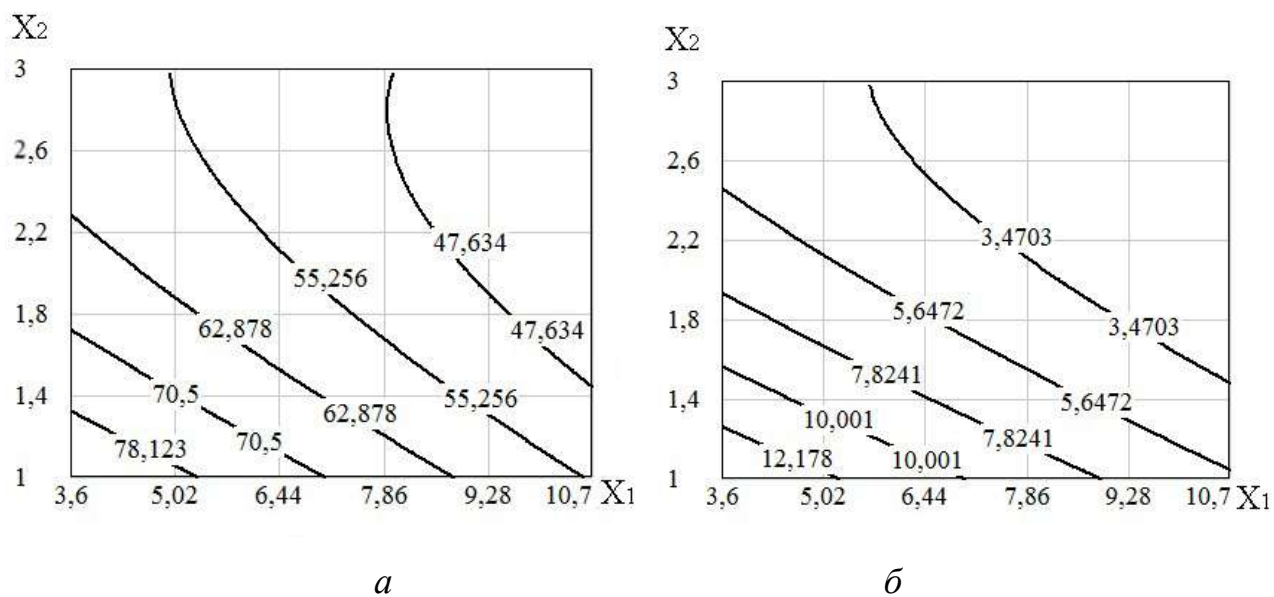


Рисунок 4.8 – Проекції кривих відгуку результируючих показників y_i процесу одержання надоцтових целюлозних волокнистих напівфабрикатів у варінні з вольфраматом натрію на площину факторного простору x_1 (концентрація надоцтової кислоти у варильному розчині) та x_2 (тривалість варіння): виходу целюлози (*a*) та вмісту в ній залишкового лігніну (*б*).

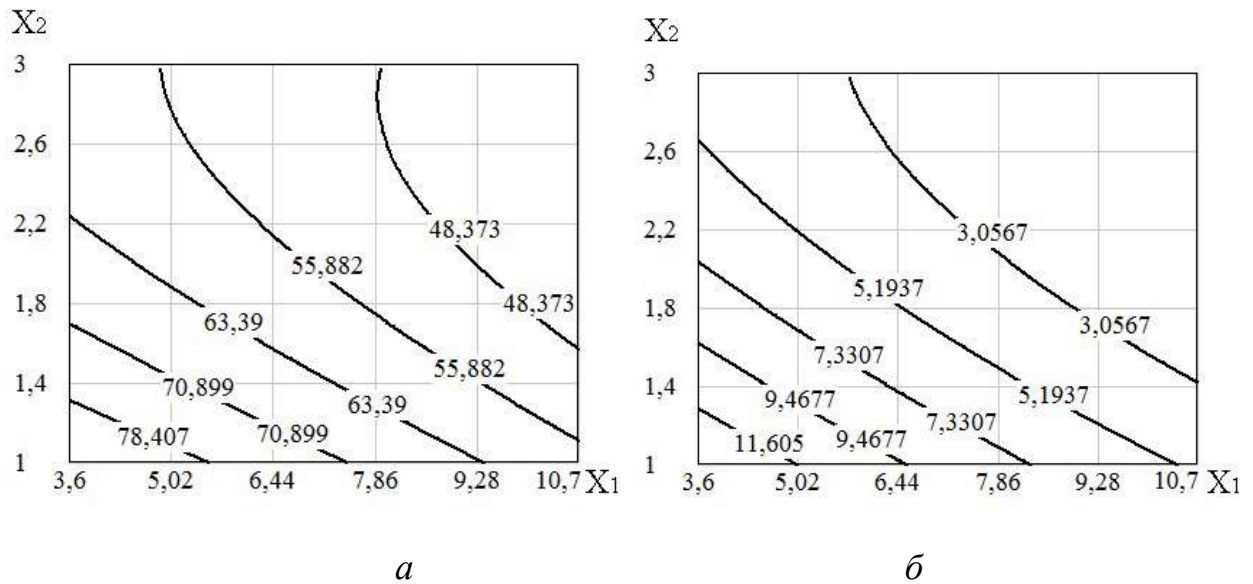


Рисунок 4.9 – Проекції кривих відгуку результуючих показників y_i процесу одержання надоцтових целюлозних волокнистих напівфабрикатів у варінні з молібдатом натрію на площину факторного простору x_1 (концентрація надоцтової кислоти у варильному розчині) та x_2 (тривалість варіння): виходу целюлози (а) та вмісту в ній залишкового лігніну (б).

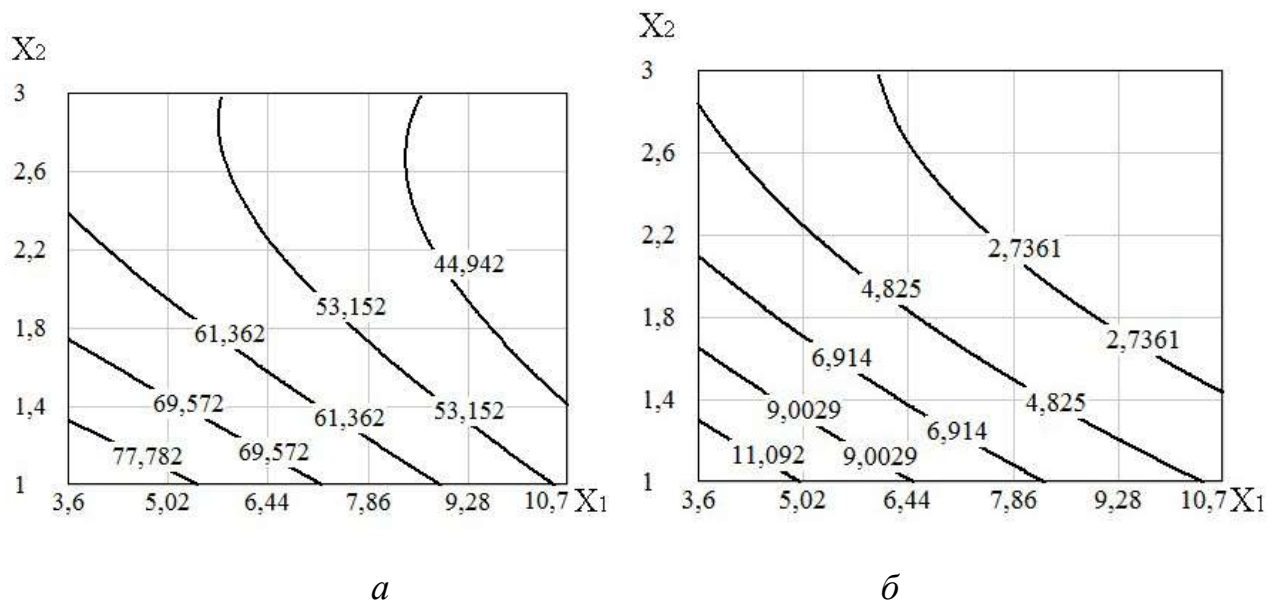


Рисунок 4.10 – Проекції кривих відгуку результуючих показників y_i процесу одержання надоцтових целюлозних волокнистих напівфабрикатів у варінні зі змішаним каталізатором на площину факторного простору x_1 (концентрація надоцтової кислоти у варильному розчині) та x_2 (тривалість варіння): виходу целюлози (а) та вмісту в ній залишкового лігніну (б).

Представлені результати показують, що зміна значень обох параметрів делігніфікації має вплив на якість кінцевих продуктів, зокрема збільшення концентрації надощтової кислоти у варильному розчині та тривалості обробки сприяє видаленню ароматичної складової рослинної сировини та закономірному зменшенню виходу целюлозного продукту. Видно, що показники y_1 та y_2 не мають чітко виражених оптимумів. Тобто одному і тому ж значенню показника y_i може відповідати декілька комбінацій параметрів x_i .

Для знаходження оптимальних параметрів надощтових варінь було використано узагальнену функцію бажаності. Шкалу бажаності по кожному з показників y_i наведено у табл. 4.3. В даному випадку важливим є забезпечення прийняттого виходу за найменшого виходу лігніну. Тобто Показником бажаності є більший вихід продукту від маси вихідної сировини та мінімальний вміст залишкового лігніну в одержаному продукті, що є результатом перебігу ефективно делігніфікації.

Таблиця 4.3 – Шкала бажаності для показників волокнистих напівфабрикатів надощтового варіння

| Показник y_i | Шкала бажаності | |
|--------------------------------------|-----------------|-------------|
| | Дуже добре | Дуже погано |
| 1 | 2 | 3 |
| Некаталітичне варіння | | |
| Вихід волокнистого напівфабриката, % | 86,3 | 42,8 |
| Вміст залишкового лігніну, % | 1,7 | 14,6 |
| Варіння з вольфрамом натрію | | |
| Вихід волокнистого напівфабриката, % | 86,0 | 41,0 |
| Вміст залишкового лігніну, % | 1,5 | 14,5 |
| Варіння з молібдатом натрію | | |
| Вихід волокнистого напівфабриката, % | 86,2 | 41,3 |

Продовження табл. 4.3.

| 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------------|------|------|
| Вміст залишкового лігніну, % | 1,0 | 14,0 |
| Варіння зі змішаним каталізатором | | |
| Вихід волокнистого напівфабриката, % | 85,8 | 38,9 |
| Вміст залишкового лігніну, % | 13,5 | 0,6 |

З метою зменшення об'єму та масиву експериментального навантаження для дослідження впливу витрат каталізатора за тривалості модифікування на властивості волокнистих напівфабрикатів був реалізований план повного факторного експерименту типу 2^2 [387]. Надоцтову делігніфікацію в лабораторних умовах проводили за температури 95 °С. Гідромодуль складав 7:1. Концентрація надоцтової кислоти 8,8 %.

Таблиця 4.4 – Результати оптимізації параметрів надоцтових варінь

| Каталізатор варінь | Точка оптимуму | | Значення в точці оптимуму | | Значення функції бажаності D |
|-----------------------|----------------|----------------|------------------------------|----------------|---------------------------------|
| | x ₁ | x ₂ | y ₁ | y ₂ | |
| – | 10,5 | 2,0 | 46,4 | 2,5 | 0,8836 |
| Na_2WO_4 | 8,3 | 2,0 | 46,7 | 2,3 | 0,8821 |
| Na_2MoO_4 | 8,5 | 2,0 | 46,7 | 1,9 | 0,8921 |
| Змішаний | 8,0 | 2,0 | 46,9 | 1,6 | 0,8886 |

Як фактори, що впливають на якісні показники волокнистих напівфабрикатів були обрані наступні змінні (x_i): x_1 – витрата каталізатору, % від маси а.с.с.; x_2 – тривалість варіння, год. Дані для реалізації повного факторного експерименту типу 2^2 наведено у табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Рівні та інтервали варіювання і кодування факторів x_i

| Фактори (x_i) | Рівні варіювання факторів | | | Інтервал варіювання (Δx_i) |
|---|---------------------------|------|-----|--------------------------------------|
| | (+1) | (-1) | (0) | |
| x_1 – витрата каталізатору, % від маси а.с.с. | 3 | 1 | 2 | 1 |
| x_2 – тривалість варіння, год | 3 | 1 | 2 | 1 |

Матриця планування та результати експериментальних досліджень для двох параметрів процесу представлені в табл. 4.6. Значення y_i представлено як усереднене значення трьох дослідів. Відносна похибка для всіх випадків складає менше 10 %.

Таблиця 4.6 – Матриця планування для двох факторів

| № дослідів | Параметри | | Показники за використання каталізаторів | | | | | |
|------------|-----------|-------|---|-------|-----------------|-------|----------------------|-------|
| | x_1 | x_2 | Вольфрамат натрію | | Молібдат натрію | | Змішаний каталізатор | |
| | | | y_1 | y_2 | y_1 | y_2 | y_1 | y_2 |
| 1 | 1 | 1 | 56,6 | 6,7 | 85,0 | 12,5 | 75,3 | 9,1 |
| 2 | 1 | 0 | 50,2 | 5,0 | 65,1 | 8,7 | 69,1 | 10,2 |
| 3 | 1 | -1 | 61,7 | 7,7 | 63,6 | 10,7 | 87,2 | 16,3 |
| 4 | -1 | 1 | 49,2 | 2,9 | 49,9 | 2,6 | 45,2 | 1,9 |
| 5 | -1 | 0 | 50,8 | 4,2 | 52,0 | 2,6 | 46,0 | 2,4 |
| 6 | -1 | -1 | 70,3 | 9,9 | 72,5 | 8,4 | 71,1 | 7,9 |
| 7 | 0 | 0 | 50,2 | 3,1 | 65,0 | 4,7 | 50,0 | 2,5 |

У результаті обробки експериментальних даних з впливу витрат каталізаторів та тривалості делігніфікації на вихід целюлозних волокнистих напівфабрикатів та вміст в них залишкового лігніну було одержано рівняння регресії, що адекватно описують процес надоцтової делігніфікації:

- надоцтова делігніфікація за використання вольфрамату натрію

$$y_1 = 114,2 - 5,7511x_1 - 50,35x_2 + 4x_1x_2 - 0,75x_1^2 + 8,95x_2^2, \quad (4.9)$$

$$y_2 = 29,6 - 5,95x_1 - 20,1x_2 + 2,6x_1x_2 + 0,25x_1^2 + 3,5x_2^2, \quad (4.10)$$

- надоцтова делігніфікація за використання молібдату натрію

$$y_1 = 127,4 - 19,5x_1 - 59,1x_2 + 11x_1x_2 + 3,5x_1^2 + 9,2x_2^2, \quad (4.11)$$

$$y_2 = 22,9 - 3,5x_1 - 16,46x_2 + 1,9x_1x_2 + 0,6x_1^2 + 2,9x_2^2, \quad (4.12)$$

- надоцтова делігніфікація за використання змішаного каталізатора

$$y_1 = 124,5 - 4,5x_1 - 65,05x_2 + 3,5x_1x_2 + 0,5x_1^2 + 12,15x_2^2, \quad (4.13)$$

$$y_2 = 19,1 - 1,4x_1 - 12,7x_2 + 0,3x_1x_2 + 0,7x_1^2 + 2,5x_2^2, \quad (4.14)$$

де y_1 – вихід волокнистих напівфабрикатів, %;

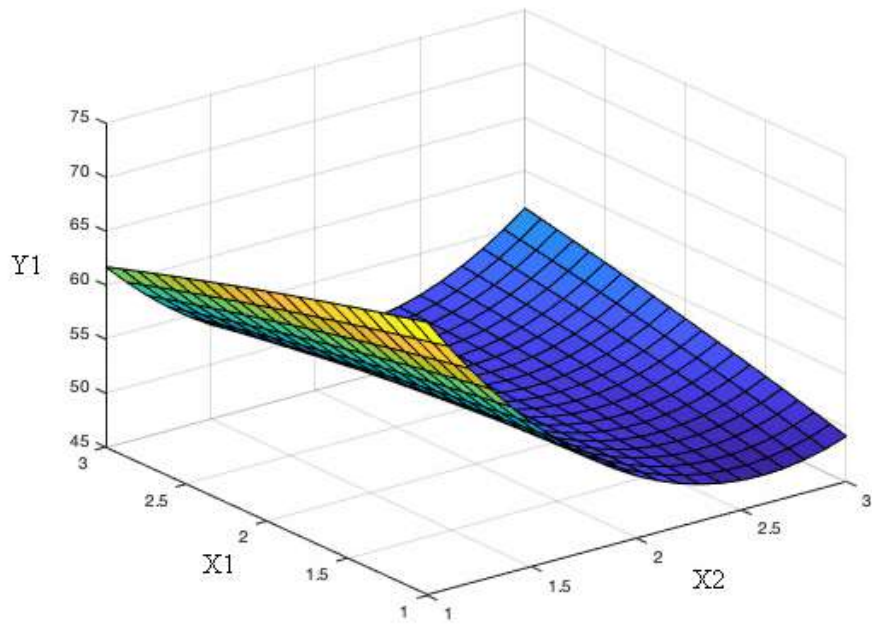
y_2 – вміст залишкового лігніну у волокнистих напівфабрикатах, %;

x_1 – витрата каталізатору, % від маси а.с.с.;

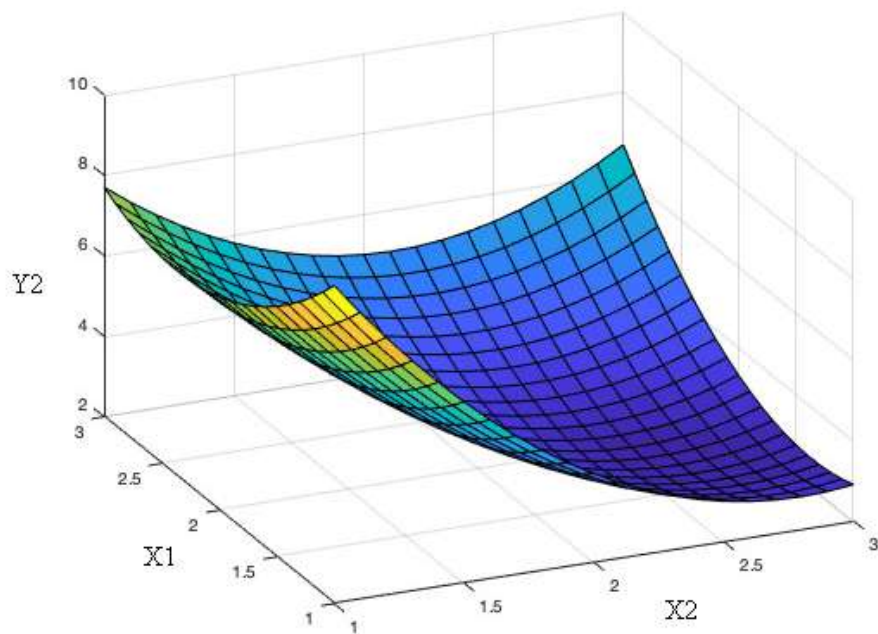
x_2 – тривалість варіння, год.

На рис. 4.11-4.14 представлено 3D-поверхні прогнозування властивостей целюлозних волокнистих напівфабрикатів на основі одержаних математичних моделей 4.11-4.14. Дані свідчать про те, що максимальної ефективності делігніфікації можна досягти за умов витрат каталізаторів 1 % від маси а.с.с. В усіх випадках збільшення витрат каталізаторів з 1 % до 3 % від маси а.с.с. призводить до підвищення виходу волокнистих напівфабрикатів та до збільшення вмісту лігніну в кінцевих продуктах. Менше цей вплив виражений за використання вольфрамату натрію і більш яскраво за використання молібдату натрію. Це можна пояснити зворотнім осадженням лігніну на целюлозних волокнах.

Під час збільшення витрат змішаного каталізатора спостерігається незначне збільшення виходу волокнистого напівфабрикату в дослідженому діапазоні тривалостей делігніфікації. Характерним є те, що за витрати каталізаторів 1 % від маси а.с.с. за умов збільшення тривалості з 1 до 3 годин відбувається зменшення виходу волокнистих напівфабрикатів, в тому числі, і за рахунок зменшення вмісту залишкового лігніну.



a



б

Рисунок 4.11 – 3D-поверхні прогнозування властивостей целюлозних волокнистих напівфабрикатів варіння з вольфрамом натрію: виходу целюлозних продуктів (*a*) та залишкового вмісту лігніну (*б*).

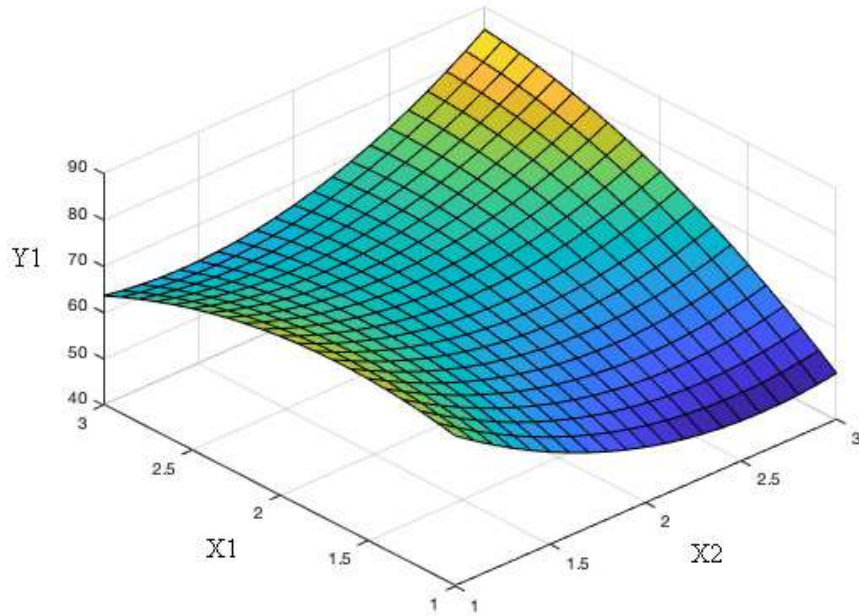
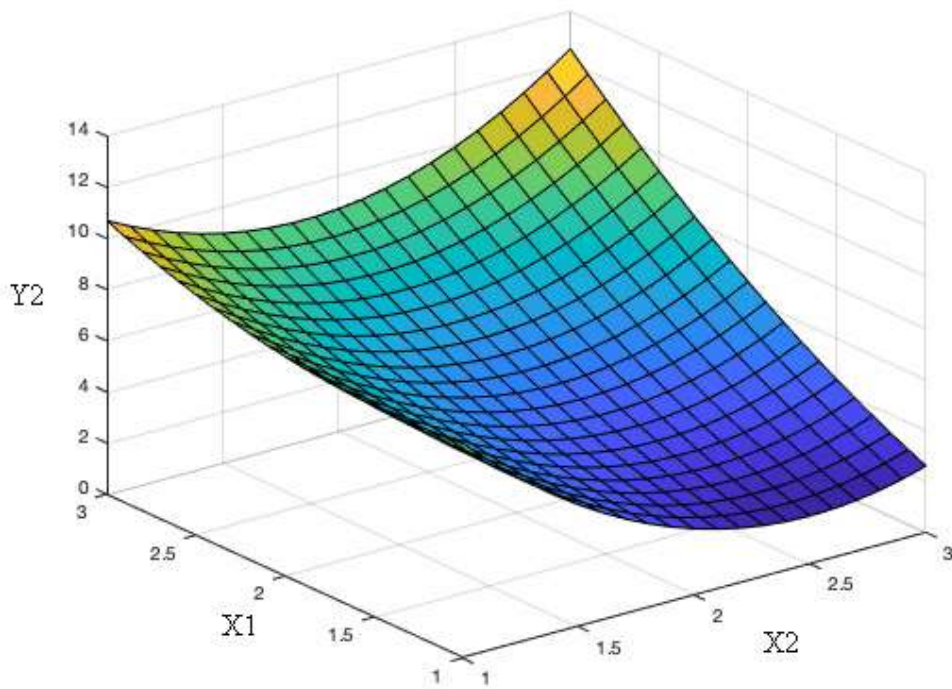
*a**б*

Рисунок 4.12 – 3D-поверхні прогнозування властивостей целюлозних волокнистих напівфабрикатів варіння з молібдатом натрію: виходу целюлозних продуктів (*a*) та залишкового вмісту лігніну (*б*).

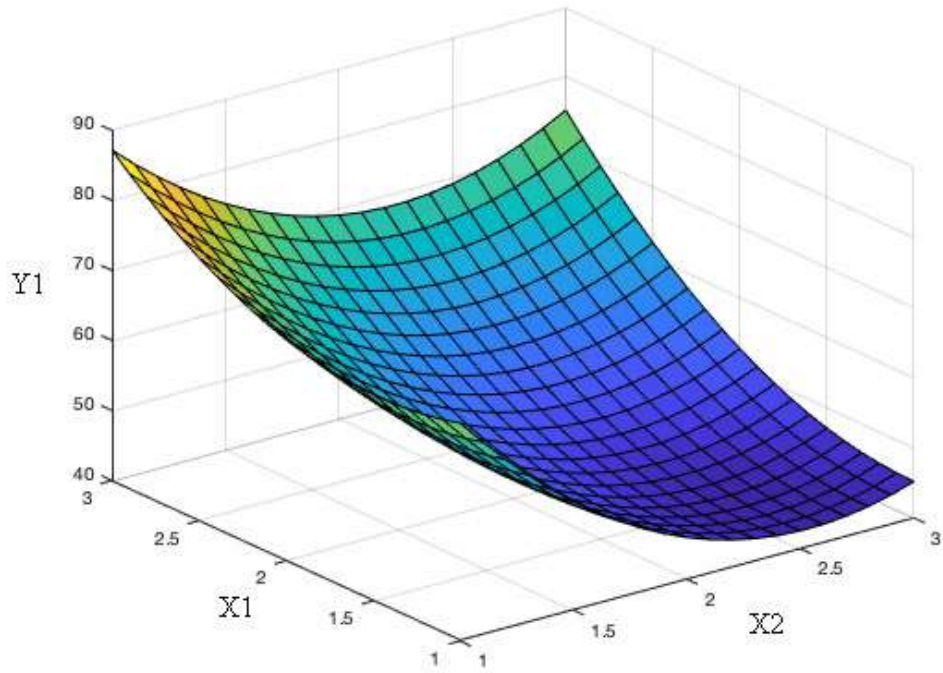
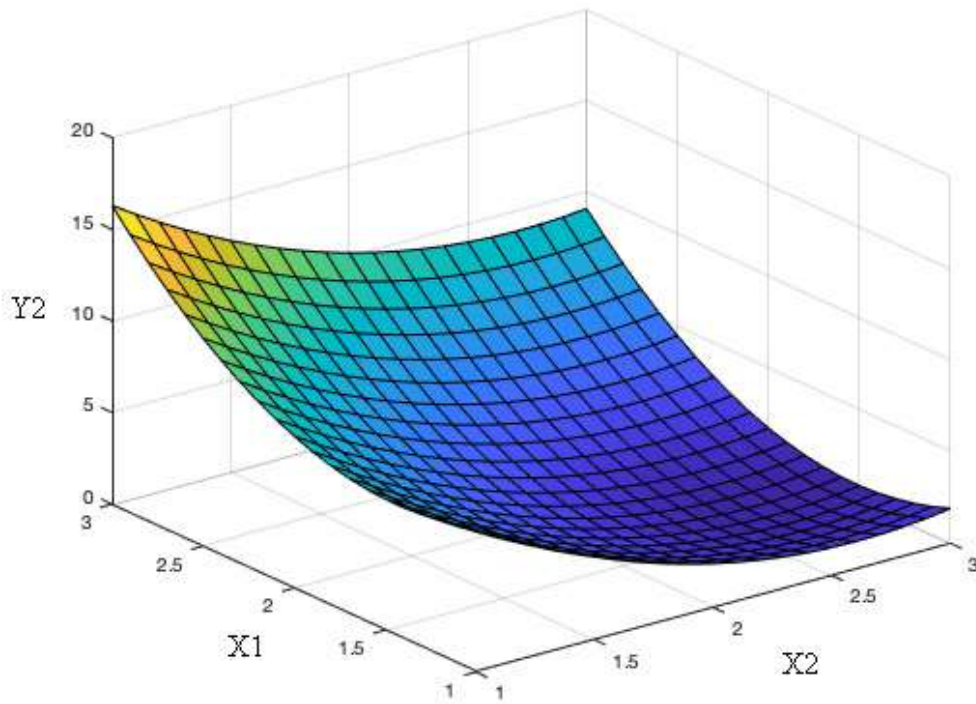
*a**б*

Рисунок 4.13 – 3D-поверхні прогнозування властивостей целюлозних волокнистих напівфабрикатів варіння зі змішаним каталізатором: виходу целюлозних продуктів (*a*) та залишкового вмісту лігніну (*б*).

Проте, збільшення витрат неорганічних сполук призводить до каталітичного руйнування делігніфікуючих компонентів варильного розчину, в результаті чого процеси окиснення та розчинення лігніну пригнічуються, домінуючими є реакції конденсації фенілпропанових структурних одиниць лігніну.

За використання каталізатора молібдату натрію з витратою 1-3 % спостерігається зміна кольору одержаного целюлозного волокнистого напівфабрикату від білого до коричневого. Колір щолоків також був синьо-зеленим, коричневим та темно-коричневим. Така зміна забарвлення пов'язана з можливим утворенням пероксикомплексів на основі молібдену: Na_2MoO_6 (жовтий пермолібдат), Na_2MoO_8 (червоний пермолібдат), Na_2MoO_5 . Збільшення виходу продукту пов'язане з частковим осадженням на волокні зі щолоків продуктів делігніфікації – конденсованого лігніну [173]. Аналіз представлених даних дозволяє зробити висновок про те, що за витрат каталізаторів у кількості 1 % від маси а.с.с. можна одержати якісний целюлозний продукт з оптимальним виходом та вмістом залишкового лігніну.

Результати дослідження здатності волокнистих суспензій одержаних матеріалів зневоднюватися під час фільтрування показали, що тривалість процесу залежить від об'єму суспензії та типу волокна, що використовувалося, і обумовлена здатністю волокна віддавати воду. Дані щодо впливу виду первинного целюлозного волокна та об'єму суспензії на тривалість фільтрування через паперовий фільтр представлено в табл. 4.7. Наведені результати експериментальних досліджень показують, що одержані первинні целюлозні волокна з НДРС досить швидко зневоднюються під час фільтрування невеликих об'ємів волокнистої суспензії, проте наступне збільшення її кількості в процесі фільтрування супроводжується сповільненням процесу. Крім того, одержані дані свідчать, що первинне волокно, одержане з використанням змішаного каталізатору, зневоднюється дещо гірше, ніж інші досліджені зразки. Відповідно, можна зробити висновок, що волокнисто-неорганічні осади водоочищення на їхній основі, будуть більш гідрофільними.

Таблиця 4.7 – Умови одержання первинного волокна та їх здатність до зневоднення під час фільтрування

| Вид каталізатора | Вихід целюлози, % | Вміст лігніну у волокнистому напівфабрикаті, % | Об'єм суспензії, мл | Тривалість процесу фільтрування, хв |
|--------------------------|-------------------|--|---------------------|-------------------------------------|
| – | 53,0 | 3,1 | 100 | 3,8 |
| | | | 300 | 11,7 |
| | | | 500 | 20,5 |
| Na_2WO_4 | 50,3 | 2,5 | 100 | 3,6 |
| | | | 300 | 11,0 |
| | | | 500 | 18,7 |
| Na_2MoO_4 | 51,7 | 2,2 | 100 | 3,2 |
| | | | 300 | 10,9 |
| | | | 500 | 18,9 |
| Змішаний | 46,0 | 2,0 | 100 | 3,6 |
| | | | 300 | 11,2 |
| | | | 500 | 18,0 |
| Макулатура марки МС-5В-2 | - | - | 100 | 4,5 |
| | | | 300 | 14,1 |
| | | | 500 | 22,3 |

Для фільтрування за тих самих умов макулатурної суспензії необхідно в середньому на 25 % більше часу, ніж у випадку суспензій первинної целюлози з НДРС.

4.3 Вплив первинного волокна з недеревної рослинної сировини на забрудненість підсіткових вод та ефективність їхнього локального очищення

Для встановлення раціональних умов організації локального водоочищення у виробництві паперу та картону з первинного волокна з НДРС було одержано декілька серій підсіткових вод від виробництва картонно-паперової продукції різного

композиційного складу. Якість підсіткових вод вивчали в процесах формування писального паперу масою 80 г/м^2 та картону для плоских шарів гофрованого картону з масою 175 г/м^2 . Як зміцнюючу добавку у виготовленні писального паперу використовували каніфольний клей для забезпечення ступеня проклеювання не менше $1,25 \text{ мм}$, а зольність зразків писального паперу на рівні не менше 6% забезпечували шляхом використання суспензії каоліну. Під час виготовлення писального паперу та картону використовували целюлозу сульфатну хвойну вибілену та макулатуру марки МС-5В-2. Результати дослідження каламутності підсіткових вод від виробництва писального паперу та картону з використанням в їхній композиції різного вмісту целюлози з НДРС представлено на рис. 4.14.

Мінімальним вмістом завислих речовин на рівні 75 мг/дм^3 характеризуються підсіткові води від виробництва писального паперу з сульфатної вибіленої целюлози. Додавання до композиції целюлози з НДРС призводить до підвищення каламутності підсіткових вод, що, очевидно, пов'язано з особливостями волокон, а саме їхніми розмірами, оскільки целюлозні волокна НДРС є дещо коротші, ніж хвойні волокна.

Збільшення вмісту недеревних волокон з 25% до 75% призводить до збільшення каламутності підсіткових вод майже вдвічі. У результаті виготовлення писального паперу суто з недеревної целюлози, одержано підсіткові води з вмістом завислих речовин 183 мг/дм^3 .

Позитивний вплив на якість підсіткових вод має використання целюлози з НДРС в композиції картону разом з макулатурою. В той час, як вміст завислих речовин в підсіткових водах від виробництва картону виключно з макулатури складає 652 мг/дм^3 , використання 100% целюлози з НДРС в композиції картону дозволяє зменшити каламутність підсіткових вод більше ніж у двічі. Очевидним є той факт, що в результаті промислового виготовлення картону тарного, який містить волокно НДРС, кількість та склад підсіткових вод буде дещо іншим, з огляду на складність технологічного процесу.

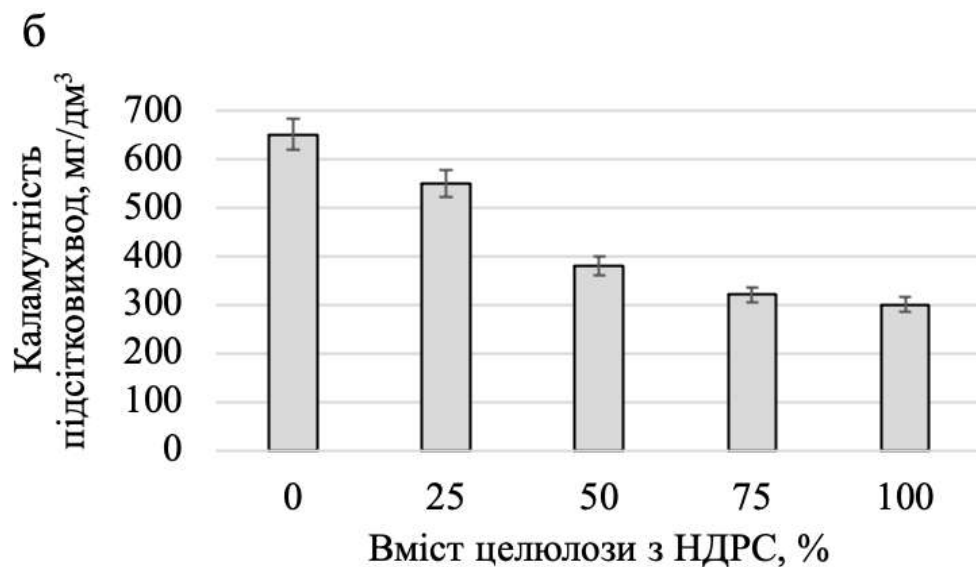
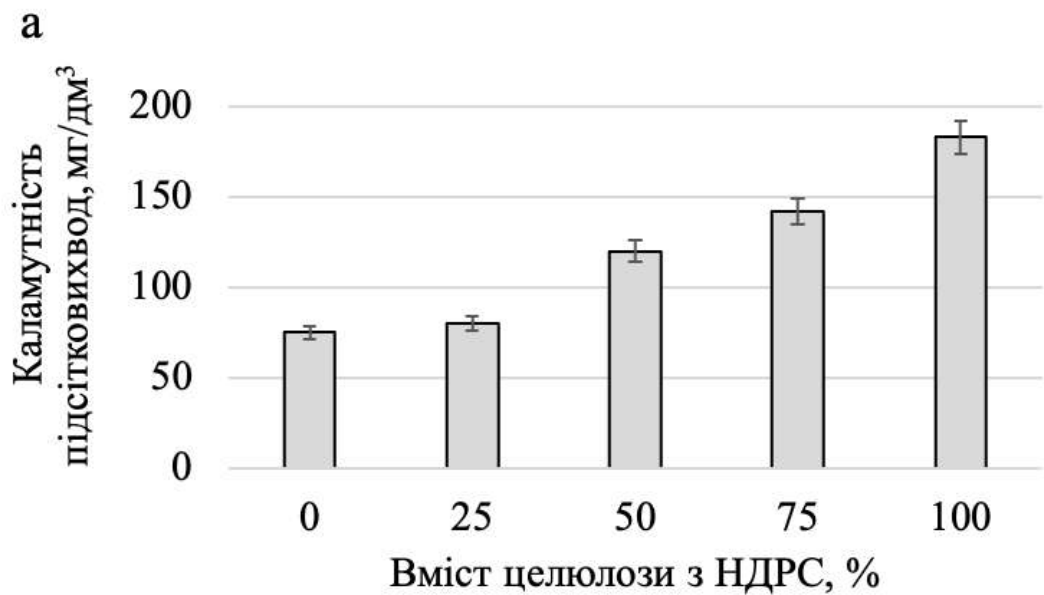


Рисунок 4.14 – Вплив витрат целюлози з НДРС на каламутність підсіткових вод у виробництві паперу писального у композиції з деревною целюлозою (а) та картону тарного макулатурного у композиції з макулатурою (б).

Збільшення вмісту первинної целюлози в композиції з макулатурою має однозначно позитивний вплив на зменшення каламутності підсіткових вод та на ефективність їхнього подальшого освітлення. Проте не менш важливим питанням є встановлення закономірності впливу витрат первинної целюлози на ефективність фільтрування паперової суспензії та одержання полотна з нормованими фізико-механічними показниками. Максимальне зниження навантаження на локальні очисні споруди за рахунок ефективного з'ясування дрібного волокна композиції паперу та

картону дозволить також скоротити об'єми утворення волокнисто-неорганічних осадів водоочищення. Переваги використання волокнистих напівфабрикатів з НДРС у виробництві паперу полягають не лише у вирішенні питання ефективного очищення підсіткових вод, а й у підвищенні якості готової продукції [379].

Результати фізико-механічних випробувань зразків писального паперу наведені в таблиці 4.8. Дослідження показали, що поверхня паперу, виготовленого з надоцтової целюлози, має високу гладкість, рівномірний просвіт та в порівнянні з папером, виготовленим з вибіленої сульфатної хвойної целюлози, є більш еластичною та дзвінкою. Збільшення вмісту надоцтової целюлози з соломи ріпаку в композиції писального паперу призводить до поступового зменшення значення всіх фізико-механічних показників паперу. Під час додавання до композиції писального паперу надоцтової целюлози з соломи ріпаку спостерігається зменшення значення розривної довжини паперу, що є закономірним, враховуючи морфологічну будову соломи ріпаку.

Целюлоза з ріпаку дає папір з хорошим просвітом та хорошими властивостями поверхні. Ця целюлоза як добавка до деревної целюлози цілком придатна для отримання писального паперу. За результатами можна стверджувати про те, що надоцтова целюлоза, в процесі варіння якої був використаний як каталізатор вольфрамат натрію, дає писальний папір з кращими значеннями фізико-механічних випробувань в порівнянні з молібдатом натрію та змішаним каталізатором.

Важливим фактором організації такого виробництва є те, що додаткові хімічні речовини, які використовувалися в композиції паперу, ефективно адсорбувалися на целюлозному волокні і не переходили у підсіткові води.

Із всіх існуючих видів пакувальних матеріалів картон залишається найбільш популярним та поширеним. Картон використовуються для пакування широкого спектру продуктів, а також для виготовлення промислової упаковки та транспортної тари. Сировиною для виготовлення картону є, головним чином, термомеханічна деревна маса, напівцелюлоза, невибілена целюлоза, макулатура. Використовуються також синтетичні та мінеральні волокна.

Таблиця 4.8 – Результати випробувань зразків писального паперу (маса – 80 ± 3 г/м², зольність – 6%, ступінь проклеювання – 1,5 мм)

| Каталізатор варіанта | Вміст целюлози з НДРС у зразках паперу, % | Вміст сульфатної хвойної целюлози у зразках паперу, % | Розривна довжина, м | Міцність на злом під час багаторазових перегинів, кпп | Опір роздиранню, мН | Білість без оптичного вибілювача, % | Білість з оптичним вибілювачем, % |
|---------------------------------------|---|--|---------------------|---|------------------------|---|--------------------------------------|
| - | 100 | – | 2200 | 28 | 6 | 69,7 | 76,7 |
| | 75 | 25 | 2500 | 32 | 76 | 69,9 | 77,1 |
| | 50 | 50 | 2700 | 36 | 80 | 70 | 78,3 |
| | 25 | 75 | 3300 | 41 | 92 | 73,3 | 78,7 |
| Na_2WO_4 | 100 | – | 3900 | 47 | 96 | 69,9 | 70,2 |
| | 75 | 25 | 4100 | 49 | 96 | 71,3 | 71,6 |
| | 50 | 50 | 4200 | 51 | 100 | 72,8 | 73,0 |
| | 25 | 75 | 4300 | 53 | 104 | 73,4 | 73,6 |
| Na_2MoO_4 | 100 | – | 3500 | 39 | 60 | 68,7 | 74,0 |
| | 75 | 25 | 3600 | 41 | 72 | 69,9 | 74,4 |
| | 50 | 50 | 3700 | 45 | 76 | 73,1 | 75,9 |
| | 25 | 75 | 3800 | 48 | 88 | 73,5 | 78,5 |
| Змішаний каталізатор | 100 | – | 2500 | 31 | 52 | 68,4 | 70,6 |
| | 75 | 25 | 2800 | 34 | 64 | 68,8 | 72,4 |
| | 50 | 50 | 3100 | 38 | 72 | 70,8 | 75,6 |
| | 25 | 75 | 3500 | 42 | 80 | 73,3 | 78,7 |
| Сульфатна хвойна вибілена целюлоза | | 100 | 4300 | 51 | 112 | 79,5 | 82,2 |

Вплив витрат целюлози з НДРС на фізико-механічні показники картону тарного представлені на рисунку 4.15. Як недеревну целюлозу використовували продукт

делігніфікації соломи ріпаку, одержаний без використання каталізатору за визначених оптимальних параметрів. Одержані дані з визначення показників міцності порівнювали з картоном тарним макулатурним. Слід зазначити, що за значеннями показників вологості та поверхневої вбирності води під час однобічного змочування (Кобб₆₀) поверхневого шару та для нижнього шару в усіх серіях зразків вийшли на норми ТУ У, відповідно до яких зазначені показники нормуються не менше 6,2 %, 20-45 г/м² та не менше 70 г/м², відповідно.

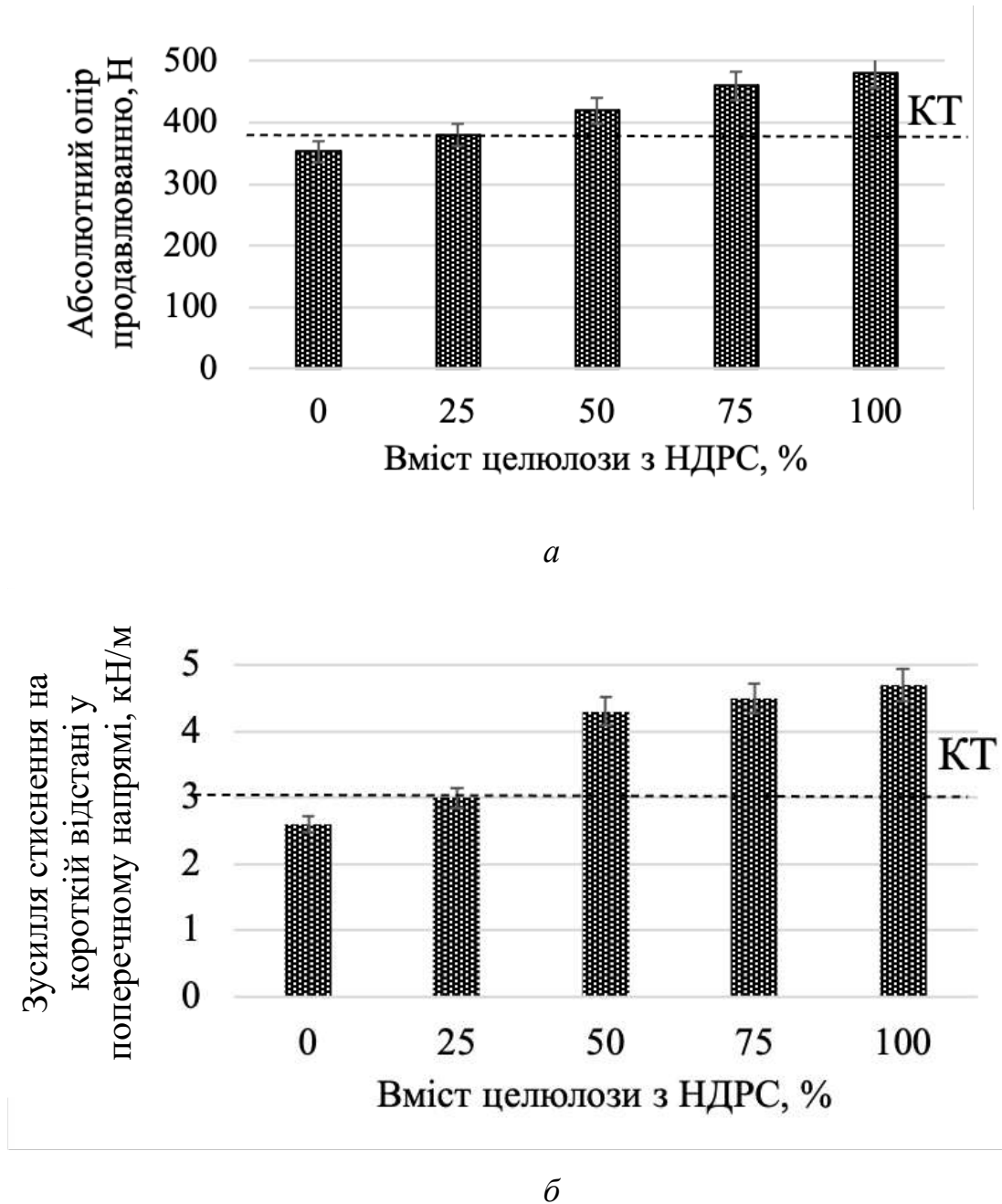


Рисунок 4.15 – Вплив витрат целюлози з НДРС на фізико-механічні показники картону тарного: *а* – абсолютний опір продавлуванню, *б* – зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі.

Абсолютний опір продавлюванню у випадку використання макулатурної композиції не відповідає необхідному показнику, що нормується для макулатурного картону марки КТ. Додавання до композиції целюлози з НДРС призводить до збільшення значення цього показника. Причому під час введення в композицію 25 % недеревної целюлози показник вже сягає норми. Подальше збільшення витрат первинних волокон приводить до того, що значення абсолютного опору продавлюванню перевищують нормовані. Таку закономірність можна пояснити тим, що первинне волокно є більш рівномірним за довжиною, ніж макулатура. А цей показник сильно залежить від жорсткості окремих волокна, які входять до складу картонного аркушу. Крім того, висока міцність одержаного картону, пов'язана з високою здатністю первинного волокна до гідратації, що сприяє утворенню великої кількості міжмолекулярних водневих зв'язків.

Для макулатури, навпаки притаманне явище ороговіння, тобто втрата здатності до набування та гідратації, яке особливо посилюється зі збільшенням циклів використання волокна в технологічних процесах. У випадку використання первинного волокна разом з макулатурою показник зусилля стиснення на короткій відстані у поперечному напрямі теж закономірно збільшується.

Загалом, одержані результати свідчать про високу перспективність використання целюлози з НДРС в композиції різних видів паперу та картону з метою заміни дешевої низькосортної макулатури [4].

З огляду на те, що за використання первинного целюлозного волокна у кількості 25 % в композиції тарного картону можна отримати кінцеву продукцію з необхідними показниками якості, підсіткові води від виробництва картону тарного саме цієї партії були використані як модельні для дослідження впливу витрат різних допоміжних речовин на ефективність їхнього освітлення. Результати досліджень представлені в табл. 4.9.

Представлені значення свідчать про те, що використання коагулянтів та флокулянтів в процесі освітлення підсіткових вод від виробництва картону тарного і в даному випадку є ефективним. Причому ефективність Перкол 455 є дещо вищою у порівнянні з коагулянтами та іншими флокулянтами, за збільшення витрат якого з 2

до 10 мг/дм^3 призводить до збільшення ефективності видалення завислих речовин, у результаті чого ступінь освітлення збільшується з $97,5 \%$ до $99,5 \%$. Серед коагулянтів найкращі результати одержанні з використанням гідроксохлоридів алюмінію.

У всіх випадках, збільшення дози допоміжних хімічних речовин призводить до покращення видалення завислих речовин з підсіткових вод [1].

За збільшенням ефективності видалення завислих речовин з підсіткових вод від виробництва писального паперу досліджені допоміжні хімічні речовини можна розмістити в наступному порядку: Перкол 455 – $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ – $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – Полімін СК – Магнафлок 10.

Таблиця 4.9 – Вплив витрат допоміжних хімічних речовин на ступінь освітлення підсіткових вод від виробництва картону тарного з композиції, що складається з макулатури та первинного волокна з НДРС у співвідношенні $75:25 \%$ (вміст завислих речовин 550 мг/дм^3)

| Реагент | Доза, мг/дм^3 | Каламутність, мг/дм^3 | Ступінь освітлення, % |
|-------------------------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| - | - | 109 | 80,2 |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 10 | 20 | 96,4 |
| | 30 | 15 | 97,3 |
| | 70 | 8 | 98,5 |
| $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ | 10 | 9 | 98,4 |
| | 30 | 6 | 98,9 |
| | 70 | 4 | 99,3 |
| $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ | 10 | 10 | 98,2 |
| | 30 | 8 | 98,5 |
| | 70 | 5 | 99,1 |
| Перкол 455 | 2 | 14 | 97,5 |
| | 5 | 5,6 | 99,0 |
| | 10 | 3,0 | 99,5 |

Продовження табл.4.9.

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------|----|----|------|
| Магнафлок 10 | 2 | 47 | 91,5 |
| | 5 | 53 | 90,4 |
| | 10 | 92 | 83,3 |
| Полімін СК | 2 | 32 | 94,2 |
| | 5 | 28 | 94,9 |
| | 10 | 24 | 95,6 |

Загалом одержані дані свідчать про те, що застосування додаткової стадії освітлення шляхом фільтрування буде цілком ефективним прийомом для досягнення глибокого освітлення підсіткових вод з подальшим їхнім поверненням в технологічний процес для забезпечення ефективного водокористування в технологічному процесі.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

В даному розділі розроблено основи ефективної реалізації локального очищення підсіткових вод в умовах використання первинного з НДРС у виробництві картонно-паперової продукції.

1. Досліджено вплив виду первинної целюлози з НДРС на ефективність освітлення волокнистої суспензії шляхом відстоювання. Показано, що процес залежить від фракційного складу целюлозних матеріалів та корелюється з ним.

2. Вивчено вплив первинної целюлози з НДРС на ефективність фільтрування волокнистих суспензій. Швидкість зневоднення волокна під час фільтрування залежить від об'єму суспензії та від здатності волокна до дегідратації.

3. Під час виготовлення паперу та картону з використанням у композиції первинної целюлози одержано підсіткові води різного складу, який є вирішальним фактором у виборі схем локального водоочищення.

4. Результати дослідження якості підсіткових вод показали, що використання в композиції тарного картону первинних волокон з НДРС сприяє ефективному перебігу локального очищення за рахунок менших вимоїв дрібного волокна. Причому збільшення витрат первинного волокна призводить до зменшення каламутності підсіткових вод. Така стічна вода може бути легко освітлена шляхом відстоювання та фільтрування, після чого повернута в технологічний процес на спорски паперо- чи картоноробних машин.

РОЗДІЛ 5 ОЧИЩЕННЯ СТИЧНОЇ ВОДИ ВІД СИНТЕТИЧНИХ БАРВНИКІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ НЕВОЛОКНИСТОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

5.1 Оцінка структури та сорбційної здатності неволокнистої рослинної сировини – відходів агропромислового комплексу

Виробничі води, що містять органічні барвники, продукти деструкції клеїв, водорозчинні сполуки лігніну, бактеріальне забруднення є джерелом утворення небезпечних токсичних стоків, які негативно впливають на природні води. Це призводить до виснаження підземних вод і серйозних ризиків непоправної шкоди екосистемі, оскільки синтетичні барвники є токсичними, канцерогенними та мутагенними [390].

Властивості поверхні волокна є головним фактором міжволоконного з'язку – утворення паперового аркуша, і вони сильно впливають на якість паперової продукції. Численні функціональні групи, що присутні на поверхні волокон, зокрема гідроксильні, карбоксильні, сульфонові та фенольні створюють негативний заряд на поверхні волокон. Усі ці функціональні групи відповідають за з'єднання волокон одне з одним, а також за з'єднання волокон з додатковими хімічними реагентами, що використовуються для виробництва паперу, зокрема барвниками. Причому тип барвника дуже сильно впливає на його спорідненість до складових компонентів волокон. Достеменно встановлено ступінь вибіркової спорідненості різних груп барвників до окремих складових волокон. Катіонні барвники виявляють помітну спорідненість до лігніну та до геміцелюлозної частини, тоді як аніонні прямі барвники виявляють селективність до целюлозної частини волокон.

Барвники можуть адсорбуватися на поверхні волокон шляхом слабких фізичних сил, таких як сили Ван-дер-Ваальса або електростатична взаємодія. Цей тип адсорбції може призвести до зміни кольору та зовнішнього вигляду картонно-паперової продукції. Барвники також можуть проникати в структуру волокна та затримуватися в порах матеріалу. Цей процес може бути більш стійким та тривалим у порівнянні з поверхневою адсорбцією. Ефективність адсорбції барвників на

поверхні волокна залежить від різних факторів, серед яких тип барвника, властивості волокна, температура, рН середовища та інші параметри процесу. Не можливо досягти 100% закріплення барвника на поверхні волокон, в результаті чого він залишається в суспензії та вимивається в підсіткові води.

Внутрішньомасне фарбування волокон супроводжується утворення великих обсягів стічних вод, що містять синтетичні барвники. Основна шкода, спричинена промисловими стоками барвників, впливає на природні водойми і поширюється на великі акваторії, завдаючи шкоди іншим формам життя. Стічна вода, що містить синтетичні барвники, має помітне і дуже стійке забарвлення навіть за низьких їх концентрацій (< 10 мг/л). Темний колір і висока каламутність таких стоків перешкоджають проникненню сонячного світла через воду, зменшують кількість розчиненого кисню та порушують рівень рН. Ці фактори призводять до негативних екологічних впливів на водну систему, таких як пригнічення фотосинтезу у водних рослин, низька здатність до біорозкладання аеробними мікроорганізмами тощо.

Проблема забруднення стічних вод синтетичними барвниками та речовинами, що викликають кольоровість підсіткових вод, дуже гостро постає перед підприємствами целюлозно-паперової галузі. Поширеними методами, які використовуються для видалення барвників зі стічних вод, є біодеструкція [391], фотокаталітична деструкція [392], сонохімічна деструкція [393], мембранна фільтрація [394], флотація, коагуляція й електрокоагуляція [395] та інші. Незважаючи на ефективність таких методів, є і деякі недоліки, зокрема висока витрата реагентів, утворення шкідливого осаду, складність організації, високі експлуатаційні витрати та високе споживання енергії.

Адсорбція вважається одним із найбільш прийнятних методів видалення токсикантів із водних середовищ [396]. Ефективність адсорбції залежить від пористості сорбенту та наявності поверхневих функціональних груп як ефективних центрів адсорбції. Основною проблемою традиційних сорбентів з розвиненою пористою структурою, таких як активоване вугілля, є їхня вартість. Останніми роками зростає інтерес до процесів біосорбції із застосуванням біоматеріалів різного походження. Рослинні матеріали є лігноцелюлозними комплексами, що складаються

з целюлози, геміцелюлоз, лігніну та інших компонентів у менших кількостях. Лігноцелюлозні матеріали виявляють відповідні сорбційні властивості завдяки багатокомпонентному складу та наявності різноманітних активних функціональних груп. Переробка відходів і побічних продуктів природних матеріалів, особливо відходів сільського господарства, в біосорбенти вважається перспективним напрямком хімічної технології та екології. Основними перевагами біосорбції є доступність сировини, простота експлуатації, висока ефективність, дешевизна процесів і легка утилізація відпрацьованих біосорбентів [15].

В Україні та світі щорічно переробляються тисячі тон різноманітних рослинних культур, а отже, утворюються великі обсяги твердих рослинних відходів. Найбільшу занепокоєність викликає проблема переробки та утилізації твердих рослинних відходів агропромислового комплексу, а саме неволокнистого характеру, зокрема шкаралуп горіхів та плодово-ягідних культур. З економічної точки зору перспективним є їхнє застосування для вирішення проблем забруднення природних водних об'єктів навколишнього середовища органічними та неорганічними речовинами. Оскільки рослинні відходи різняться за структурними властивостями, першочерговим є необхідність дослідження особливостей їхньої структури та сорбційної здатності для встановлення оптимальних умов їхнього застосування в сорбційних процесах [14].

Хімічний склад обумовлює сорбційну здатність рослинних матеріалів із залученням різних механізмів. Важливим є дослідження хімічного складу об'єктів дослідження та визначення в них об'єму адсорбційних пор. Вміст основних компонентів в неволокнистих рослинних відходах харчової промисловості наведено на рис. 5.1. Представлені дані показують, що одержані значення близькі до тих, що неведені в літературі [397]. Найбільшим вмістом холоцелюлози характеризуються шкаралупи горіхів. Найбільший вміст ароматичної складової, який, як відомо, лімітує процес дифузії реагентів до міжклітинного простору рослинної сировини, характерний для шкаралуп кісточок персику та вишні. Вміст мінеральних речовин в шкаралупах кісточок персику та вишні є також найбільшим. З огляду на такий склад, можна припустити, що процес сорбції на таких матеріалах буде дещо тривалішим за

часом, ніж на шкарлупах кісточок волоського горіху та шкарлупах кісточок абрикосу [5].

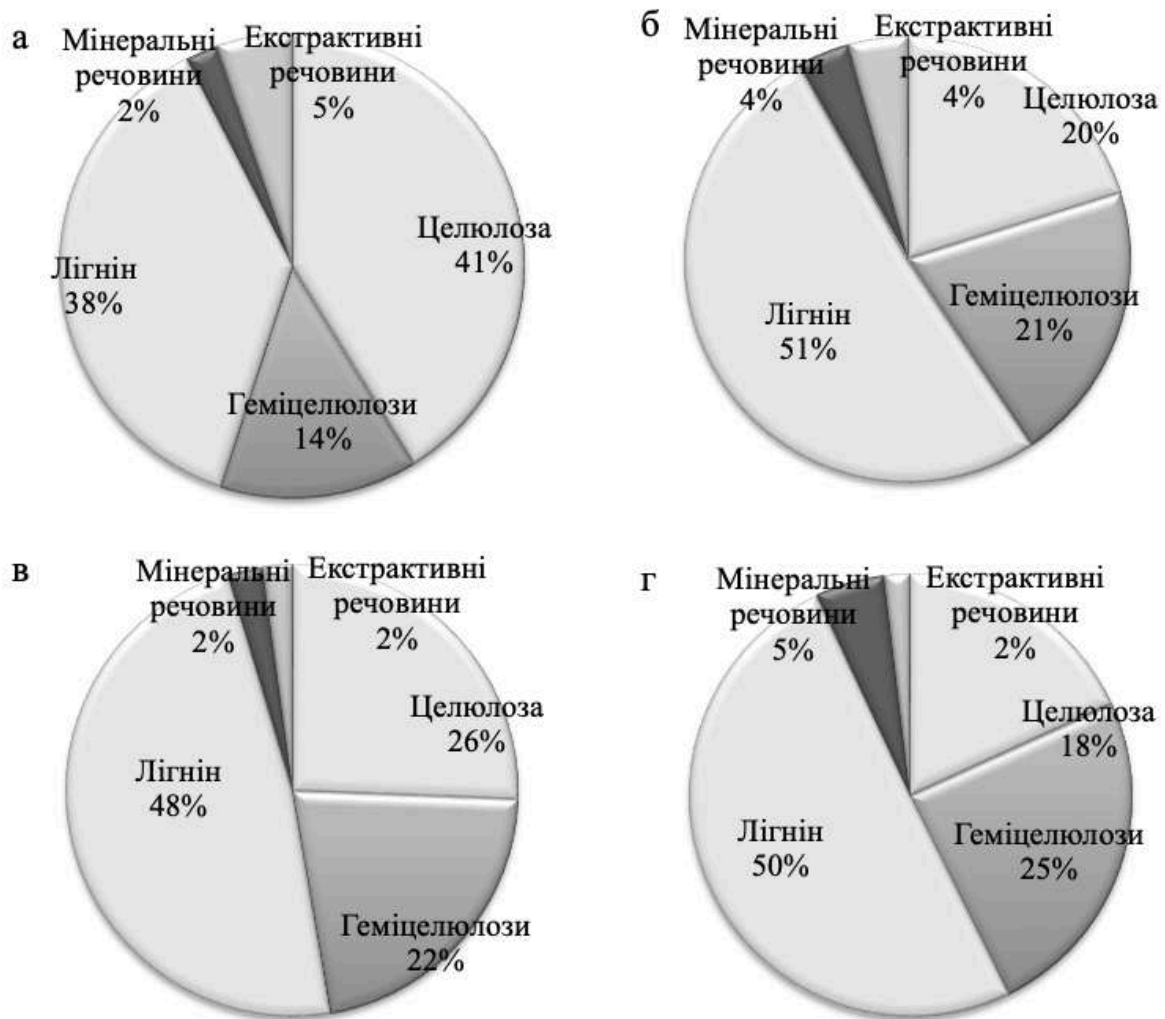


Рисунок 5.1 – Хімічний склад лігноцелюлозних відходів харчової промисловості:
а – шкаралуп волоських горіхів; б – шкаралуп кісточок вишні; в – шкаралуп кісточок абрикосу; г – шкаралуп кісточок персику.

Дослідженням процесу сорбції парів бензену в ексикаторі встановлена наступна залежність в об'ємі адсорбційних пор шкаралуп: волоських горіхів ($0,03 \text{ см}^3/\text{г}$) \approx кісточок абрикосу ($0,03 \text{ см}^3/\text{г}$) $>$ кісточок персику ($0,02 \text{ см}^3/\text{г}$) $>$ кісточок вишні ($0,01 \text{ см}^3/\text{г}$). Порівняння значень об'єму адсорбційних пор з хімічним складом рослинних відходів показало, що чим більший вміст целюлозної складової, тим більше значення поглинання парів бензолу [15].

Сорбційні властивості рослинних матеріалів залежать від рН водного розчину, оскільки саме він визначає склад поверхневі рослинних матеріалів. Залежно від рН,

поверхня може бути заряджена негативно, нейтрально або позитивно завдяки присутності різних функціональних груп (аліфатичні та фенольні гідроксильні групи, карбонільні та карбоксильні групи), до складу яких входить кисень. В той самий час органічний барвник метиленовий синій дисоціює у воді та дає позитивно заряджений катіон. Невисокі значення поглинання катіонного барвника лігноцелюлозними матеріалами за низького значення рН, очевидно, пов'язане з надлишком іонів H^+ (позитивно заряджений стан поверхні), які конкурують з катіонами барвника.

Підвищення рН сприяє депротонуванню карбоксильних груп лігноцелюлозного комплексу, внаслідок чого поверхня набуває негативного заряду. Сили електростатичного відштовхування між поверхнею рослинного матеріалу та позитивно зарядженим катіоном органічного барвника зменшуються та утворюються центри сорбції, доступні для фіксації метиленового синього. Крім електростатичної взаємодії, зв'язування барвника може також відбуватися за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, водневих зв'язків та хемосорбції [398]. Максимальна ефективність поглинання метиленового синього на досліджених матеріалах досягається за рН 6 (рис. 5.2).

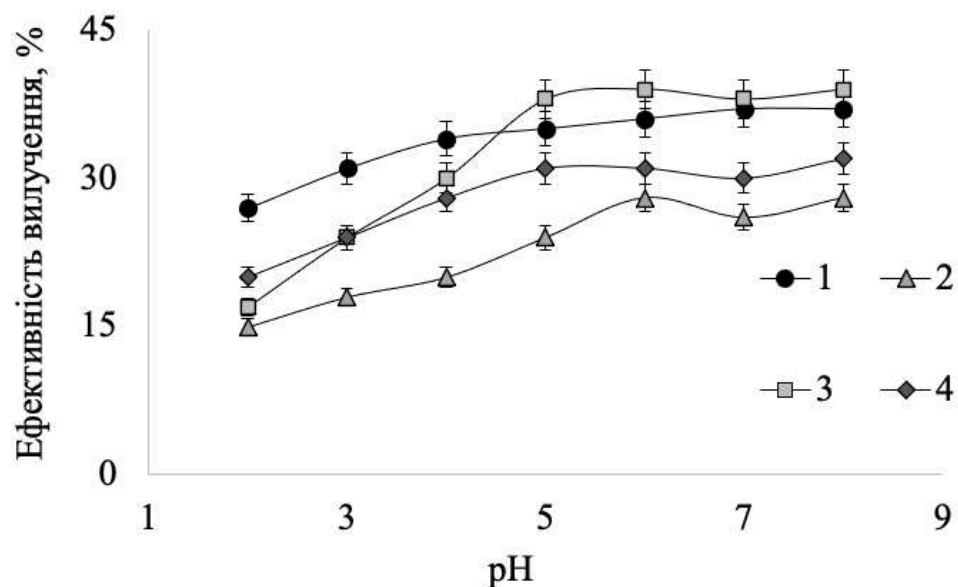


Рисунок 5.2 – Вплив рН водного розчину на сорбцію метиленового синього шкаралупами: 1 – волоського горіху; 2 – кісточок вишні; 3 – кісточок абрикосу; 4 – кісточок персику.

Результати дослідження сорбційної ємності неволокнистих рослинних відходів щодо катіонного барвника як функції від часу процесу наведено на рис. 5.3. Встановлено, що максимальна швидкість поглинання барвника характерна для перших 30 хв процесу, протягом яких відбувається зменшення залишкової концентрації катіонів барвника у розчині на 55-60 %. Для шкаралуп кісточок абрикосу характерним є швидке насичення і сорбційна рівновага досягається досить швидко протягом 120 хв контакту. Сорбція синтетичного органічного барвника на шкаралупах кісточок персику та вишні відбувається дещо повільніше і сорбційна рівновага досягається протягом 180 хв, що, вочевидь, пов'язано з їхніми структурними особливостями, зокрема більшим вмістом лігніну.

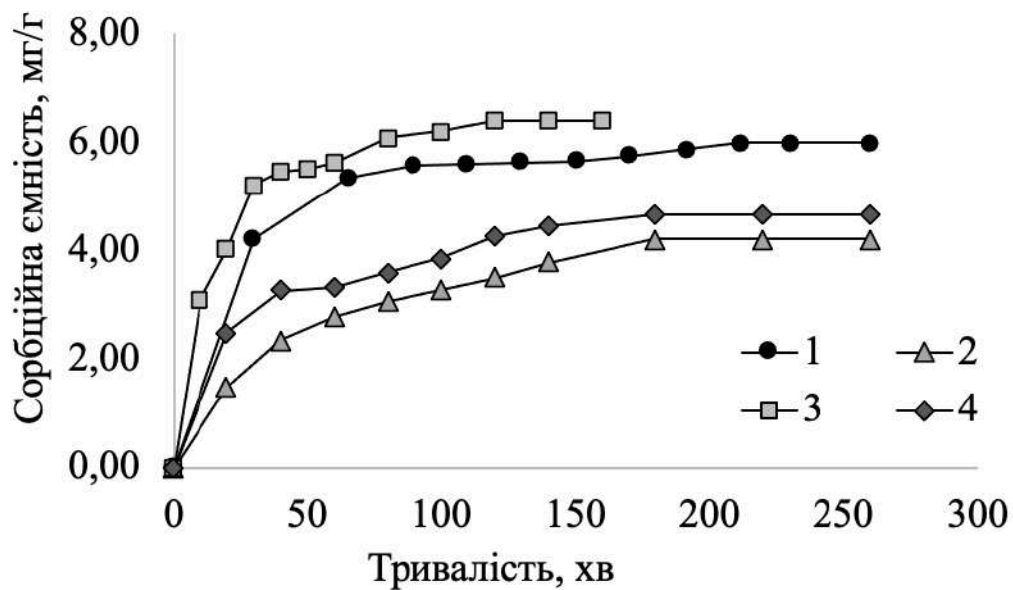


Рисунок 5.3 – Вплив тривалості процесу на сорбційну ємності шкаралуп щодо метиленового синього: 1 – волоського горіху; 2 – кісточок вишні; 3 – кісточок абрикосу; 4 – кісточок персику.

Загалом, адсорбція це процес, за якого молекули розчиненої речовини фіксуються на поверхні адсорбенту. Кінетика адсорбції — це крива, яка описує швидкість поглинання розчиненої речовини з водного середовища на твердій поверхні на межі розділу фаз за заданих доз адсорбенту та умов проведення. Під час адсорбції мають місце два основні процеси: фізичний або хімічні. Фізична адсорбція

є результатом слабких сил притягання (Ван-дер-Ваальса), тоді як хемосорбція передбачає утворення міцного зв'язку між розчищеною речовиною та адсорбентом, що включає перенесення електронів. Розроблено різні моделі адсорбції, але їх придатність до опису процесу та узгодженість їх лінійної та нелінійної моделей є індивідуальною характеристикою кожної конкретної системи.

Кінетика адсорбції дає уявлення про швидкість реакції та механізм сорбції, що включає масообмін, дифузію та реакцію на поверхні адсорбенту під час адсорбції. Процес адсорбції адсорбатів з водних розчинів на адсорбенті складається з кількох стадій:

- зовнішній масообмін через прикордонний шар або дифузійну плівку між рідкою фазою і зовнішньою поверхнею адсорбенту;
- дифузія, що відбувається в частинках адсорбенту, за допомогою якої адсорбат потрапляє в пори адсорбенту;
- утворення фізичних або хімічних зв'язків адсорбату в активних центрах у порах адсорбенту.

Загальна швидкість адсорбції контролюється найповільнішою із зазначених вище стадій. Перша і остання стадії є відносно швидкі в порівнянні з другою.

Кінетичні моделі псевдо-першого порядку, псевдо-другого порядку та внутрішньомолекулярної дифузії для визначення механізму процесу були використані для дослідження сорбції синтетичного барвника на лігноцелюлозних відходах. Модель псевдо-першого порядку Лагергрена базується на припущенні, що швидкість зміни поглинання розчищеної речовини з часом прямо пропорційна різниці в концентрації насичення та кількості поглинання речовини з часом, що, як правило, застосовується протягом початкового періоду процесу адсорбції. Кінетична модель псевдо-другого порядку базується на припущенні, що етапом обмеження швидкості є хімічна сорбція або хемосорбція, і передбачає поведінку в усьому діапазоні адсорбції. У цьому стані швидкість адсорбції залежить від адсорбційної здатності, а не від концентрації адсорбату. Модель внутрішньомолекулярної дифузії широко застосовувалася для вивчення стадії, яка обмежує швидкості під час адсорбції та включає перенесення маси, а саме поверхневу дифузію та дифузію в порах.

Зазначені моделі представлені у лінійній формі на рис. 5.4, а розраховані коефіцієнти відповідних кінетичних моделей представлені в табл. 5.1.

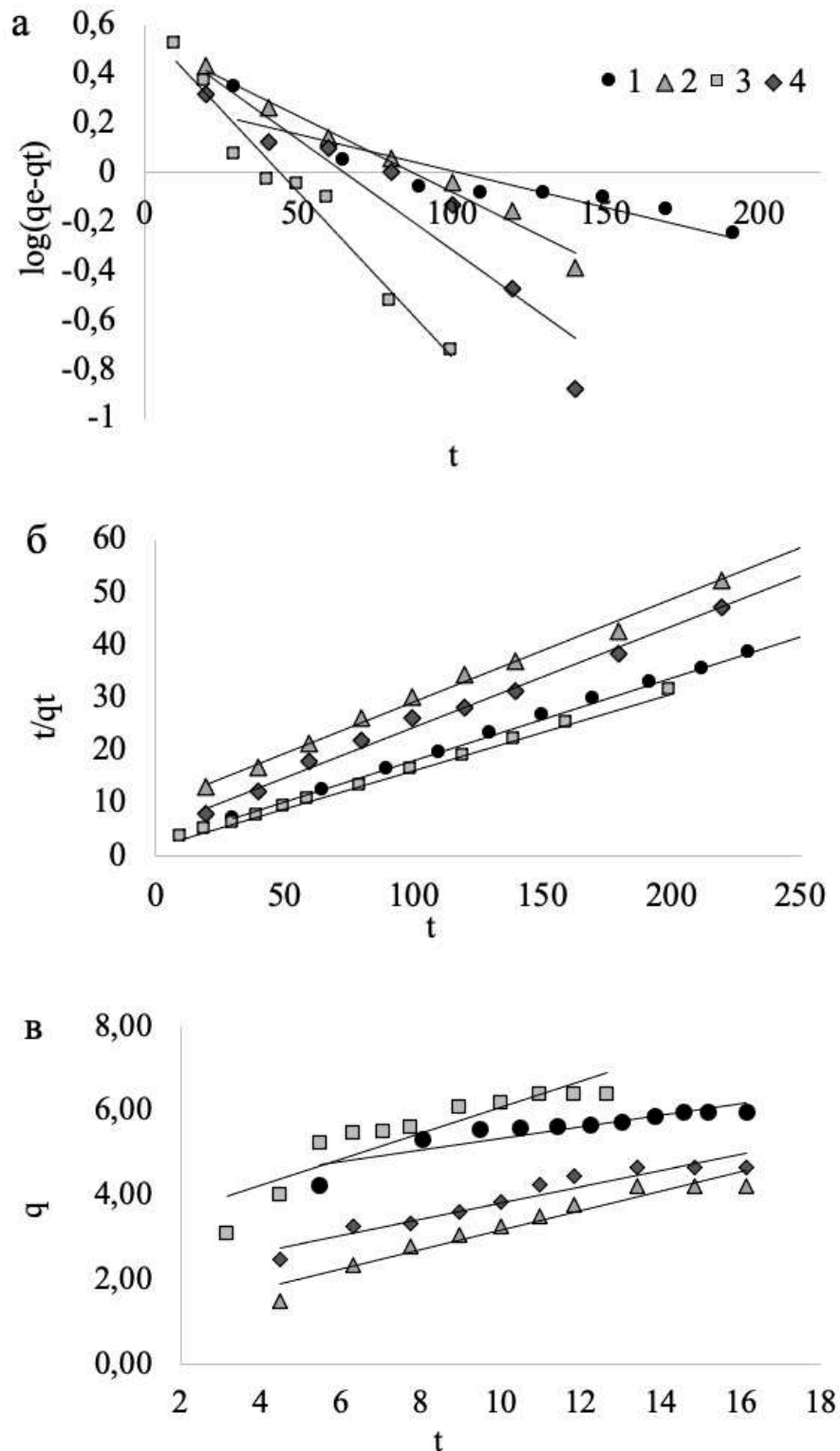


Рисунок 5.4 – Моделі псевдо-першого (а), псевдо-другого (б) та внутрішньомолекулярної дифузії (в) поглинання барвника метиленового синього шкаралупами: 1 – волоського горіху; 2 – кісточок вишні; 3 – кісточок абрикосу; 4 – кісточок персику.

Таблиця 5.1 – Параметри кінетичних моделей процесу сорбції метиленового синього на рослинних відходах

| Модель | Параметри | Шкаралупи | | | |
|--|--|----------------------|-------------------|----------------------|---------------------|
| | | Волоського горіху | Кісточок вишні | Кісточок абрикосу | Кісточок персику |
| Псевдо- першого порядку | $k_1, \text{хв}^{-1}$ | 0,0069 | 0,0142 | 0,0306 | 0,0207 |
| | $q_e, \text{мг/г}$ | 2,00 | 3,48 | 3,87 | 3,84 |
| | R^2 | 0,8208 | 0,9809 | 0,9643 | 0,8905 |
| Псевдо- другого порядку | $k_2, \text{мг/г}\cdot\text{хв}$ | 0,0111 | 0,0039 | 0,0130 | 0,0067 |
| | $q_e, \text{мг/г}$ | 6,32 | 5,11 | 6,85 | 5,23 |
| | R^2 | 0,9991 | 0,9954 | 0,999 | 0,9995 |
| Внутрішньо- молекулярної дифузії | $k_3, \text{мг/г}\cdot\text{хв}^{1/2}$ | 0,139 | 0,2328 | 0,31 | 0,1916 |
| | C | 0,8572 | 0,8572 | 3,0045 | 1,9252 |
| | R^2 | 0,936 | 0,936 | 0,8189 | 0,92 |

Очевидним є те, що модель псевдо-першого порядку в даному випадку не придатна для опису адсорбційних процесів, що відбуваються на рослинних матеріалах, адже значення R^2 набагато менше 1. Значення сорбційної ємності, що були розраховані для моделі псевдо-першого порядку, не відповідають тим, що одержані експериментальними шляхом. Значення R^2 для моделей псевдо-другого порядку наближаються до 1 і становить 0,99. Це свідчить про те, що модель псевдо-другого порядку цілком придатна для опису сорбції барвника метиленового синього на рослинних відходах. Розраховане значення сорбційної ємності відповідно до моделей псевдо-другого порядку в усіх випадках відповідають експериментальним.

Значення R^2 для моделей внутрішньомолекулярної дифузії свідчить про те, що поглинання метиленового синього рослинними матеріалами є багатостадійним

процесом, який включає адсорбцію барвника на поверхні та дифузію у внутрішню частину.

Результати дослідження сорбційної ємності рослинних відходів щодо метиленового синього як функції від його рівноважної концентрації представлені на рис. 5.5.

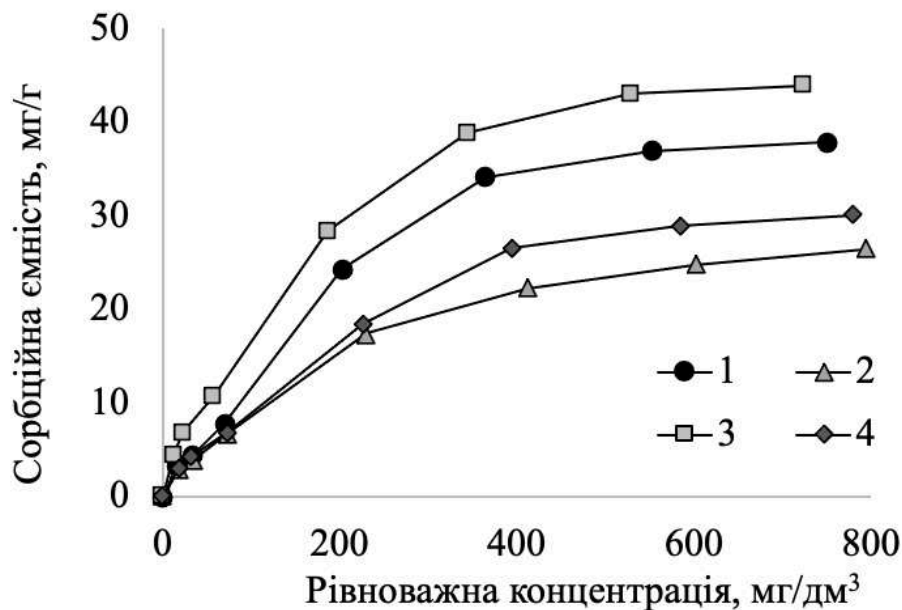


Рисунок 5.5 – Залежність сорбційної ємності шкаралуп щодо метиленовим синім від його рівноважної концентрації: 1 – волоського горіху; 2 – кісточок вишні; 3 – кісточок абрикосу; 4 – кісточок персику.

Для всіх досліджених рослинних відходів поглинання метиленового синього збільшується зі збільшенням його концентрації у розчині для сорбції. В цілому результати свідчать про те, що здатність рослинних матеріалів зв'язувати катіони барвника корелює зі значеннями об'єму адсорбційних пор в досліджених матеріалах. За значенням сорбційної ємності шкаралупи можна розташувати в наступний ряд: кісточок абрикосу (43,9 мг/г) > волоських горіхів (37,8 мг/г) > кісточок персику (30,1 мг/г) > кісточок вишні (26,5 мг/г).

Для більш детального аналізу рівноважного стану між адсорбатом та залишковою концентрацією катіонів барвника у модельному розчині були обрані традиційні ізотерми Лангмюра та Фрейдліха. Адсорбційна модель Ленгмюра

характеризує моношарову адсорбцію на однорідній поверхні та за постійної температури без будь-якої взаємодії між адсорбованими молекулами. Адсорбційна модель Фрейндліха характеризує багатшарову адсорбцію на гетерогенній поверхні. Ізотерми адсорбції барвника на шкаралупах наведені на рис. 5.6, а їхні параметри та значення коефіцієнтів R^2 представлено в табл. 5.2.

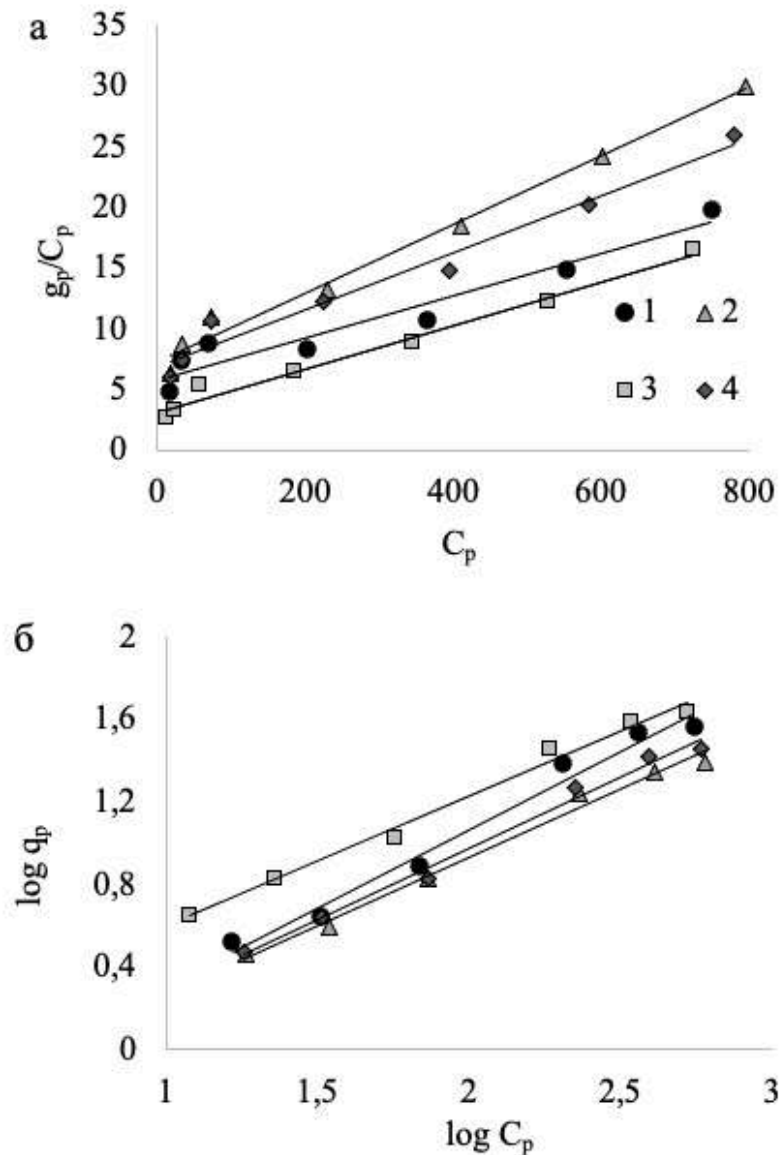


Рисунок 5.6 – Ізотерми Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б) адсорбції органічного барвника метиленового синього на шкаралупах: 1 – волоського горіху; 2 – кісточок вишні; 3 – кісточок абрикосу; 4 – кісточок персику.

Значення R^2 свідчить про те, що ізотерма Ленгмюра не узгоджується з адсорбційними процесами, що відбуваються під час поглинання катіонного барвника

на шкаралупах. Розрахункові значення Q_m відрізняються від тих, що одержані експериментальним шляхом. Невисокі значення K_L свідчать про невисоку спорідненість катіонного барвника до рослинних матеріалів.

Отримані результати описуються ізотермою Фрейндліха, адже в усіх випадках були отримані високі значення R^2 для всіх досліджених матеріалів (від 0,97 до 0,99). Для того, щоб процес адсорбції відбувся повинна виконуватися умова $0,1 < 1/n < 1$. Для всіх зразків значення $1/n$ було менше 1 і вище 0,1.

Таблиця 5.2 – Параметри ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха адсорбції метиленового синього на рослинних відходах

| Ізотерми сорбції | Параметри | Шкаралупи | | | |
|------------------|----------------------------|-------------------|----------------|-------------------|------------------|
| | | Волоського горіху | Кісточок вишні | Кісточок абрикосу | Кісточок персику |
| Ленгмюра | K_L , мг/дм ³ | 0,003 | 0,003 | 0,005 | 0,003 |
| | Q_m , мг/г | 57,8 | 35,3 | 55,5 | 42,55 |
| | R^2 | 0,9334 | 0,9878 | 0,9842 | 0,9702 |
| Фрейндліха | K_F , дм ³ /г | 2,71 | 2,58 | 3,97 | 2,47 |
| | n | 1,41 | 1,52 | 1,60 | 1,45 |
| | R^2 | 0,9714 | 0,9886 | 0,9905 | 0,991 |

Загалом, одержані результати свідчать про те, що серед досліджених зразків шкаралупи волоського горіху та абрикосу характеризуються найбільшою сорбційною здатністю щодо метиленового синього. Однак одержані дані, свідчать про невисоку їхню ефективність у поглинанні барвника, у порівнянні з традиційними сорбентами.

5.2 Окисно-органосольвентне модифікування шкаралуп волоського горіху для використання в технологіях водоочищення як сорбенту

Останніми роками біосорбенти розглядаються як багатообіцяюча альтернатива для видалення забруднюючих компонентів зі стічних вод завдяки своїй екологічності, економічній ефективності та високій адсорбційній здатності. Однак необроблена рослинна сировина має певні недоліки, такі як невисока адсорбційна

здатність у порівнянні з промисловими адсорбентами. Розробляються технології одержання біосорбентів з рослинної сировини, які дозволяють змінити їхні поверхневі властивості для підвищення їх ефективності. Загалом, технологія приготування біосорбентів на основі лігноцелюлозних відходів, на відміну від одержання синтетичних високомолекулярних сполук, є значно простішою та дешевшою. В літературі відомі різні способи покращення сорбційної здатності рослинних матеріалів, які включають механічну, фізичну та/або хімічну обробку [399]. Обробка рослинної сировини оцтовою кислотою та пероксидом гідрогену в різних співвідношеннях може значно вплинути на її хімічний склад, що призводить до отримання лігноцелюлозних або целюлозних сорбентів з різною спорідненістю до іонів важких металів та органічних барвників.

Результати обробки шкаралупи волоського горіха розчинами різного складу та протягом різного часу, а також характеристика одержаних біосорбентів представлена в табл. 5.3. Встановлено, що обробка шкаралуп оцтовою кислотою за температури 90 °C призводить до гідролізу низько- та високомолекулярних полісахаридних компонентів, збагачення рослинного біосорбенту на ароматичну складову, у результаті чого одержано лігноцелюлозний сорбент (ЛЦ-сорбент). За цих умов, в отриманому сорбенті вміст лігніну сягає 48,3 %. Кислотний гідроліз також сприяє видаленню мінеральних компонентів.

Застосування пероксиду гідрогену для обробки шкаралупи сприяє видаленню більшої частини ароматичних речовин за рахунок делігніфікації, у результаті чого утворюється целюлозний сорбент (Ц-сорбент). За збільшення вмісту пероксиду гідрогену в модифікуючому розчині до 30 % спостерігається зниження виходу кінцевого продукту до 40,2 %. Це відбувається внаслідок часткового утворення надоцтової кислоти в результаті реакції безводної оцтової кислоти з пероксидом гідрогену за підвищеної температури. Надоцтова кислота є сильним реагентом делігніфікації, який окислює та розкладає лігнін, що призводить до його видалення з лігноцелюлозного матеріалу та розчинення в розчині.

Таблиця 5.3 – Вплив параметрів обробки на структурні властивості рослинних біосорбентів зі шкаралуп волоського горіху

| Склад модифікуючого розчину, об. % | | Тривалість, хв | Вихід біосорбенту, % | Вміст компонентів, % | | | Об'єм адсорбційних пор, см ³ /г |
|------------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------------|----------------------|--------|---------------------|--|
| CH ₃ COOH | H ₂ O ₂ | | | Целюлоза | Лігнін | Мінеральні речовини | |
| Вихідні шкаралупи | | | | 41,2 | 37,5 | 2,3 | 0,03 |
| 100 | - | 120 | 86,0 | 27,3 | 48,3 | 0,3 | 0,05 |
| 90 | 10 | 120 | 62,6 | 40,6 | 20,5 | 0,4 | 0,09 |
| 80 | 20 | 120 | 46,4 | 52,0 | 7,5 | 0,9 | 0,14 |
| 70 | 30 | 90 | 45,3 | 68,1 | 5,6 | 0,7 | 0,11 |
| | | 120 | 40,2 | 76,8 | 0,8 | 1,2 | 0,16 |
| | | 150 | 36,5 | 74,7 | 0,9 | 1,1 | 0,14 |

Результати показують, що гідроліз шкаралупи оцтовою кислотою сприяє збільшенню об'єму адсорбційних пор з 0,03 см³/г (для вихідного матеріалу) до 0,05 см³/г, про що свідчать результати адсорбція парів бензолу. Об'єм адсорбційних пор також збільшується більш ніж у три рази зі збільшенням вмісту пероксиду гідрогену в модифікуючому розчині. Тому можна очікувати, що ці зразки імовірно матимуть високу сорбційну здатність.

Збільшення тривалості обробки з 90 до 150 хв знижує вихід біосорбенту внаслідок інтенсифікації розчинення лігніну та потенційної деградації полісахаридів. Дані табл. 5.4 також показують, що вміст основних структурних компонентів суттєво не відрізняється у зразках сорбенту, отриманих протягом 120 та 150 хв.

Для подальшого детального вивчення структурно-сорбційних властивостей було відібрано два зразки рослинних біосорбентів – ЛЦ-сорбент із вмістом целюлози та лігніну 27,3 та 48,3 % відповідно та Ц-сорбент із вмістом тих же компонентів 76,8 % і 0,8 % відповідно. ІЧ-спектри вихідних шкаралуп волоського горіху та біосорбентів на їхній основі показані на рис. 5.7.

Широку смугу в області 3000-3700 cm^{-1} можна віднести до валентних коливань водневих зв'язків спиртових і фенольних –ОН груп, присутніх в полісахаридних та ароматичних компонентах всіх досліджених вихідних і модифікованих матеріалів. Смуги поглинання в діапазоні 2800-3000 cm^{-1} відповідають валентним коливанням –СН в групах –СН₃ і –СН₂– лігніну в зразках. Збільшення інтенсивності цих смуг спостерігається в спектрах ЛЦ-сорбенту, який характеризується більшим вмістом ароматичної складової.

Інтенсивна смуга поглинання за 1730 cm^{-1} , яка відповідає коливанням –С=О в бета-положенні груп ацетилу або карбонової кислоти, спостерігається для вихідних шкаралуп волоського горіха та для Ц-сорбенту та спричинена наявністю холоцелюлози в цих зразках [400]. Зменшення інтенсивності зазначеної смуги в спектрі ЛЦ-сорбенту може свідчити про деструкцію низькомолекулярних полісахаридів під час кислотної обробки оцтовою кислотою. Смуги за 1230 cm^{-1} , що відповідають аксіальним асиметричним коливанням групи =С–О–С–, спостерігаються у всіх зразках і з більшою інтенсивністю у вихідних шкаралупах волоського горіха та ЛЦ-сорбенті. Це може бути пов'язано з більш високим вмістом простих ефірів у цих двох зразках. Інтенсивна смуга поглинання за 1040 cm^{-1} пов'язана з асиметричними коливаннями зв'язків –СН в ароматичних кільцях лігніну та деформаційними коливаннями зв'язків –СО у первинних спиртах [401]. Зменшення інтенсивності цього сигналу спостерігається для Ц-сорбенту, який характеризується найменшим вмістом лігніну.

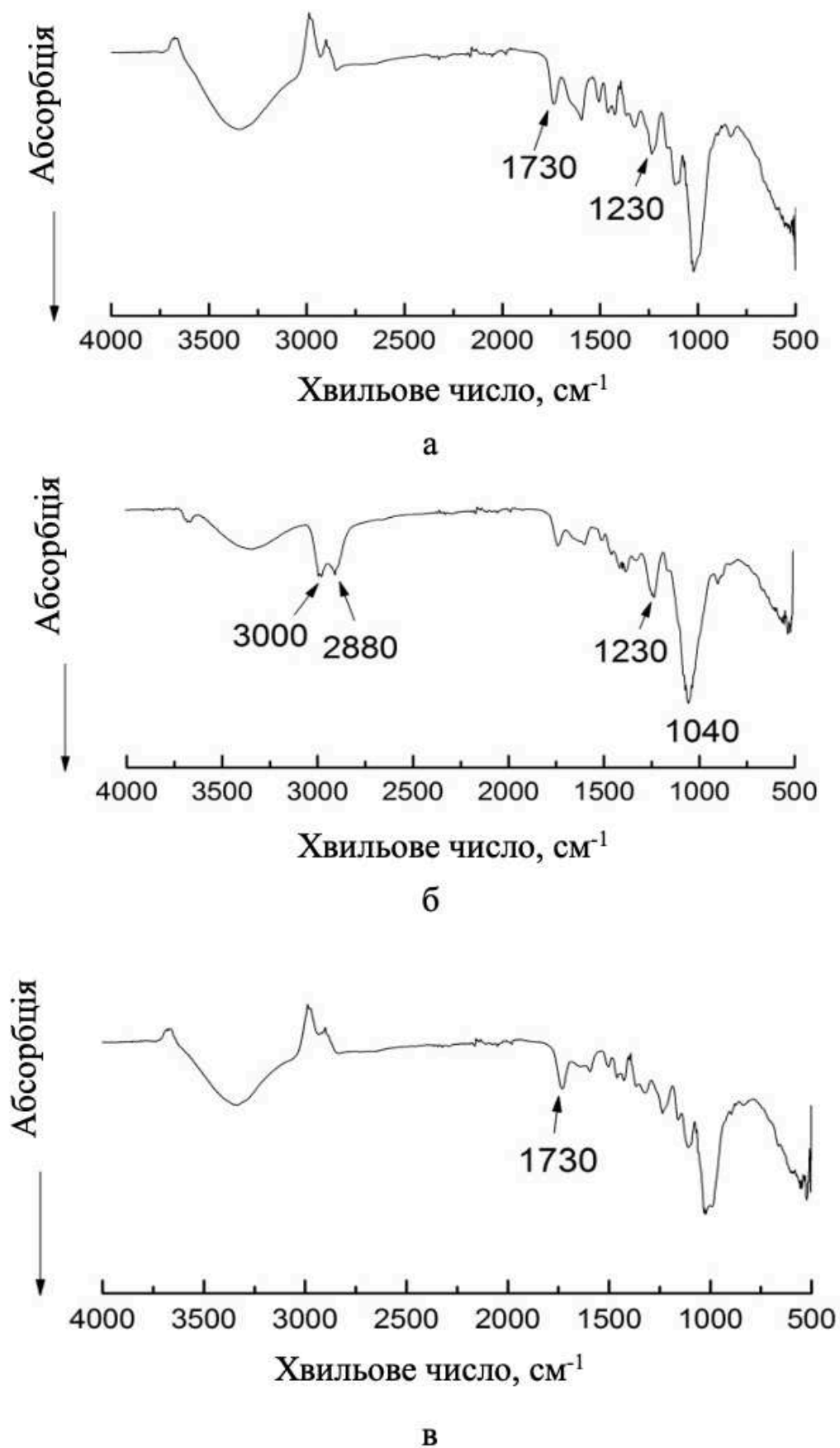


Рисунок 5.7 – ІЧ-спектри шкаралуп волоського горіху (а),
ЛЦ-сорбенту (б) та Ц-сорбенту (в).

СЕМ-зображення вихідних та оброблених шкаралуп волоського горіха представлено на рис. 5.8. Вихідний матеріал характеризується шорсткою поверхнею з різноманітними структурними елементами (рис. 5.8 а,г).

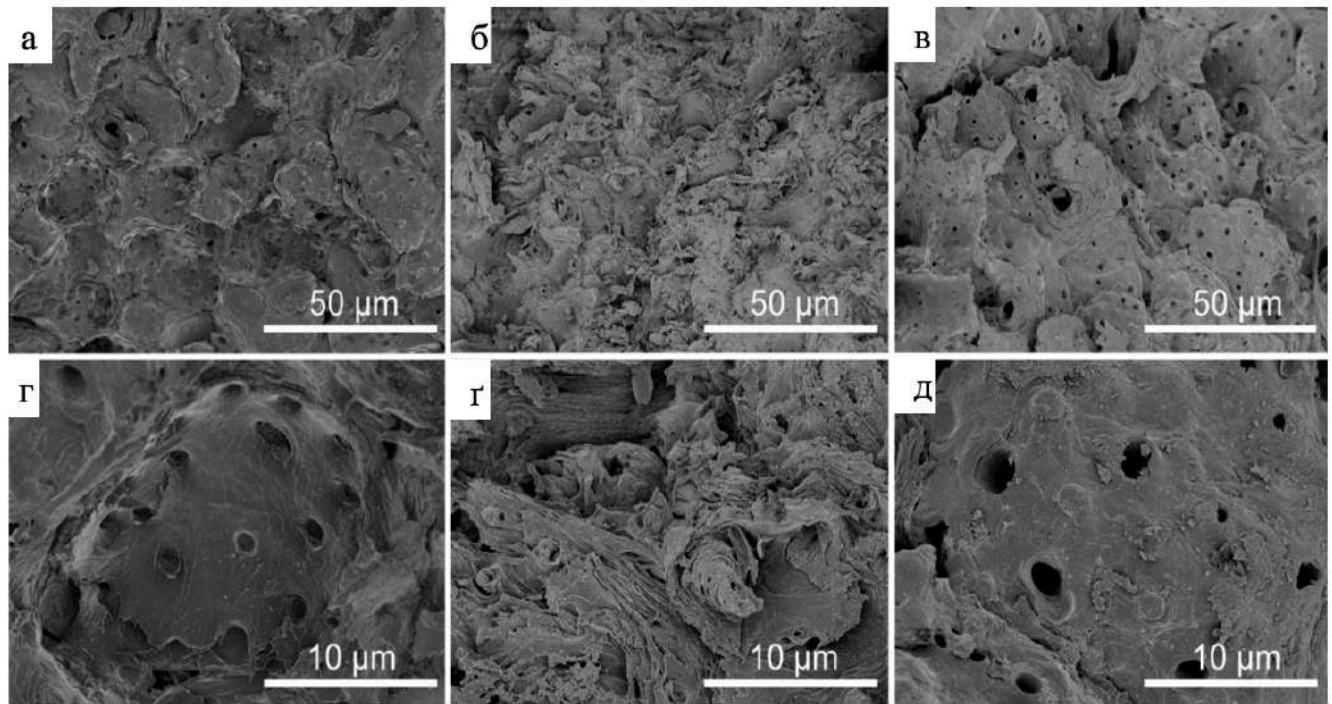


Рисунок 5.8 – СЕМ-мікрофотографії шкаралуп волоського горіха (а, г), ЛЦ-сорбенту (б, г) та Ц-сорбенту (в, д).

Після обробки горіхової шкаралупи морфологія поверхні значно змінюється, як показано на рис. 5.8 б,в,г,д. Поверхня ЛЦ-сорбенту стала більш шорсткою та неоднорідною (рис. 5.8 б, г). Після делігніфікації поверхня Ц-сорбенту стала більш пористою (рис. 5.8 в,д). Ці результати добре корелюють з вимірними значеннями адсорбційного об'єму пор, який був меншим для ЛЦ-сорбенту та більшим для Ц-сорбенту, сягаючи $0,09 \text{ см}^3/\text{г}$ та $0,16 \text{ см}^3/\text{г}$ відповідно (табл. 5.4).

Результати аналізу площі поверхні та структури пор початкових шкаралуп волоського горіха та шкаралуп після обробки представлені в таблиці 5.5. Відповідно до результатів, отриманих за допомогою адсорбції/десорбції азоту, встановлено, що питома площа поверхні шкаралуп волоського горіха за БЕТ дорівнює $1,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Встановлено, що після обробки шкаралуп волоського горіха питома поверхня зменшилася на 33 % для ЛЦ-сорбенту та на 25 % для Ц-сорбенту. Було виявлено, що

кумулятивна площа поверхні пор має однакову тенденцію до зниження для всіх зразків, але середній діаметр пор збільшився після обробки. Збільшення середнього діаметра пор може зіграти позитивну роль в адсорбції барвників.

Таблиця 5.4 – Питома поверхня вихідних шкаралуп волоського горіха та біосорбентів на їхній основі

| Зразок | $S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$ | $S_{\text{пор}}, \text{ м}^2/\text{Г}$ | $V_{\text{пор}} \times 10^{-3}, \text{ см}^3/\text{Г}$ | $D_{\text{пор}}, \text{ нм}$ | $V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{Г}$ |
|------------|--|--|--|------------------------------|---|
| Шкаралупи | 1,2 | 0,29 | 0,57 | 11,84 | 0,03 |
| ЛЦ-сорбент | 0,8 | 0,12 | 0,57 | 19,85 | 0,09 |
| Ц-сорбент | 0,9 | 0,12 | 0,59 | 19,62 | 0,16 |

$S_{\text{БЕТ}}$ – площа поверхні БЕТ, $S_{\text{пор}}$ – адсорбційна кумулятивна площа поверхні пор ВДН, $V_{\text{пор}}$ – адсорбційний кумулятивний об'єм пор діаметром від 1,7 нм до 300 нм ВДН, $D_{\text{пор}}$ – адсорбційний середній діаметр пор ВДН, $V_{\text{пор}}$ – адсорбційний об'єм пор.

Для дослідження впливу рН на ефективність сорбції шкаралуп волоського горіха, ЛЦ-сорбента та Ц-сорбента було використано органічний барвник катіонного типу метиленовий синій (рис. 5.9). Підвищення рН розчину барвника посилює поглинання метиленового синього для вихідних і модифікованих зразків. Це явище можна пояснити тим фактом, що поверхня рослинних матеріалів стає більш негативно зарядженою зі збільшенням рН через депротонування оксигеновмісних груп. Максимальна сорбція досягається за рН 6-7.

Видалення мінеральних компонентів під час обробки оцтовою кислотою показало позитивний вплив на сорбційні властивості ЛЦ-сорбенту. Адсорбційна здатність такого матеріалу щодо основного барвника зросла в 2 рази порівняно з вихідними шкаралупами. Ефективність сорбції барвників на Ц-сорбенті зросла порівняно з вихідною сировиною, але все ж залишилася дещо нижчою порівняно з ЛЦ-сорбентом, незважаючи на те, що Ц-сорбент має більший адсорбційний об'єм пор (за результатами сорбції парів бензену). Це можна пояснити тим фактом, що целюлозний матеріал може набухати в середовищі органічного розчинника, викликаючи додаткову сорбцію пари.

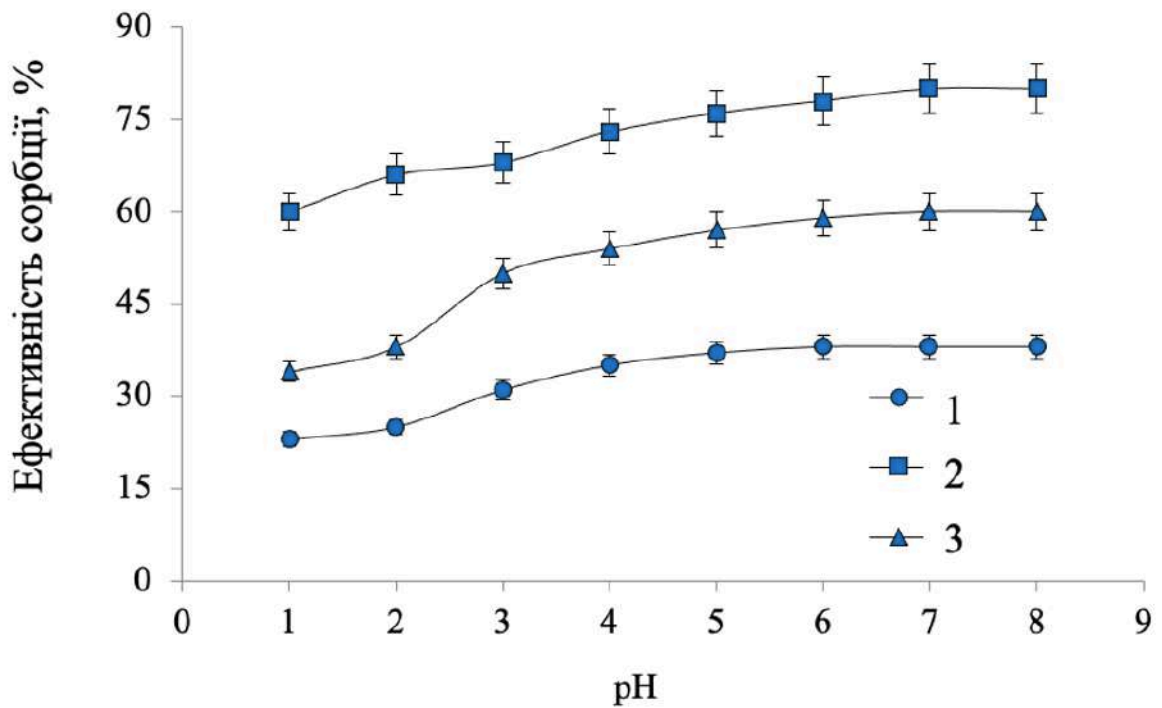


Рисунок 5.9 – Вплив рН розчину на ефективність поглинання метиленового синього шкаралупами волоського горіха (1), ЛЦ-сорбентом (2) та Ц-сорбентом (3).

Дослідження кінетики сорбції метиленового синього показало, що максимальна швидкість адсорбції барвника спостерігається протягом перших 30 хвилин контакту (рис. 5.10).

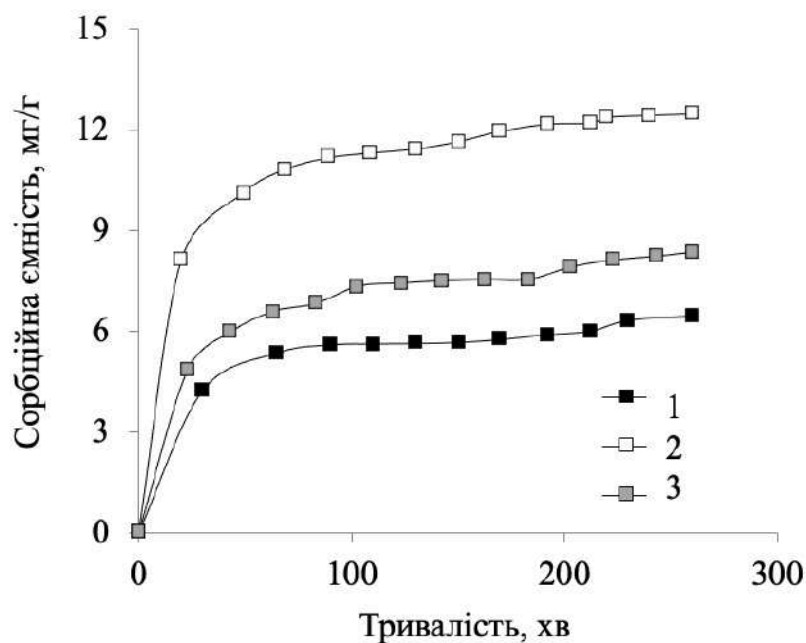


Рисунок 5.10 – Адсорбція метиленового синього як функція часу на шкаралупах волоського горіха (1), ЛЦ-сорбенті (2) та Ц-сорбенті (3).

За цей час концентрація метиленового синього в розчині знижується більш ніж на половину за використання ЛЦ-сорбенту. Подальше зниження концентрації барвника в розчині відбувається повільно, а повна сорбційна рівновага досягається протягом 180 хв контакту. Вихідні зразки шкаралупи волоського горіха та Ц-сорбенту характеризуються майже постійною швидкістю сорбції барвника протягом 200 хв від початку контакту. Повна сорбційна рівновага для цих матеріалів була досягнута протягом 230 хв. Подальші вимірювання протягом наступних 4 годин показали, що концентрація метиленового синього у розчині не змінюється, тому проводити процес далі недоцільно.

Кінетичні моделі адсорбції барвника на вихідних шкаралупах та модифікованих ЛЦ- та Ц-сорбентах представлені на рис. 5.11. Розраховані значення коефіцієнтів відповідних кінетичних моделей представлені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5 – Параметри адсорбційних кінетичних моделей поглинання метиленового синього на вихідних шкаралупах волоського горіху (1), ЛЦ-сорбенті (2) та Ц-сорбенті (3)

| Зразок | $Q_{\text{експ.}}, \text{ мг/г}$ | Псевдо-першого порядку | | | Псевдо-другого порядку | | | Внутрішньо-дифузійна | | |
|--------|----------------------------------|------------------------|----------------------------------|--------|------------------------|----------------------------------|--------|------------------------------|-----|--------|
| | | $k_1, \text{ хв}^{-1}$ | $Q_{\text{розр.}}, \text{ мг/г}$ | R^2 | $k_2, \text{ мг/г хв}$ | $Q_{\text{розр.}}, \text{ мг/г}$ | R^2 | $k_2, \text{ мг/г хв}^{1/2}$ | C | R^2 |
| 1 | 6,5 | $6,90 \cdot 10^{-3}$ | 2,0 | 0,8678 | $8,72 \cdot 10^{-3}$ | 6,5 | 0,9948 | 0,1682 | 3,7 | 0,8734 |
| 2 | 12,4 | $1,89 \cdot 10^{-2}$ | 7,3 | 0,8502 | $5,28 \cdot 10^{-3}$ | 13,0 | 0,9999 | 0,3221 | 7,8 | 0,8982 |
| 3 | 8,4 | $1,13 \cdot 10^{-2}$ | 3,3 | 0,8869 | $5,31 \cdot 10^{-3}$ | 8,7 | 0,9971 | 0,2634 | 4,2 | 0,9222 |

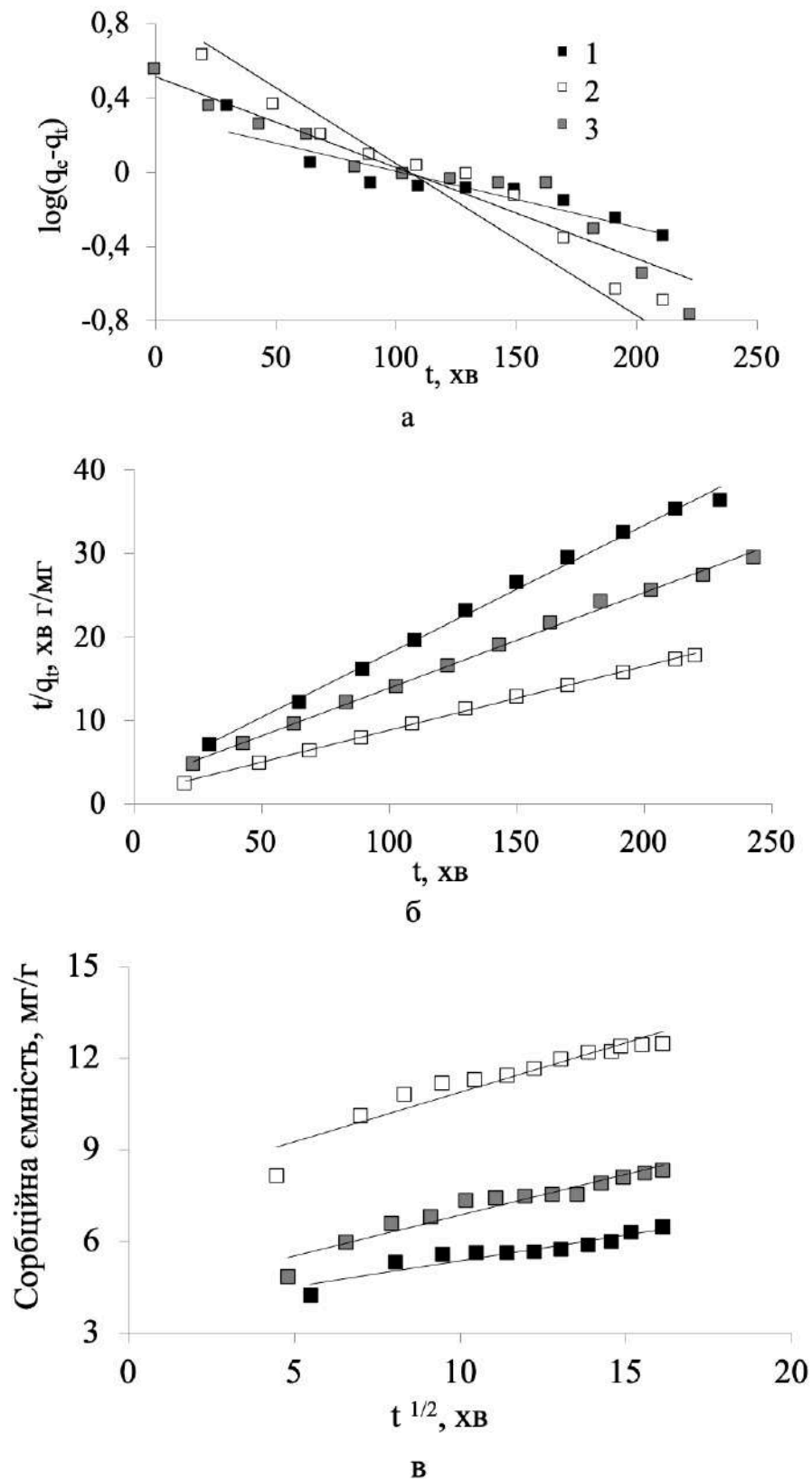


Рисунок 5.11 – Кінетичні моделі адсорбції метиленового синього на шкаралупах волоського горіха (1), ЛЦ-сорбенті (2) та Ц-сорбенті (3): а – псевдо-першого порядку, б – псевдо-другого порядку, в – внутрішньодифузійна.

Результати досліджень показали, що в даному випадку модель псевдо-другого порядку найкраще описує кінетику сорбції метиленового синього на вихідних та модифікованих шкаралупах.

Для вивчення впливу концентрації барвників різної природи на сорбційну здатність Ц-сорбенту та ЛЦ-сорбенту використовували модельні розчини синтетичних барвників, зокрема метиленового синього, метилового фіолетового та мурексиду. Катіонні барвники, до яких відносяться метиловий фіолетовий і метиленовий синій, у водних розчинах дисоціюють за типом солі аміаку і дають «забарвлені катіони», які є складними органічними радикалами, і аніонами мінеральної кислоти. На відміну від основних барвників, кислотний барвник мурексид має «забарвлений аніон» і катіон аміаку (рис. 5.12).

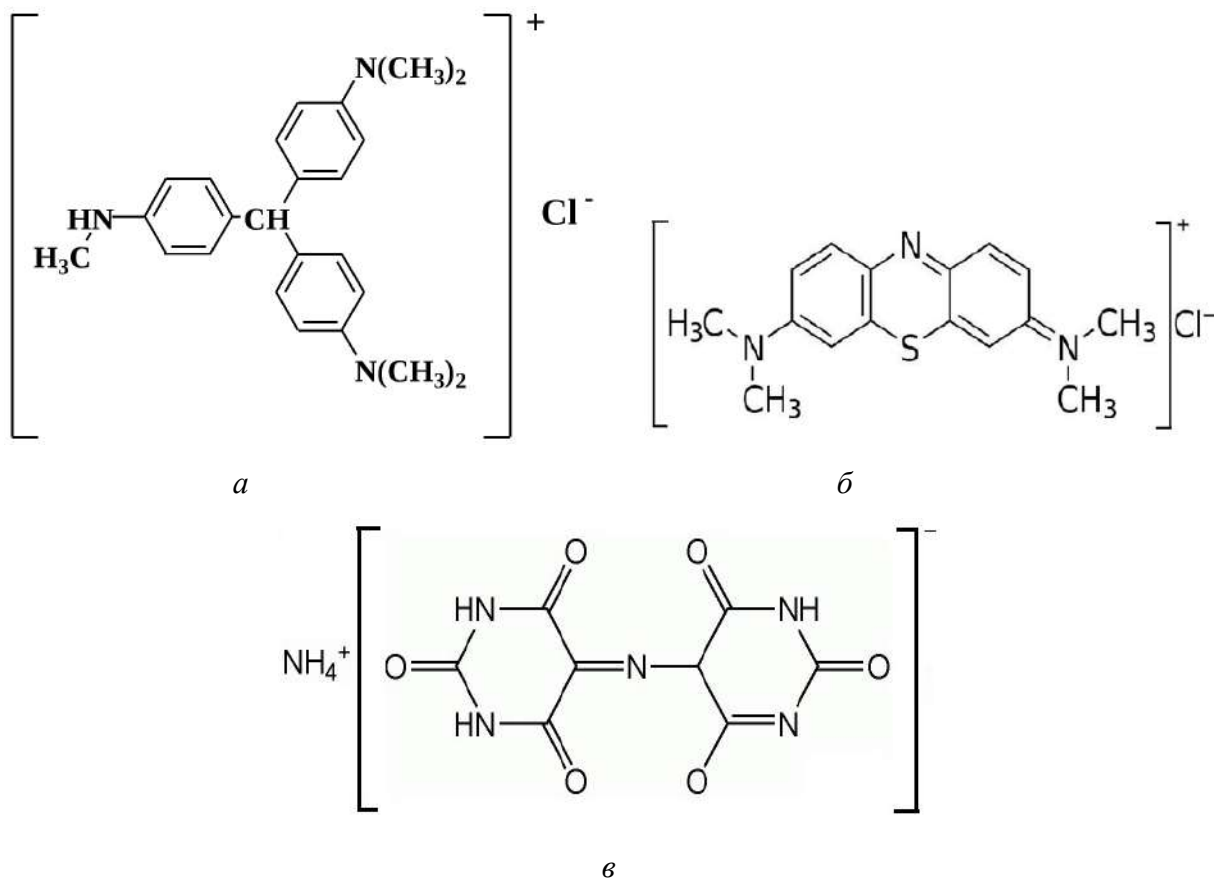


Рисунок 5.12 – Будова основних (а, б) і кислотного (в) барвників:

а – метиловий фіолетовий; б – метиленовий блакитний; в – мурексид.

Результати на рис. 5.13 показують, що обидва сорбційні матеріали відрізняються один від одного за своєю сорбційною здатністю щодо метиленового

синього, метилового фіолетового та мурексиду. Сорбція швидко зростає зі збільшенням концентрації барвників до 300 мг/дм^3 . За концентрації 700 мг/дм^3 для метиленового синього і метилового фіолетового та за концентрації 500 мг/дм^3 для мурексиду адсорбційна здатність досягала найвищих значень $40\text{--}60 \text{ мг/г}$ для катіонних барвників і $10\text{--}14 \text{ мг/г}$ для аніонного барвника.

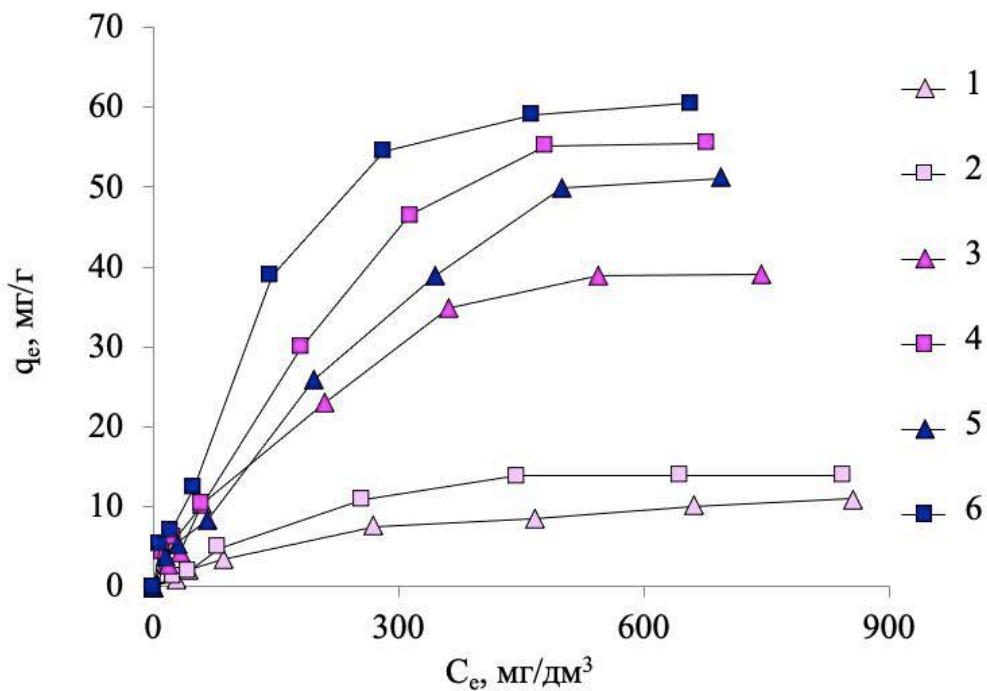
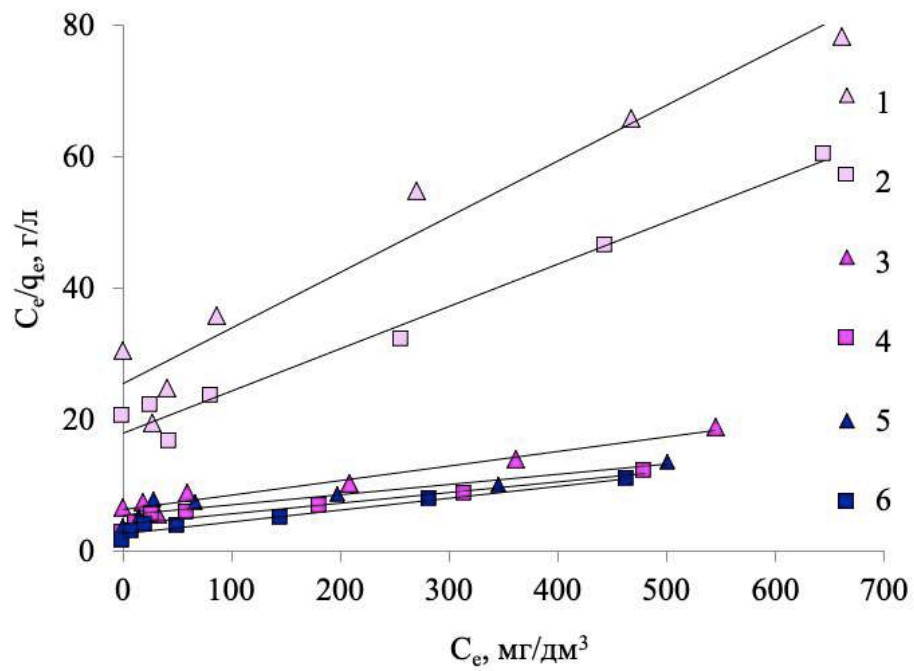


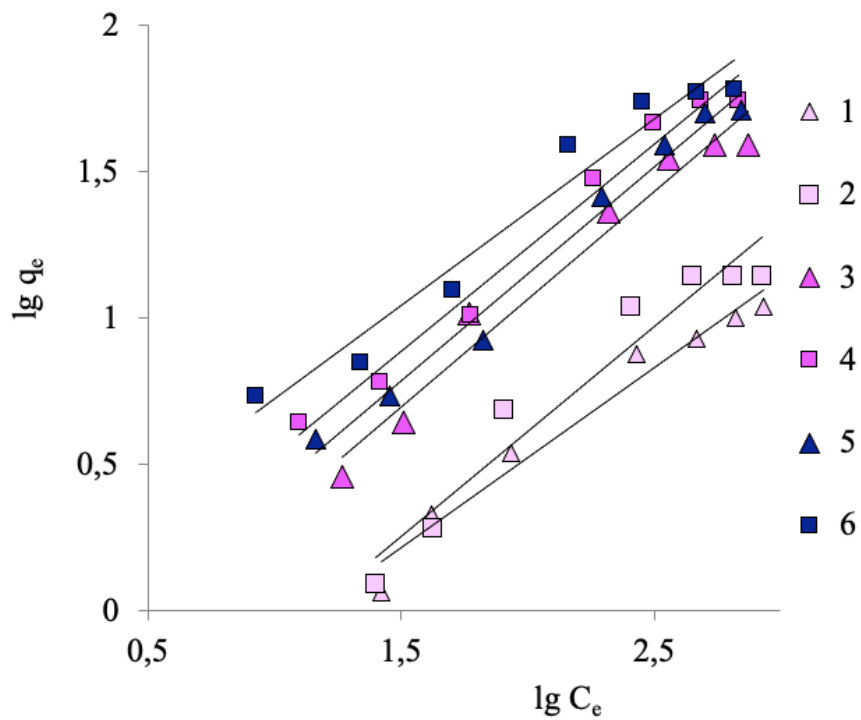
Рисунок 5.13 – Ізотерми сорбції барвників мурексиду (1, 2), метилового фіолетового (3, 4) та метиленового синього (5, 6) на Ц-сорбенті (1, 3, 5) та ЛЦ-сорбенті (2, 4, 6).

Така різниця в сорбційних властивостях досліджуваних матеріалів пов'язана з природою барвників. Висока спорідненість сорбентів до катіонних барвників пов'язана з властивостями їхньої поверхні – лігноцелюлозні матеріали можуть мати негативний заряд у водному середовищі, що може бути пов'язано з дисоціацією електролітично активних груп на поверхні матеріалу.

Лінійні форми ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха адсорбції барвників на ЛЦ-сорбенті та Ц-сорбенті показано на рис. 5.14, а відповідні константи наведено в табл. 5.6.



а



б

Рисунок 5.14 – Ізотерми адсорбції Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б) барвників мурексиду (1, 2), метилового фіолетового (3, 4) та метиленового синього (5, 6) на Ц-сорбенті (1, 3, 5) та ЛЦ-сорбенті (2, 4, 6).

Таблиця 5.6 – Параметри ізотерм адсорбції

| Зразок | Ленгмюра | | | Фрейндліха | | |
|----------------------|-------------------------------|--------------|--------|-------------------------------|------|--------|
| | K_L , мг/дм ³ | Q_p , мг/г | R^2 | K_F , дм ³ /г | n | R^2 |
| Метиленовий синій | | | | | | |
| ЛЦ-сорбент | $2,71 \cdot 10^{-3}$ | 65,7 | 0,9843 | 1,22 | 1,57 | 0,9794 |
| Ц-сорбент | $2,57 \cdot 10^{-3}$ | 55,7 | 0,9921 | 2,07 | 1,36 | 0,9842 |
| Метиловий фіолетовий | | | | | | |
| ЛЦ-сорбент | $3,8 \cdot 10^{-3}$ | 62,5 | 0,9899 | 5,67 | 1,41 | 0,9816 |
| Ц-сорбент | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | 44,8 | 0,927 | 2,59 | 1,35 | 0,9773 |
| Мурексид | | | | | | |
| ЛЦ-сорбент | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | 15,6 | 0,9934 | 6,68 | 1,39 | 0,9788 |
| Ц-сорбент | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | 11,8 | 0,9926 | 5,22 | 1,61 | 0,9675 |

За результатами аналізу значень коефіцієнтів кореляції можна зробити висновок про те, що процес адсорбції є складним і є результатом реалізації не лише фізичної адсорбції, а й має місце хемосорбція, тобто взаємодія йонів барвників з функціональними групами структурних компонентів рослинних біосорбентів.

Розраховані за графіком значення Q_p для ЛЦ-сорбенту та Ц-сорбенту дуже близькі до експериментальних даних – різниця становить майже 8 % для метиленового синього, майже 12 % для метилового фіолетового та майже 7 % для мурексиду.

5.3 Окисна обробка шкаралуп кісточок абрикосу в середовищі оцтової кислоти для підвищення їх поглинальної здатності щодо синтетичних барвників

З метою зменшення експериментального навантаження під час дослідження способу модифікування кісточок абрикос та для ґрунтового дослідження впливу умов окисної обробки на показники біосорбентів був реалізований план повного факторного експерименту типу 2^2 . Обробку шкаралуп пероксидом гідрогену в

середовищі оцтової кислоти проводили за температури 95 °С протягом різного часу. Співвідношення тверда речовина:рідина складало 1:5. Як фактори, що впливають на якісні показники біосорбентів були обрані наступні змінні (x_i): x_1 – концентрація H_2O , %; x_2 – тривалість обробки, хв. Рівні та інтервали варіювання факторів обробки для реалізації матриці планування експерименту типу 2^2 наведено у табл. 5.7.

Таблиця 5.7 – Рівні та інтервали варіювання і кодування факторів x_i

| Фактори (x_i) | Рівні варіювання факторів | | | Інтервал варіювання (Δx_i) |
|-----------------------------------|---------------------------|------|-----|--------------------------------------|
| | (+1) | (-1) | (0) | |
| x_1 – концентрація H_2O_2 , % | 9 | 3 | 6 | 3 |
| x_2 – тривалість обробки, хв | 150 | 30 | 90 | 60 |

Перехід від натуральних до кодованих значень параметрів обробки здійснюється за формулою (5.1).

$$x_{ik} = \frac{x_{in} - x_{0i}}{\Delta x_i}, \quad (5.1)$$

де x_{ik} – кодоване значення фактора, x_{in} – натуральне значення фактора, x_{0i} – нульовий рівень, Δx_i – інтервал варіювання фактору.

В процесі обробки шкаралуп з використанням сильних окисників структурні компоненти полісахаридної та ароматичної природи можуть одночасно приймати участь в реакціях хімічного перетворення. Реакції розчинення лігніну та його видалення завжди супроводжуються частковою деградацією целюлози та геміцелюлоз. Інтенсивність перебігу тих чи інших процесів визначається головним чином параметрами обробки. Вплив одночасно декількох параметрів на якісні показники кінцевого продукту є неоднозначним. Збільшення концентрації модифікуючих агентів в межах одного часу обробки має більш яскраво виражений вплив на реакції перетворення рослинних полімерів, аніж зміна тривалості в межах однієї концентрації реагентів. Для максимально точного відтворення

експериментальних даних як математичну модель було обрано поліноміальну експериментально-статистичну модель третього порядку (5.2).

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1x_2 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2 + b_6x_1^2x_2 + b_7x_1x_2^2 + b_8x_1^3 + b_9x_2^3, \quad (5.2)$$

де y_i – показники біосорбентів, b_0 – b_9 – коефіцієнти математичної моделі, x_1 і x_2 – значення змінних факторів у кодованій формі.

Матриця планування, а також результати експериментальних досліджень для обраних факторів, що досліджували в процесі окисного модифікування шкаралуп кісточок абрикосу представлені в табл. 5.8.

Таблиця 5.8 – Матриця планування для двох факторів

| № досліджу | Параметри | | Показники | | | |
|------------|-----------|-------|-----------|-------|-------|-------|
| | x_1 | x_2 | y_1 | y_2 | y_3 | y_4 |
| 1 | 1 | 1 | 47,33 | 59,20 | 11,49 | 91,90 |
| 2 | 1 | 0 | 52,25 | 50,79 | 18,49 | 90,10 |
| 3 | 1 | -1 | 62,21 | 37,83 | 34,90 | 78,50 |
| 4 | -1 | 1 | 75,35 | 41,54 | 35,73 | 69,75 |
| 5 | -1 | 0 | 77,63 | 36,91 | 39,61 | 68,42 |
| 6 | -1 | -1 | 82,59 | 33,74 | 45,05 | 51,54 |
| 7 | 0 | 0 | 65,59 | 44,22 | 28,49 | 79,70 |

Значення y_i предсталено як усереднене значення для трьох паралельних експериментальних визначень. Відносна похибка складає менше 10 %. Наведені результати свідчать про те, що збільшення концентрації H_2O_2 в модифікуючій суміші з 3 % до 9 % сприяє перебігу реакцій делігніфікація у випадку проведення обробки

протягом перших 30 хв. Вміст ароматичної складової за цих умов зменшується на 23 %. Вихід біосорбенту зменшується на 25 % за рахунок видалення не лише лігніну. Крім лігніну, також відбувається розчинення та видалення екстрактивних речовин різної природи та мінеральних речовин. Вміст високомолекулярної полісахаридної складової зростає на 10 %.

Зі збільшенням концентрації H_2O_2 в модифікуючій суміші для тривалості обробки 150 хв має місце зменшення вмісту ароматичної складової на 32 %, виходу – на 37 %. Очевидно, що делігніфікація супроводжується також реакціями деструкції геміцелюлозних цукрів. Вміст целюлози за цих параметрів процесу збільшується на 30 %. Також спостерігається покращення сорбційної здатності одержаних матеріалів щодо органічних барвників зі збільшенням витрат пероксиду гідрогену та тривалості обробки.

За результатами обробки даних експериментальних досліджень одержано рівняння регресії, що адекватно описують процес одержання біосорбентів зі шкаралуп кісточок абрикосу. Розраховані значення критеріїв Кохрена для y_1 , y_2 , y_3 та y_4 складають 0,1529, 0,1052, 0,1134 та 0,1512 відповідно. Дисперсії є однорідними, оскільки розраховані значення критеріїв Кохрена є меншими за табличне значення (0,66). Значення коефіцієнтів b_i (також коефіцієнти, що за результатами статистичної перевірки визначені як незначущі), відповідних рівнянь регресії наведені в табл. 5.9.

Відносні похибки моделей y_1 , y_2 , y_3 та y_4 складають 3,83, 2,92, 2,90 та 1,67 %. Оцінку одержаних математичних моделей виконано з урахуванням критеріїв Стюдента (t-критерій), значення яких та висновки про значимість також наведено в табл. 5.9. Табличне значення t-критерію – 2,36.

На рис. 5.15 наведено проєкції кривих відгуку показників y_1 - y_4 одержання біосорбентів на площину факторного простору. Показано, що зміна значень технологічних факторів впливає на вихід кінцевого продукту, вміст в ньому лігніну та целюлози. Зі збільшенням тривалості процесу та концентрації окиснюючого агента відбувається зменшення виходу біосорбентів, зменшення в них вмісту лігніну та до збільшення вмісту целюлози.

Таблиця 5.9 – Значення коефіцієнтів рівнянь регресії та оцінка t-критеріїв відповідних рівняння регресії

| Коефіцієнти рівняння регресії | Математичні моделі/Критерій Стюдента | | | |
|-------------------------------------|--|--|---|---|
| | у ₁ t-критерій оцінка | у ₂ t-критерій оцінка | у ₃ t-критерій оцінка | у ₄ t-критерій оцінка |
| b_0 | 66,75/750,2 (значимий) | 44,18/500,2 (значимий) | 27,98/365,6 (значимий) | 80,09/891,27 (значимий) |
| b_1 | -9,67/58,37 (значимий) | 7,33/36,06 (значимий) | -11,33/63,93 (значимий) | 9,66/45,92 (значимий) |
| b_2 | -6,16/21,34 (значимий) | 5,04/22,19 (значимий) | -6,79/37,87 (значимий) | 7,80/38,05 (значимий) |
| b_3 | -3,02/60,33 (значимий) | 3,87/43,69 (значимий) | -3,02/37,89 (значимий) | 1,44/38,05 (значимий) |
| b_4 | -1,74/0,034 (не значимий) | 0,25/2,19 (значимий) | -0,71/8,61 (значимий) | -2,23/20,32 (значимий) |
| b_5 | 3,01/45,32 (значимий) | -1,11/10,58 (значимий) | 4,01/40,53 (значимий) | -7,26/67,24 (значимий) |
| b_6 | 3,13/1,22 (не значимий) | 0,89/7,83 (значимий) | 0,47/3,12 (значимий) | 2,07/13,23 (значимий) |
| b_7 | 0,24/24,71 (значимий) | -1,83/12,40 (значимий) | 2,60/20,44 (значимий) | 0,29/0,50 (не значимий) |
| b_8 | 1,99/0,68 (не значимий) | $2,67 \cdot 10^{-3}/0,04$ (не значимий) | $1,30 \cdot 10^{-13}/0,23$ (не значимий) | $5,39 \cdot 10^{-14}/0,19$ (не значимий) |
| b_9 | -3,35/23,68 (значимий) | 1,58/9,10 (значимий) | -1,17/9,26 (значимий) | 0,49/1,48 (не значимий) |

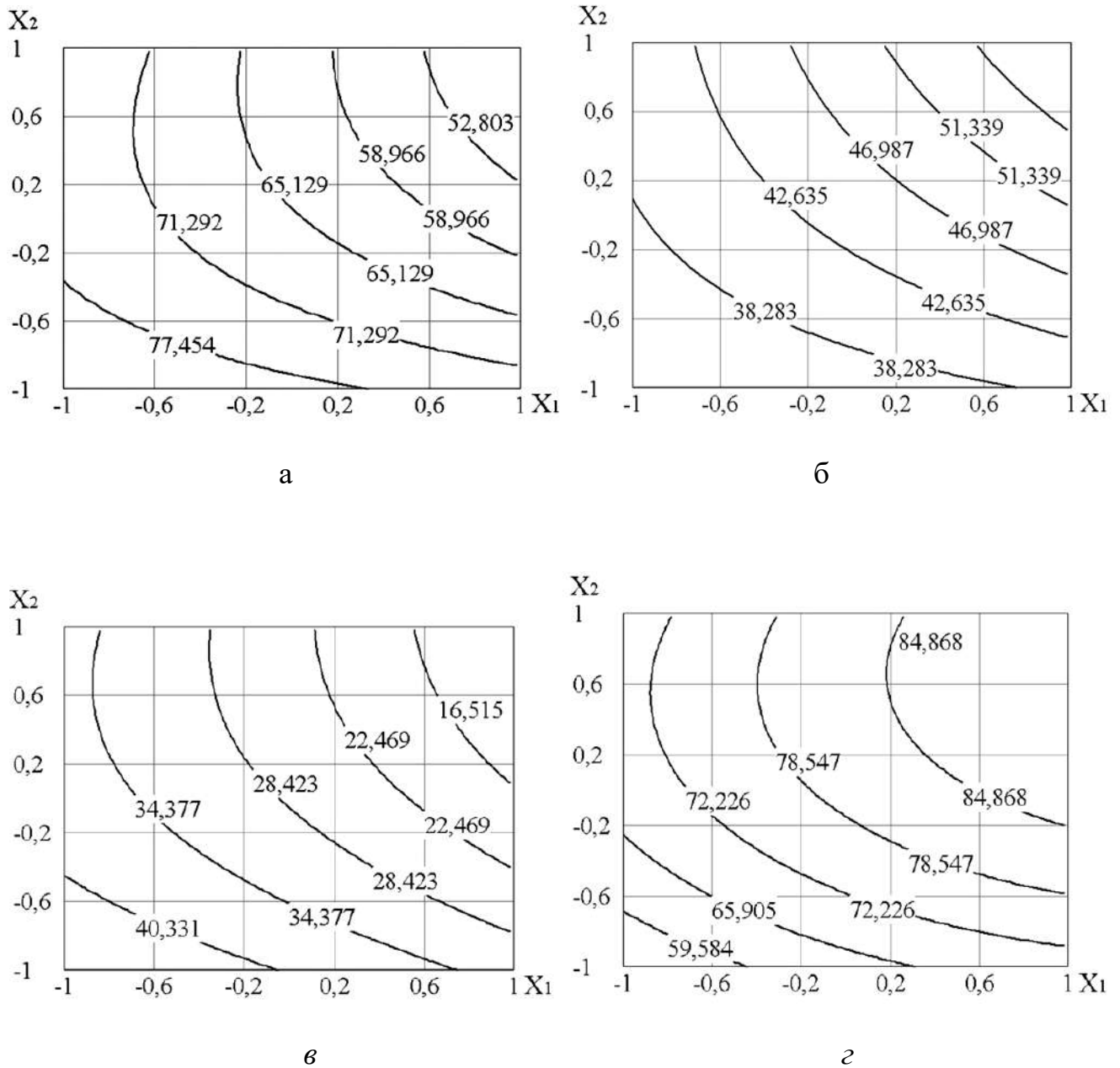


Рисунок 5.15 – Проекції кривих відгуку y_1 – y_4 на площину факторного простору x_1 та x_2 : а – y_1 ; б – y_2 ; в – y_3 ; г – y_4 .

В даному випадку зміна обох параметрів окисної обробки характеризується рівнозначним впливом на якісні показники сорбційних матеріалів. Сорбційна здатність одержаних біосорбентів щодо органічних барвників покращується.

На рис. 5.16 наведено 3D-поверхні прогнозування показників біосорбентів, які були побудовані за одержаними рівняннями регресії. Представлені дані свідчать про те, що максимальної сорбційної здатності можна досягти за умов окисної обробки шкаралуп кісточок абрикосу розчином, що містить H_2O_2 концентрацією 9 %, і за

тривалості обробки протягом 120 хв.

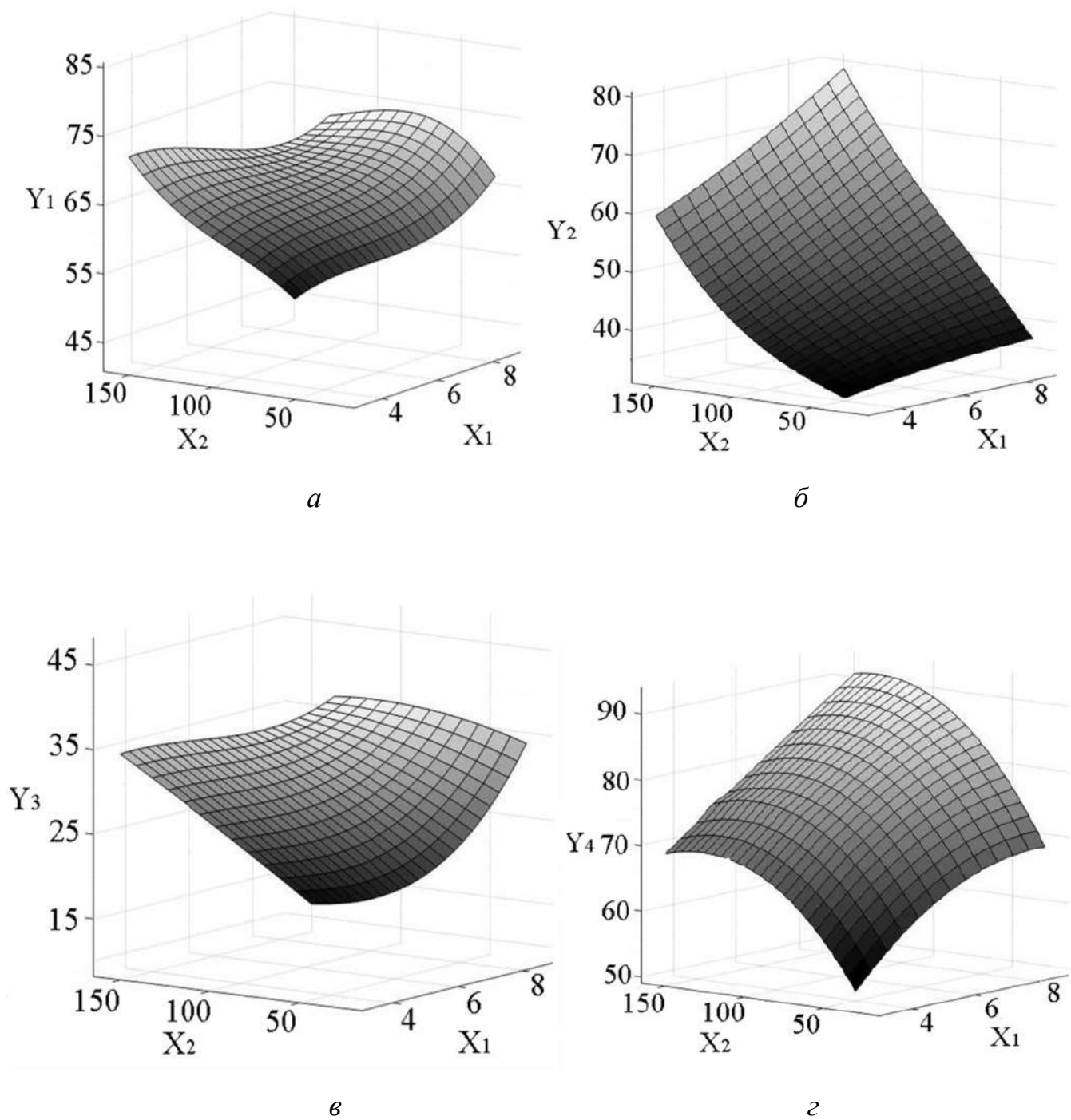


Рисунок 5.16 – 3D-поверхні прогнозування показників біосорбентів:

a – виходу, %; *б* – вмісту целюлози, %;

в – вмісту лігніну, %;

г – ефективності сорбції метиленового синього.

Проведення обробки шкаралуп кісточок абрикосу за таких умов призведе до значного видалення структурних компонентів за рахунок видалення компонентів нецелюлозного характеру, лігніну, а також частини геміцелюлоз. Тому необхідним є пошук оптимальних параметрів одержання біосорбентів, які забезпечать одержання поглиначів з високою сорбційною здатністю за максимального виходу [24].

Задача пошуку оптимальних значень є багатокритеріальною. Тому для знаходження компромісного рішення було застосовано об'єднання критеріїв (показників якості) з використанням узагальненої функції бажаності Харрінгтона. Шкалу бажаності для кожного y_i представлено у табл. 5.10.

Таблиця 5.10 – Шкала бажаності для y_i сорбентів та результати оптимізації

| Показник y_i | Шкала бажаності | | Значення в точці оптимуму | |
|-------------------|-----------------|----------------|---------------------------|------------------|
| | Дуже добре | Дуже погано | Розрахункові | Експериментальні |
| | | | | |
| y_1 | 82,6 | 47,3 | 50,3 | 50,8 |
| y_2 | 59,2 | 33,7 | 58,2 | 56,2 |
| y_3 | 11,5 | 45,0 | 12,7 | 12,9 |
| y_4 | 91,9 | 51,5 | 91,4 | 91,0 |

Встановлено, що оптимальними параметрами обробки шкаралуп кісточок абрикосу розчином пероксиду гідрогену в середовищі оцтової кислоти є концентрація H_2O_2 9 % та тривалість 120 хв. Для цих параметрів узагальнена функція бажаності Харрінгтона характеризується найбільшим значенням, яке складає 0,7822. Розраховані та експериментальні значення показників якості біосорбентів в точці оптимуму також наведено в табл. 5.10. В наступних дослідженнях використовували саме зразок біосорбенту, одержаний за оптимальних умов.

На рис. 5.17 наведено ІЧ-спектри вихідних шкаралуп кісточок абрикосу та біосорбенту на його основі. Широка смуга поглинання в діапазоні $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ для обох зразків вказує на наявність валентних коливань гідроксильних груп як фенольних так і спиртових. Смуга поглинання за 2900 см^{-1} характерна для

асиметричним та симетричним валентних коливань С–Н зв'язків в $-\text{CH}_3$ та $-\text{CH}_2-$ групах. Смуга поглинання за 1747 см^{-1} в обох зразках відповідає валентним коливанням С=О груп. Деформаційні коливання Н–О–Н кристалізаційної води ідентифіковані за наявністю смуги поглинання за 1635 см^{-1} . Смуги поглинання за 1508 , 1468 та 1423 см^{-1} є характерними для скелетних валентних коливань С=C зв'язку в ароматичному кільці лігніну. Полоси поглинання в діапазоні 1325 - 1378 см^{-1} відповідають деформаційним коливанням О–Н зв'язків фенолів [8].

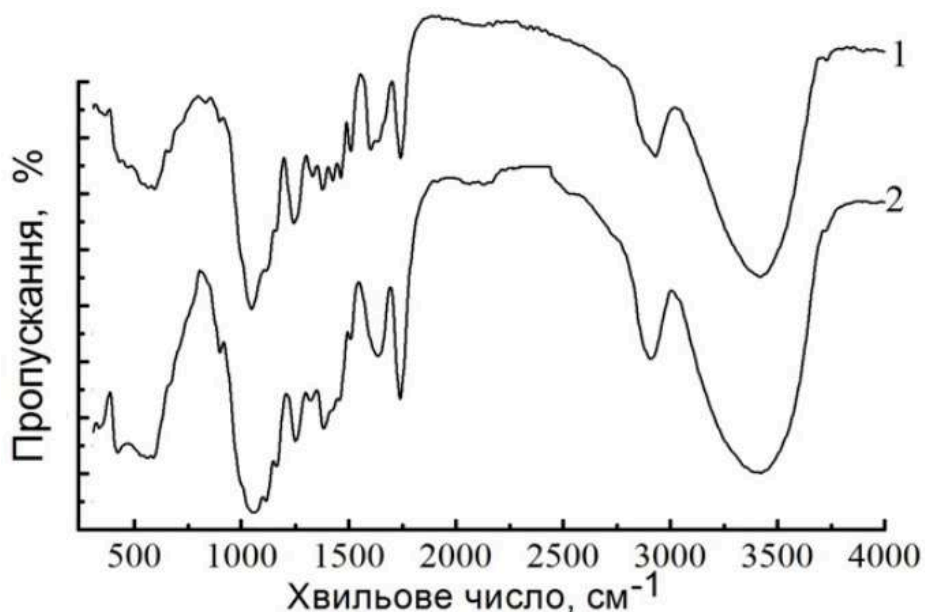


Рисунок 5.17 – ІЧ-спектри вихідних шкаралуп кісточок абрикосу (1) та біосорбенту на його основі (2).

Смуга поглинання при 1243 см^{-1} відповідає коливанням С=О зв'язку в структурних одиницях лігніну. В діапазоні 1000 - 1155 см^{-1} присутні смуги поглинання, які є характерними для валентних коливань С–О зв'язків первинних, вторинних та третинних гідроксильних груп целюлози. Смуга поглинання при 899 см^{-1} це смуга кристалічності целюлози. Смуга поглинання при 830 см^{-1} є характерною для деформаційних коливань С–Н зв'язків ароматичного кільця лігніну.

З наведених спектрів видно, що в рослинному біосорбенті зменшується інтенсивність смуг поглинання в області 1423 - 1508 см^{-1} , які є характерними для скелетних коливань С=C зв'язків структурних одиниць лігніну. Це чітко свідчить про перебіг реакцій окиснення та видалення лігніну з рослинного матеріалу під час

обробки пероксидом гідрогену в середовищі оцтової кислоти. Крім того, така обробка сприяє підвищенню ступеня кристалічності целюлози, про що свідчить підвищення інтенсивності смуги поглинання за 899 см^{-1} . А це в свою чергу свідчить про часткове видалення низькомолекулярних полісахаридних складових.

Характеристика структурних та сорбційних властивостей шкаралуп кісточок абрикосу та біосорбенту на його основі представлена в табл. 5.11. Представлені результати показують, що в результаті обробки покращуються сорбційні властивості рослинного матеріалу завдяки змінам в його хімічному складі.

Таблиця 5.11 – Характеристика структурних та сорбційних властивостей шкаралуп кісточок абрикосу та біосорбенту на його основі

| Матеріал | Вміст целюлози, % | Вміст лігніну, % | Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$ | Об'єм адсорбційних пор, $\text{см}^3/\text{г}$ | Ефективність поглинання метиленового синього, % |
|----------------------------|-------------------|------------------|--|--|---|
| Шкарлупи кісточок абрикосу | 28,1 | 48,3 | 1,3 | 0,03 | 60,1 |
| Біосорбент | 56,2 | 12,9 | 1,5 | 0,12 | 90,8 |

Визначення кінетичних характеристик поглинання катіонного барвника метиленового синього проводили на вихідному та модифікованому зразку шкаралуп кісточок абрикосу з використанням модельного розчину з концентрацією барвника $100\text{ мг}/\text{дм}^3$. Дослідження проводили в статичних умовах. Отримані залежності наведено на рис. 5.18.

Наведені дані показують, що максимальна швидкість абсорбції синтетичного барвника характерна для біосорбенту з більшим вмістом целюлозної складової. На такому матеріалі максимальне поглинання метиленового синього відповідає першим 10 хв процесу, протягом яких концентрація токсиканту у розчині зменшується у два рази. Граничне значення сорбції досягається протягом 2 год. Надалі проведення

процесу сорбції є недоцільним, оскільки концентрація метиленового синього не зменшується.

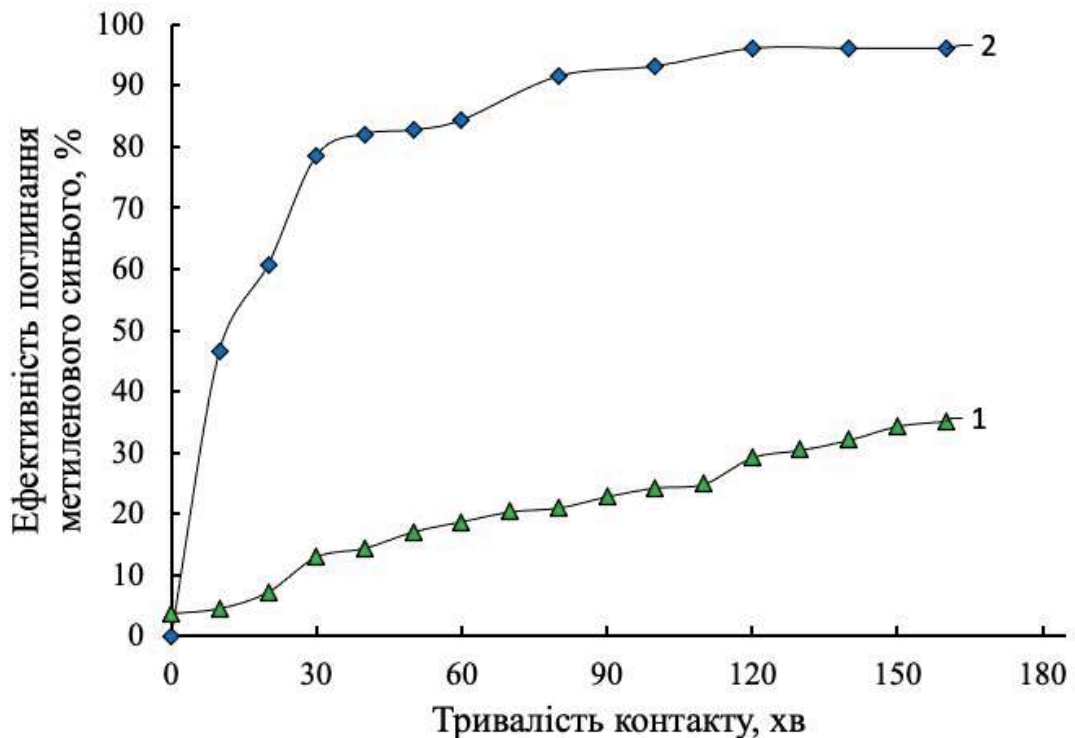


Рисунок 5.18 – Залежність ефективності поглинання метиленового синього від часу адсорбції на необроблених шкаралупах кісточок абрикосу (1) та на біосорбенті на основі кісточок абрикосу (2).

Результати дослідження впливу концентрації барвників різної природи на сорбційну здатність одержаного біосорбенту представлено на рис. 5.19. Як видно з наведених даних, одержаний біосорбент проявляє найбільшу сорбційну здатність по відношенню до метиленового синього, який є катіонним барвником, що дисоціює на «забарвлені» катіони, які є складними органічними радикалами, і аніони мінеральної кислоти. Висока спорідненість модифікованого рослинного матеріалу до катіонного барвника пов'язана з електрокінетичними властивостями поверхні лігноцелюлозного матеріалу. Ефективність поглинання катіонних барвників залежить також від їхньої просторової будови та молекулярної маси. Саме цим можна пояснити меншу сорбційну ємність одержаного біосорбенту по відношенню до метилового фіолетового.

Сорбційна ємність біосорбенту за мурексидом, який є кислотним барвником, є меншою на 25 %, порівнюючи з метиленовим синім. Розглядаючи процес сорбції з точки зору теорії фарбування рослинних матеріалів, поглинання та фіксація барвників відбувається не тільки за рахунок адсорбції в порах, але і за рахунок хімічної взаємодії йонів барвника з функціональними групами рослинного матеріалу. Кислотний барвник має меншу хімічну спорідненість до лігноцелюлозного матеріалу, оскільки його забарвлена частина у водному середовищі має негативний заряд, як і поверхня лігноцелюлозного матеріалу, що є причиною виникнення сили електростатичного відштовхування.

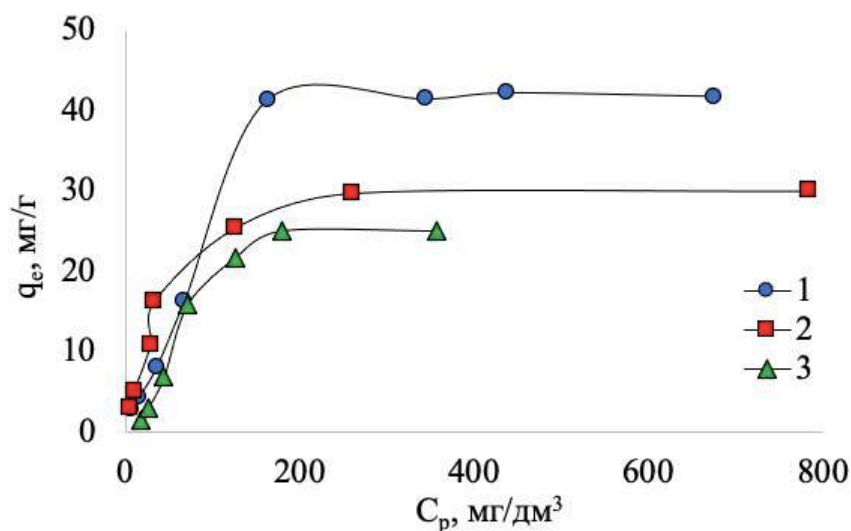


Рисунок 5.19 – Ізотерми адсорбції барвників на модифікованих шкаралупах кісточок абрикосу: 1 – метиленовий синій; 2 – метиловий фіолетовий; 3 – мурексид.

Модель Ленгмюра була використана для детального опису процесу адсорбції барвників на біосорбенті з шкаралуп кісточок абрикосу. Ізотерми адсорбції органічних барвників на біосорбенті в лінійному вигляді наведені на рис. 5.20. Залежності величини питомої адсорбції від рівноважної концентрації барвників можна описати рівнянням Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \cdot [C_p / (K + C_p)], \quad (5.3)$$

де A_{∞} – ємність моношару, мг/г; C_p – концентрація барвника у стані рівноваги, мг/л; K – константа адсорбційної рівноваги.

Константи моделі Ленгмюра розраховували графічним способом. Для цього рівняння (5.3) перевели у лінійну форму:

$$1/A = 1/A_{\infty} + [1/(A_{\infty} \cdot K)] \cdot (1/C_p), \quad (5.4)$$

Ізотерми адсорбції катіонних та аніонного барвників на біосорбенті у лінійному вигляді в координатах $1/A$ від $1/C_p$ представлено на рис. 5.20. Екстраполяція залежності на ось ординат формує відрізок, який відповідає $1/A_{\infty}$, а тангенс кута нахилу прямої дорівнює K/A_{∞} . Результати виконаних розрахунків представлено в табл. 5.12.

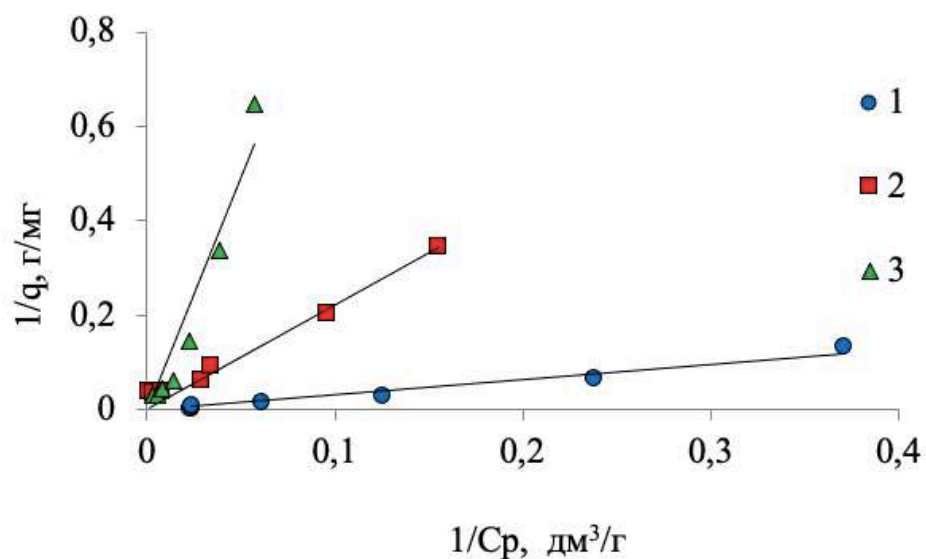


Рисунок 5.20 – Ізотерми адсорбції барвників у лінійному вигляді для поглинання: 1 – метиленового синього; 2 – метилового фіолетового; 3 – мурексиду.

Таблиця 5.12 – Параметри рівняння Ленгмюра для адсорбції барвників на біосорбенті зі шкаралуп кісточок абрикосу

| Органічний барвник | Параметри рівняння | | |
|-----------------------|--------------------|--------------|------|
| | A | A_{∞} | K |
| Метиленовий синій | 42,2 | 52,8 | 16,2 |
| Метилловий фіолетовий | 29,7 | 27,0 | 13,2 |
| Мурексид | 32,5 | 33,3 | 2,94 |

Наведені результати свідчать, що розраховані за графіком величини максимальної адсорбції A_{∞} синтетичних органічних барвників на біосорбенті відповідають експериментальним значенням адсорбції A .

5.4 Лужне модифікування шкаралуп волоського горіху для використання в очищенні водних систем як сорбенту

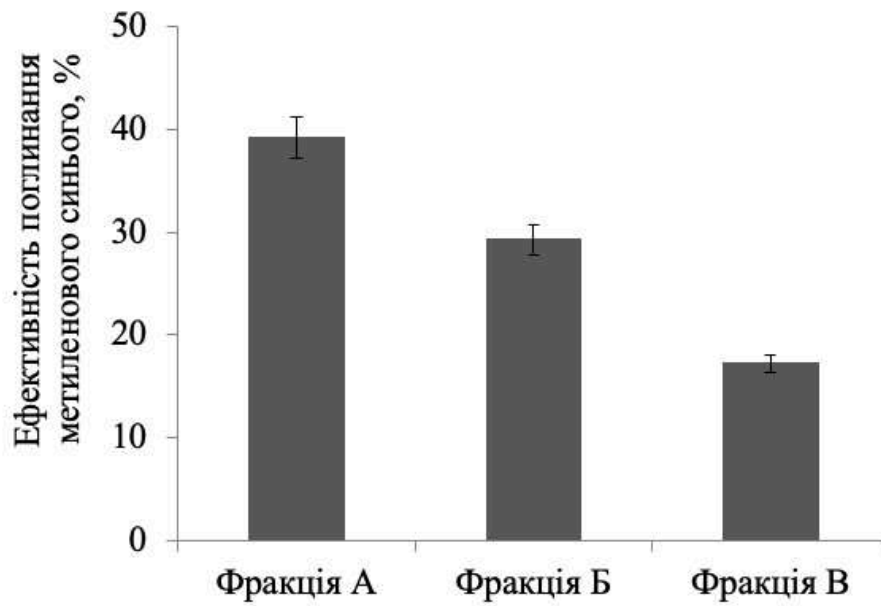
Іншим способом, який забезпечить одержання ефективних сорбційних матеріалів, може бути лужна обробка. За такої організації процесу, в залежності від умов виконання, може мати місце часткова деструкція геміцелюлоз та нецелюлозних компонентів, видалення різних екстрактивних речовин, а це призведе до формування розвинутої поруватої структури.

Дослідження сорбційних властивостей різних фракцій немодифікованих шкаралуп волоського горіху представлено на рис. 5.21. Фракційний склад лігноцелюлозного матеріалу має суттєвий вплив на його сорбційні властивості. Зменшення розміру частинок немодифікованих шкаралуп волоських горіхів призводить до збільшення поглинання синтетичного барвника з 17,2 % для фракції з найбільшими розмірами 1,5-2,0 мм до 39,2 % для фракції з найменшими розмірами 0,5-1,0 мм. Статична обмінна ємність рослинного матеріалу щодо Na^+ збільшується в середньому на 30 % для кожної фракції.

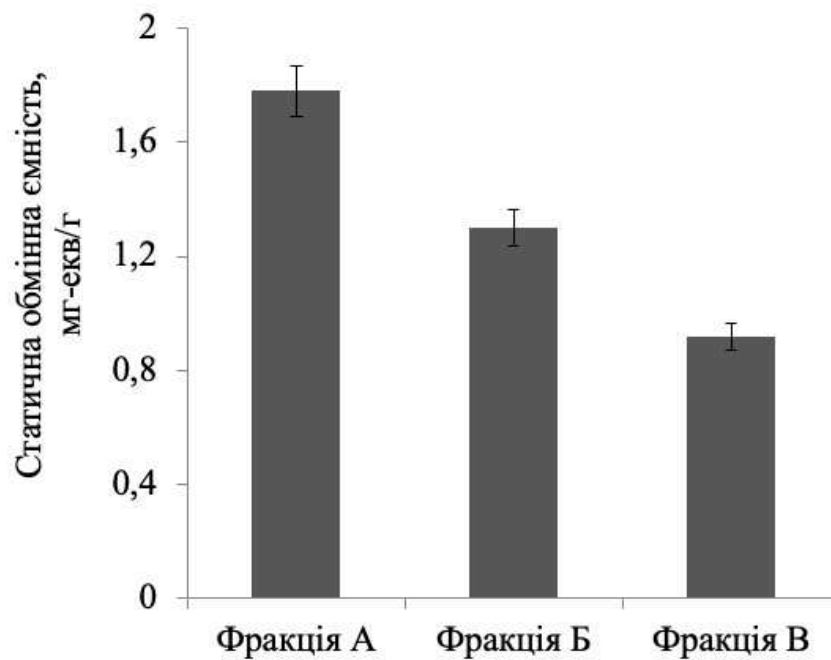
Для поліпшення сорбційної здатності рослинного матеріалу поряд із подрібненням можна застосовувати хімічне модифікування. Простим і дешевим способом одержання біосорбенту є обробка рослинного матеріалу розчином лугу. У результаті процесу лужного модифікування шкаралуп горіхів з різним фракційним складом 5 % розчином NaOH були отримані порошкоподібні біосорбенти, характеристика яких наведена на рис. 5.22.

Результати показують, що тривалість лужної обробки суттєво впливає на вихід біосорбенту (рис. 5.22а), а також на їхню сорбційну здатність (рис. 5.22б). Зміна тривалості з 60 до 180 хв призводить до зменшення виходу продукту. Це відбувається завдяки видаленню частини ароматичних сполук, низькомолекулярних геміцелюлоз,

екстрактивних речовин, що, в свою чергу, сприяє формуванню пористої структури біосорбенту.

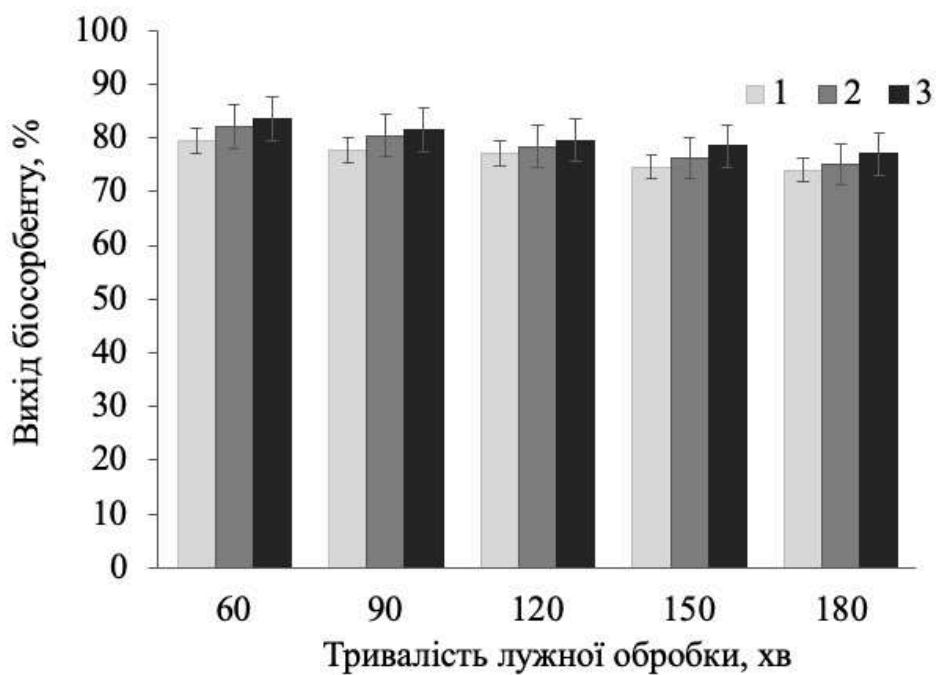


а

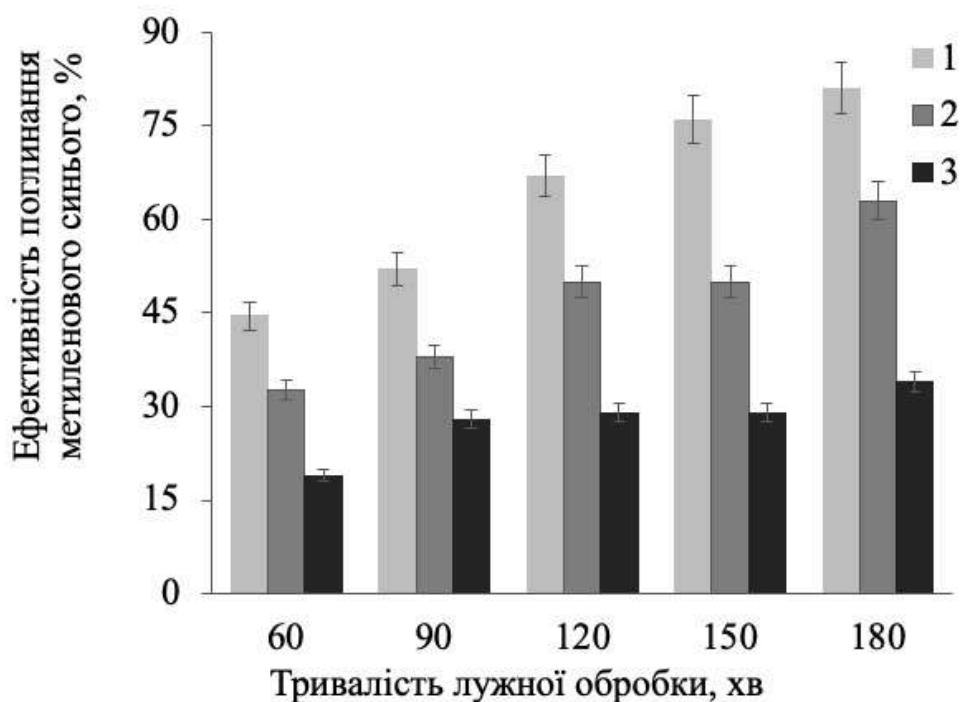


б

Рисунок 5.21 – Вплив фракційного складу шкаралуп волоських горіхів на ефективність поглинання барвника метиленового синього (а) та статичну обмінну ємність за Na^+ (б).



а



б

Рисунок 5.22 – Вплив тривалості обробки шкаралуп волоського горіху на вихід біосорбентів (а) та їхню сорбційну здатність (б):

1 – фракція А; 2 – фракція Б; 3 – фракція В.

Ефективність поглинання катіонного барвника покращується майже вдвічі із збільшенням тривалості лужної обробки. Максимальною сорбційною спорідненістю характеризується зразок, отриманий лужним модифікуванням фракції А шаралуп волоського горіху протягом 180 хв.

Вплив рН розчину барвника на ефективність сорбції досліджували на біосорбенті, отриманому модифікуванням шкаралуп горіхів лужним розчином протягом 180 хв та порівнювали з вихідним матеріалом (рис. 5.23). Збільшення рН розчину метиленового синього має позитивний вплив на сорбцію катіонного барвника для обох досліджених матеріалів. Максимальна сорбція досягнута за значення рН на рівні 6.

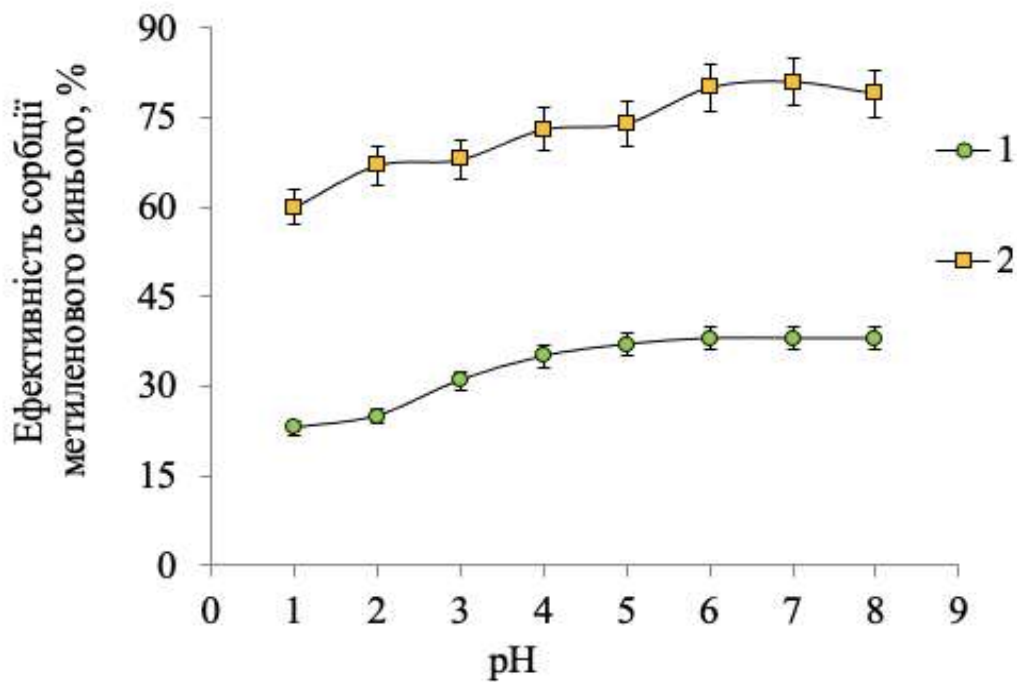


Рисунок 5.23 – Вплив рН розчину барвника на ефективність видалення метиленового синього: 1 – шкаралупи волоських горіхів; 2 – біосорбент лужної обробки шкаралупи волоських горіхів.

Дослідження кінетики поглинання синтетичного барвника на вихідному та модифікованому матеріалі показало, що максимальна швидкість адсорбції досягнута на початку процесу протягом перших 30 хвилин контакту (рис. 5.24). У випадку модифікованого біосорбенту концентрація йонів метиленового синього в розчині зменшилася більш ніж на половину протягом перших 30 хв контакту. Наступне

зниження концентрації відбувається повільніше. Повна сорбційна рівновага досягається протягом 240 хвилин. Наступне збільшення тривалості контакту є недоцільним.

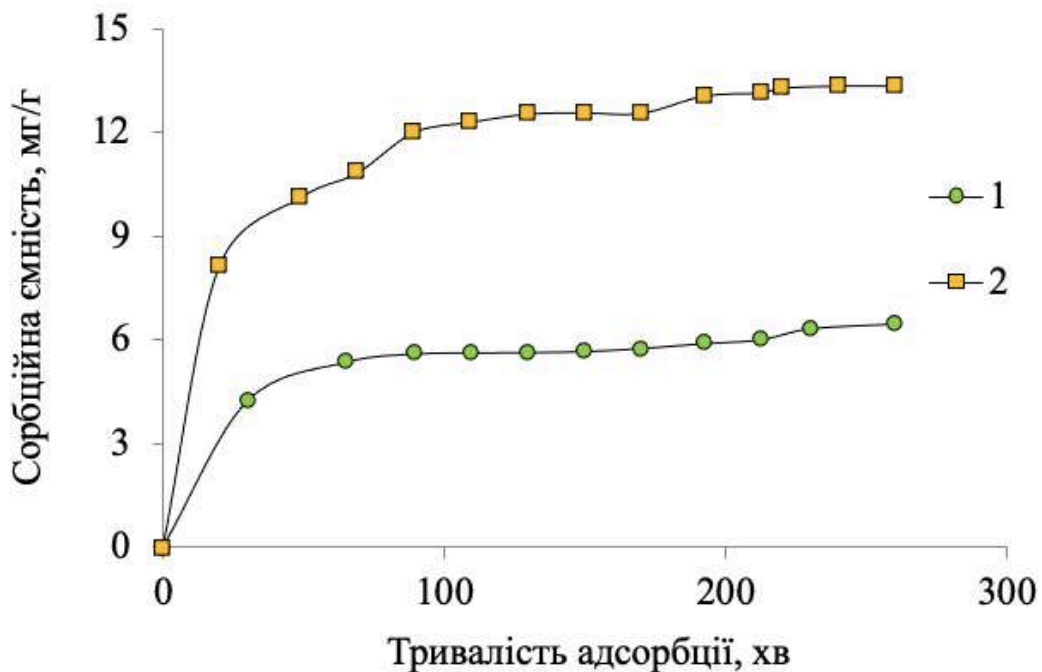


Рисунок 5.24 – Сорбція барвника як функція часу: 1 – шкаралупи волоських горіхів; 2 – біосорбент лужної обробки шкаралуп волоських горіхів.

Кінетичні моделі сорбції катіонного барвника метиленового синього на шкаралупах волоських горіхів та одержаному біосорбенті представлені на рис. 5.25, а значення коефіцієнтів відповідних моделей в табл. 5.13.

Отримані дані вказують на те, що кінетична модель псевдо-першого порядку не підходить для опису сорбції, оскільки значення розрахованої сорбційної ємності (q_p) не відповідають експериментальним значенням ($Q_{\text{експ}}$). У той же час R^2 моделей псевдо-другого порядку перевищує 0,99, що вказує на їхню придатність для опису процесів адсорбції барвника.

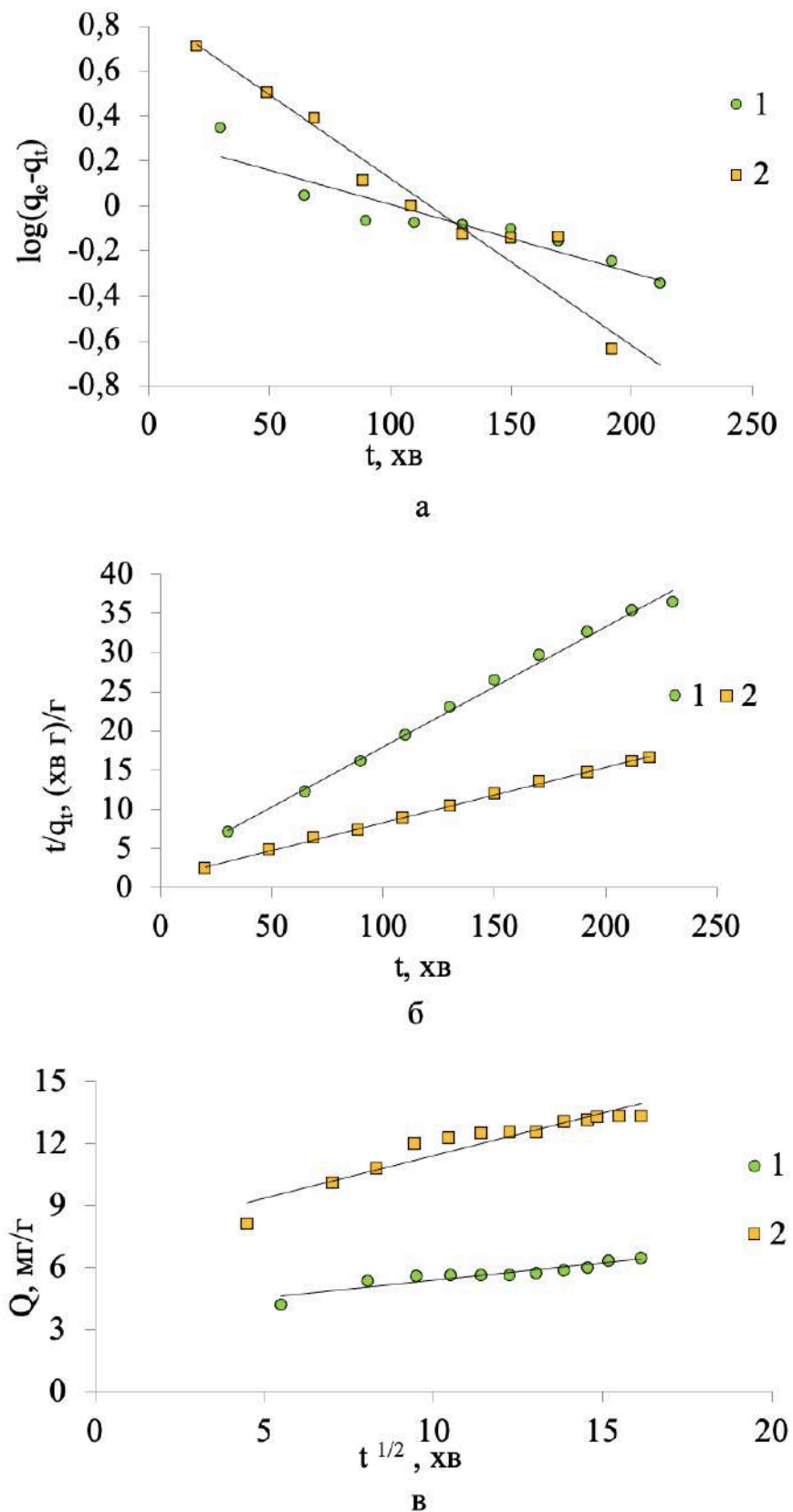


Рисунок 5.25 – Кінетичні моделі псевдо-першого порядку (а), псевдо-другого порядку (б) та внутрішньодифузійна (в) сорбції катіонного барвника:
 1 – шкаралупи волоських горіхів; 2 –біосорбент лужної обробки шкаралуп волоських горіхів

Таблиця 5.13 – Параметри кінетичних моделей адсорбції барвника

| Тип моделі | Параметри | Зразок | |
|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| | | Шкаралупи волоських горіхів | Біосорбент |
| - | $Q_{\text{експ}}$, мг/г | 6,5 | 13,3 |
| Псевдо-першого порядку | k_1 , хв ⁻¹ | $6,90 \cdot 10^{-3}$ | $1,88 \cdot 10^{-2}$ |
| | q_p , мг/г | 2,0 | 7,3 |
| | R^2 | 0,8678 | 0,9429 |
| Псевдо-другого порядку | k_2 , мг/г хв | $8,72 \cdot 10^{-3}$ | $4,36 \cdot 10^{-3}$ |
| | q_p , мг/г | 6,5 | 14,2 |
| | R^2 | 0,9948 | 0,9987 |
| Внутрішньодифузійна | K_3 , мг/г хв мг ^{1/2} | 0,1682 | 0,4104 |
| | C | 3,7 | 7,3 |
| | R^2 | 0,8734 | 0,8932 |

Низьке значення R^2 для внутрішньодифузійної моделі свідчить про те, що адсорбція катіонного барвника на матеріалах є складним процесом, що включає адсорбцію метиленового синього на поверхні та його дифузію всередину матеріалів.

5.5 Обробка шкаралуп волоського горіху ортофосфатною кислотою для збільшення їх сорбційної здатності щодо катіонного барвника

Для надання вихідному матеріалу додаткових сорбційних властивостей наряду з механічною обробкою доцільно застосувати хімічне модифікування. В роботі для дослідження впливу концентрації H_3PO_4 та тривалості обробки на властивості гідролізованих лігноцелюлозних матеріалів використовували фракцію В подрібнених шкаралуп волоських горіхів. Результати досліджень представлені на рис. 5.26.

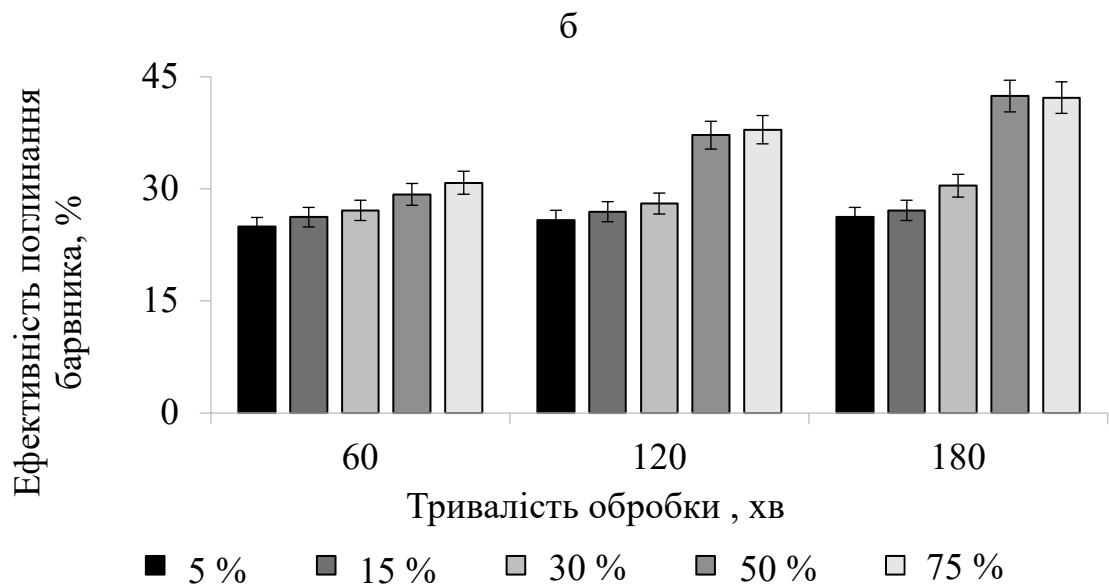
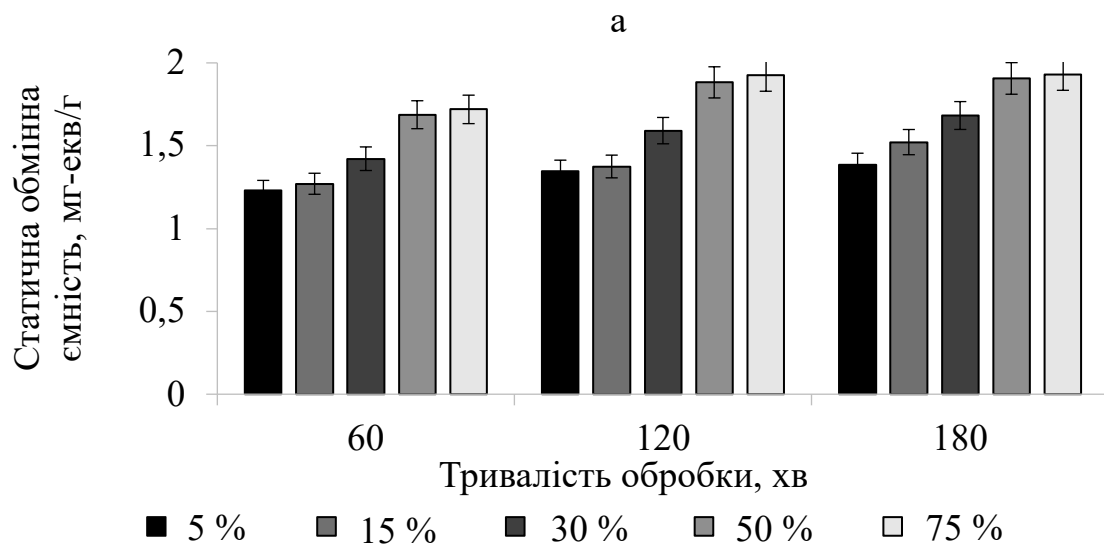
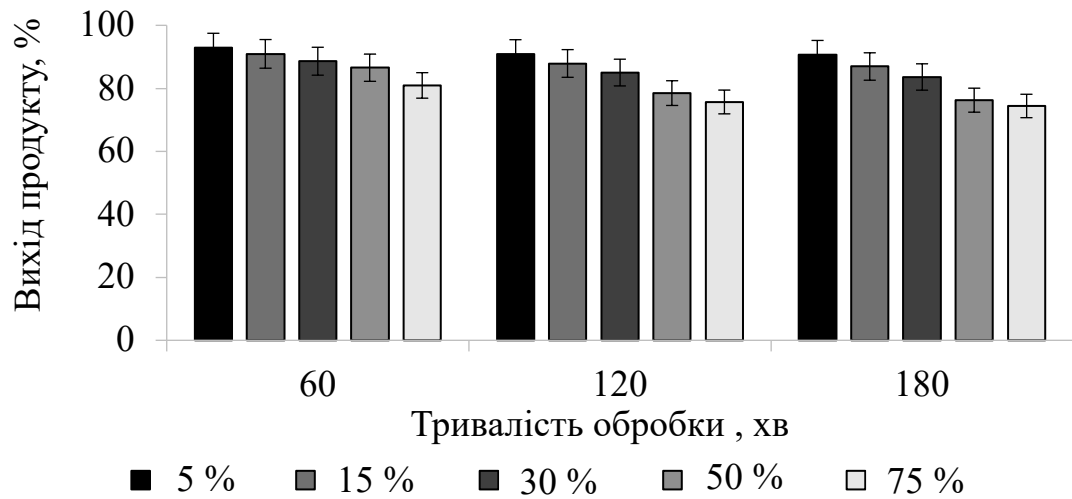


Рисунок 5.26 – Вплив концентрації H_3PO_4 та тривалості обробки на вихід (а) гідролізованого лігноцелюлозного продукту, статичну обмінну ємність за Na^+ (б) та ефективність вилучення метиленового синього (в).

Зі збільшенням концентрації неорганічної кислоти від 5 до 75 % спостерігається зменшення виходу кінцевого продукту для всього дослідженого діапазону тривалості процесу. Причому першим 60 хв обробки відповідає максимальне зменшення маси продукту. Це, в свою чергу, може свідчити про розчинення екстрактивних речовин та низькомолекулярної фракції полісахариду. Наступне збільшення тривалості обробки до 180 хв мало впливає на вихід гідролізованого лігноцелюлозного продукту.

За збільшення концентрації неорганічної кислоти спостерігається зростання статичної обмінної ємності, але за умови, що модифікування відбувається не більше 120 хв. Подальша обробка не призводить до підвищення зазначеного показника.

В процесі обробки рослинної сировини зі збільшенням параметрів процесу також збільшується показник ефективності поглинання метиленового синього, причому зростання його значення відбувається і з підвищенням концентрації H_3PO_4 до 75 %, і з підвищенням тривалості обробки до 180 хв. Це можна пояснити тим, що в процесі модифікування відбувається видалення з рослинної сировини частини екстрактивних органічних та неорганічних речовин, деполімеризація полісахаридних складових, що призводить до утворення поруватої структури у гідролізованих лігноцелюлозних продуктах. Поглинання катіонного барвника на таких сорбентах відбувається як за рахунок фізичної адсорбції, так і за механізмами хемосорбції за участю функціональних груп модифікованого рослинного матеріалу.

За результатами експерименту були розраховані рівняння регресії процесу фосфорилювання шкаралуп волоських горіхів, які мають наступний вигляд:

$$y_1 = 98,084 - 0,0377x_1 - 0,101x_2 - 0,0013x_1x_2 - 0,0005x_1^2 + 0,0003x_2^2;$$

$$y_2 = 25,25 - 0,1589x_1 + 0,0128x_2 + 0,0021x_1x_2 + 0,0012x_1^2 - 0,00069x_2^2;$$

$$y_3 = 0,937 + 0,0051x_1 + 0,0051x_2 + 0,000077x_1x_2 + 0,00023x_1^2 - 0,00014x_2^2.$$

Значення коефіцієнтів кореляції для наведених рівнянь наближається до 1, що свідчить про адекватний опис процесу одержання гідролізованих лігноцелюлозних сорбентів.

Для знаходження оптимального рішення було вирішено застосувати об'єднання показників якості з використанням узагальненої функції бажаності. Шкалу бажаності по кожному з показників y_i наведено у табл. 5.14.

Таблиця 5.14 – Шкала бажаності для показників гідролізованих лігноцелюлозних сорбентів та результати оптимізації

| Показник y_i | Шкала бажаності | | Значення в точці оптимуму | |
|--|-----------------|-------------|---------------------------|------------------|
| | Дуже добре | Дуже погано | Розрахункова | Експериментальне |
| | | | | |
| Вихід сорбенту, % | 92,8 | 74,4 | 80,1 | 80,8 |
| Ефективність поглинання метиленового блакитного, % | 42,2 | 24,9 | 35,2 | 36,0 |
| Статична обмінна ємність за Na^+ , мг-екв/г | 1,9 | 1,2 | 1,7 | 1,7 |

За результатами розрахунків було встановлено, що оптимальними параметрами процесу є концентрація кислоти 54,8 % та тривалість 120 хв. Саме для цих технологічних параметрів узагальнена функція бажаності Харрінгтона характеризується максимальним значенням, яке становить 0,7612. Розраховані та експериментальні значення y_i в точці оптимуму також наведено в табл. 5.15. Подальше вивчення сорбційної здатності гідролізованої сировини вивчали з використанням зразку біосорбенту, одержаного за оптимальних параметрів.

Результати дослідження кінетики сорбції метиленового синього на біосорбенті представлені на рис. 5.27. Протягом перших 20 хвилин спостерігається швидке зниження концентрації барвника, а потім протягом 300 хвилин концентрація поступово знижується повільніше, ймовірно, тому, що відбувається заповнення пор біосорбенту, що призводить до уповільнення дифузії молекул барвника вглиб пор. Час встановлення рівноваги складає близько 300 хв, оскільки протягом цього періоду досягається максимальна адсорбція.

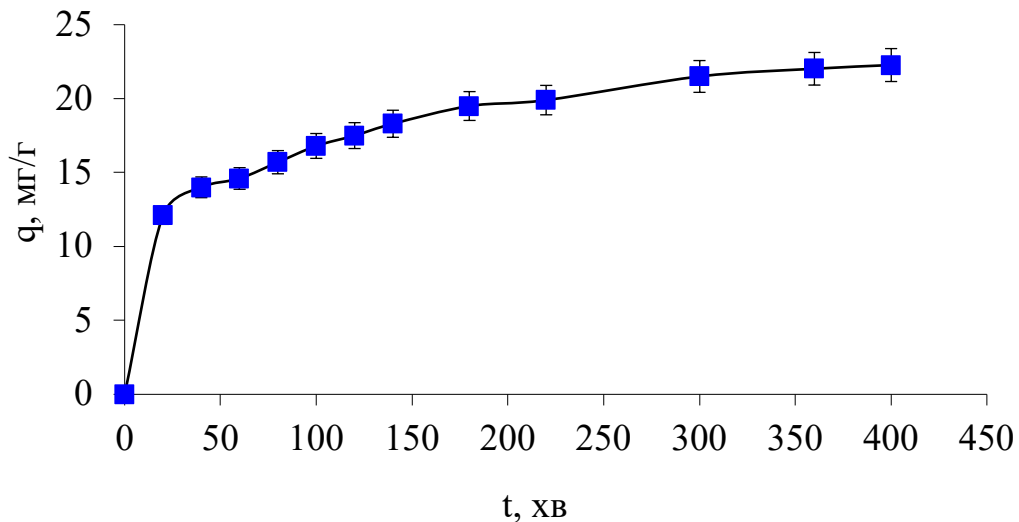
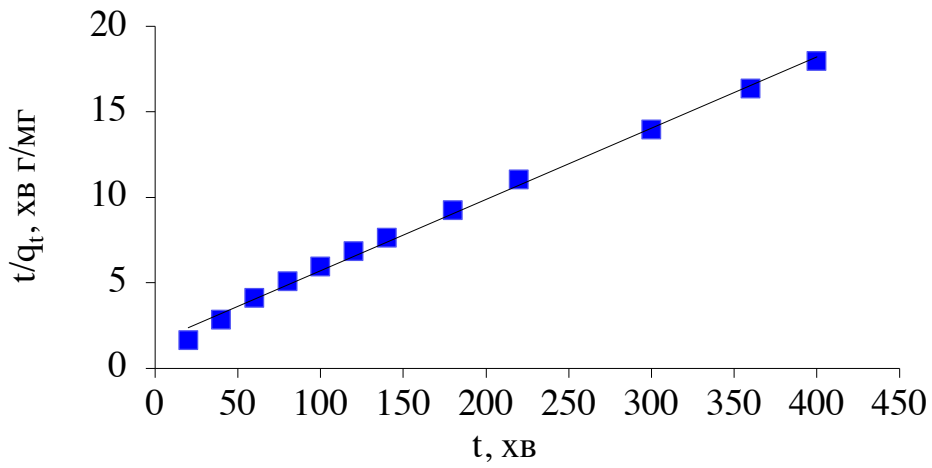


Рисунок 5.27 – Вплив тривалості адсорбції на сорбційну ємність гідролізованого біосорбенту щодо метиленового синього.

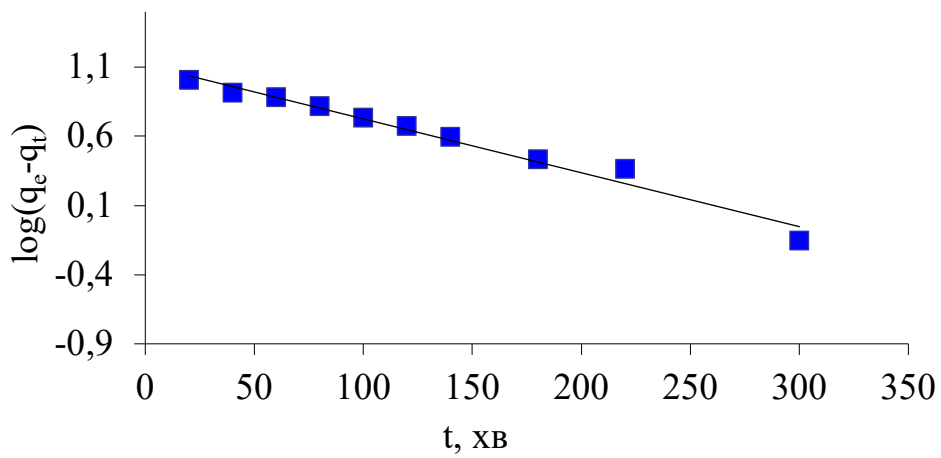
Придатність моделей псевдопершого та псевдодругого порядку, а також внутрішньодифузійної було перевірено для сорбції метиленового синього на біосорбенті (рис. 5.28). Параметри, отримані з трьох кінетичних моделей, наведено в таблиці 5.16.

Значення коефіцієнта детермінації R^2 , що становить 0,9323, підтверджує, що модель псевдо-першого порядку є непридатною для опису адсорбції синтетичного барвника на гідролізованих шкаралупах волоського горіху, а зв'язок між концентрацією барвника у розчині та швидкістю адсорбції є нелінійною. Розраховані рівноважні значення адсорбції не збігаються з експериментальними.

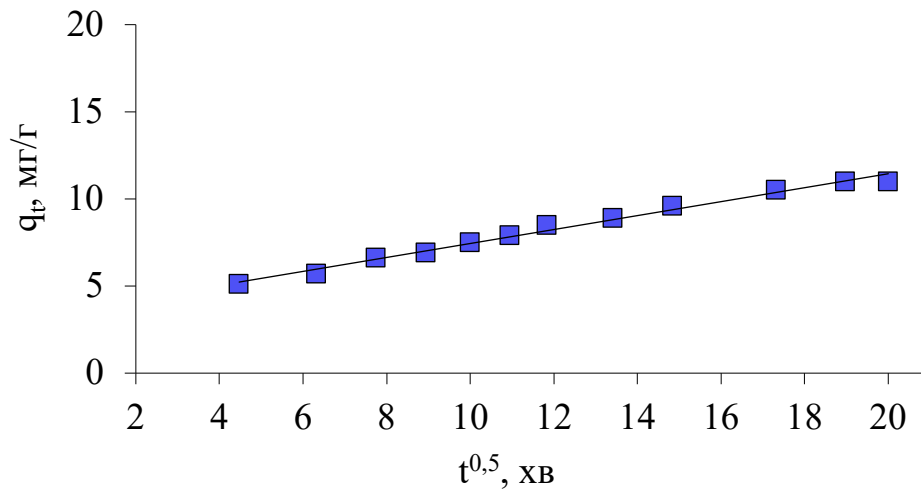
Лінійна модель псевдо-другого порядку показує, що залежність є лінійною. Розрахункові значення сорбційної ємності близькі до експериментальних (табл. 5.15). Коефіцієнт кореляції R^2 для даної моделі становить 0,9961, що вказує на те, що модель псевдо-другого порядку підходить для опису кінетики адсорбції метилового фіолетового на одержаному біосорбенті.



a



б



в

Рисунок 5.28 – Графіки псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядку (б) та внутрішньодифузійної (в) сорбції метилового синього на гідролізованому біосорбенті.

Таблиця 5.15 – Параметри кінетики адсорбції метилового синього на гідролізованому біосорбенті

| Тип моделі | Параметри | Значення |
|------------------------|--------------------------------|----------|
| Псевдо-першого порядку | $k_1, \text{хв}^{-1}$ | 0,008 |
| | $q_p, \text{мг/г}$ | 11,67 |
| | R^2 | 0,9323 |
| Псевдо-другого порядку | $k_2, \text{мг/г хв}$ | 0,0012 |
| | $q_p, \text{мг/г}$ | 24,0 |
| | R^2 | 0,9961 |
| Внутрішньодифузійна | $K_3, \text{мг/г хв мг}^{1/2}$ | 0,26 |
| | C | 3.32 |
| | R^2 | 0,9589 |

Згідно з графіком, залежність сорбційної здатності q_t від часу $t^{0,5}$ є нелінійною, що вказує на те, що хімічна взаємодія меншою мірою впливає на швидкість адсорбції барвника та його дифузії. Коефіцієнт R^2 (0,9589) показує відхилення від лінійності. Значення C більше за нуль, що вказує на певний вплив дифузії прикордонного шару на адсорбцію барвника.

Вплив концентрації метилового синього на адсорбцію на гідролізованому біосорбенті (рис. 5.29) свідчить про те, що хімічне модифікування покращує сорбційні властивості рослинних матеріалів. Класичні адсорбційні моделі Ленгмюра та Фрейндліха були обрані для аналізу рівноваги між адсорбованою кількістю барвника і залишковою його концентрацією у розчині. Лінійна форма ізотерми Ленгмюра описує моношарову адсорбцію на однорідній поверхні за постійної температури без взаємодії між адсорбованими молекулами. Ізотерма Фрейндліха описує багатшарову адсорбцію на неоднорідній поверхні. Лінійні форми ізотерм адсорбції барвника представлені на рис. 5.29.

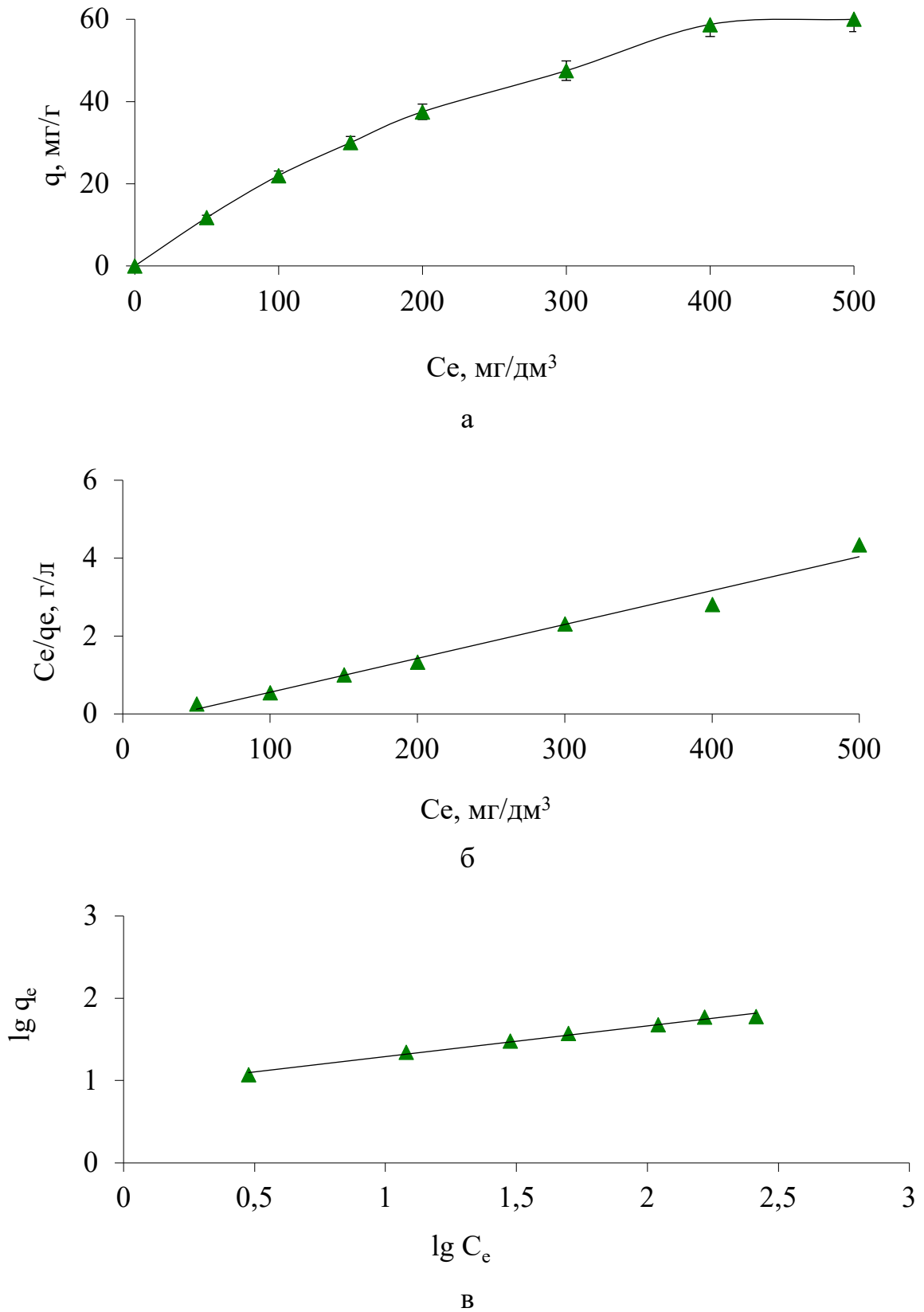


Рисунок 5.29 – Ізотерма адсорбції метиленового синього на гідролізованому сорбенті (а) та відповідні моделі адсорбції Ленгмюра (б) та Фрейндліха (в).

Параметри для ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха та коефіцієнти детермінації R^2 зведені в табли. 5.16.

Таблиця 5.16 – Параметри ізотерм адсорбції метилового синього на фосфорильованому біосорбенті

| Type of isotherm | Parameters | Значення |
|------------------|----------------------------|----------|
| Ленгмюра | K_L , мг/дм ³ | 0,03 |
| | Q_p , мг/г | 60,9 |
| | R^2 | 0,9906 |
| | R_L | 0,083 |
| Фрейндліха | K_F , дм ³ /г | 2,56 |
| | 1/n | 1,39 |
| | R^2 | 0,9699 |

Значення R^2 свідчать про те, що модель Ленгмюра добре відповідає процесам адсорбції з рівномірною адсорбцією та сильною взаємодією між барвником і поверхнею адсорбенту. Значення розрахованої сорбційної ємності відповідає експериментальній. Параметр R_L може бути використаний як більш надійний індикатор адсорбції: якщо $0 < R_L < 1$ вказує на сприятливу адсорбцію; $R_L > 1$ несприятлива адсорбція; $R_L = 1$ лінійна адсорбція; $R_L = 0$ вказує на необоротну адсорбцію. Для всіх зразків значення R_L (табл. 5.16) є позитивними та малими, що вказує на дуже сприятливу адсорбцію.

Отримані результати адсорбції гірше описуються моделлю ізотерми Фрейндліха, оскільки для всіх сорбентів отримані невисокі значення коефіцієнта детермінації R^2 . Для сприятливого процесу адсорбції має виконуватися умова $0,1 < 1/n < 1$. Для всіх зразків значення $1/n$ було вище 1, що вказує на несприятливу адсорбцію метилового синього на біосорбенті.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

В розділі розроблено наукові основи хімічного модифікування неволокнистої рослинної сировини для одержання ефективних сорбентів органічних синтетичних барвників.

1. Досліджено хімічний склад та сорбційні властивості рослинних відходів агропромислового комплексу неволокнистої природи, а саме шкаралуп волоських горіхів, кісточок абрикосу, персику та вишні. Встановлено, що найбільший вміст ароматичної складової відповідає шкаралупам кісточок вишні та персику, для яких характерним також є менша сорбційна здатність щодо метиленового синього. Визначено об'єми адсорбційних пор лігноцелюлозних матеріалів: шкаралупи волоських горіхів ($0,03 \text{ см}^3/\text{г}$) = шкаралупи кісточок абрикосу ($0,03 \text{ см}^3/\text{г}$) > шкаралупи кісточок персику ($0,02 \text{ см}^3/\text{г}$) > шкаралупи кісточок вишні ($0,01 \text{ см}^3/\text{г}$). Сорбційна ємність рослинних відходів щодо синтетичного органічного барвника метиленового синього корелюється зі значеннями об'єму адсорбційних пор: шкаралупи кісточок абрикосу ($43,9 \text{ мг/г}$) > шкаралупи волоських горіхів ($37,8 \text{ мг/г}$) > шкаралупи кісточок персику ($30,1 \text{ мг/г}$) > шкаралупи кісточок вишні ($26,5 \text{ мг/г}$).

2. Різні типи біосорбентів було одержано на основі хімічної обробки (органосольвентної, окисно-органосольвентної, лужної та кислотної) відходів агропромислового комплексу. Порівняння вихідних матеріалів і модифікованих сорбентів показало, що сорбційні властивості матеріалів щодо синтетичних барвників залежать від хімічного складу біосорбентів, їхньої структури, об'єму адсорбційних пор, що обумовлює доступність активних центрів адсорбції. Оптимальним значенням рН для сорбції катіонних барвників є 6 і вище.

3. Обробки оцтовою кислотою або сумішшю оцтової кислоти з перекисом гідрогену отримано ефективні недорогі сорбенти на основі шкаралупи волоського горіху та кісточок абрикосу. Показано, що умова обробки суттєво впливає на склад і структуру шкаралупи волоського горіха та її сорбційні властивості щодо органічних барвників (метиленового синього, метилового фіолетового, мурексиду). В усіх випадках максимальна швидкість адсорбції барвника спостерігалася протягом перших 30 хвилин контакту, протягом яких концентрація метиленового синього в

розчині зменшувалася більш ніж наполовину. Для досліджуваних зразків повна сорбційна рівновага досягалася протягом 180-300 хв. Встановлено, що кінетика адсорбції метиленового синього найкраще описується кінетичною моделлю псевдо-другого порядку. Показано, що процеси адсорбції барвників добре описуються моделлю Ленгмюра, яка враховує однорідність поверхні адсорбенту.

4. Результати досліджень свідчать про те, що використання кислотної обробки, зокрема оцтовою кислотою та ортофосфатною кислотою, у всіх випадках сприяє одержанню сорбційних матеріалів з більшою поглинальною здатністю щодо барвників, ніж окисно-органосольвентна та лужна.

5. Значення сорбційної ємності за метиленовим синім для одержаних біосорбентів зменшується в такому порядку: ЛЦ-сорбент зі шкаралуп волоського горіху (65,7 мг/г) > гідролізований біосорбент зі шкаралуп волоського горіху (60,0 мг/г) > Ц-сорбент зі шкаралуп волоського горіху (55,7 мг/г) > біосорбент зі шкаралуп кісточок абрикосу (52,8 мг/г).

6. Завдяки численним перевагам, таким як висока сорбційна здатність, доступність і низька вартість сировини, простота утилізації та нетоксичність, отримані природні біосорбенти можуть мати широке практичне застосування в очищенні промислових стічних вод.

РОЗДІЛ 6 РЕГЕНЕРАЦІЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ПРОЦЕСІВ ВОДООЧИЩЕННЯ ТА ОДЕРЖАННЯ ПЕРВИННИХ ВОЛОКОН

6.1 Структурні особливості надоцтового лігніну з недеревної рослинної сировини як поглинача синтетичних барвників

Перспективним з точки зору розвитку водоочисних технологій є використання відходів різних виробництв як сорбентів для вирішення проблем забруднення водних об'єктів навколишнього середовища токсикантами різного походження. Науковий та практичний інтерес представляє використання з цією метою компонентів рослинної сировини ароматичної природи, які є побічними продуктами варіння целюлози. Доцільність технології виробництва целюлози залежить від ефективності перероблення всіх побічних продуктів і відновлення компонентів варильного розчину [402]. Чим менше вихід целюлози, тим більше лігніну переходить у варильний розчин [403]. У випадку надоцтового варіння, основними компонентом варильного розчину є розчинні низькомолекулярні продукти деструкції геміцелюлоз та лігнін, який є перспективною сировиною для одержання великої кількості цінних продуктів, хімічних речовин та біопалива [404, 405].

Лігнін має полімерну структуру, яка складається з різних підструктур із різноманітними міжланковими зв'язками, утвореними біля С-7, С-8 та вуглецю ароматичного кільця, а також із трьох монолігнолів, наприклад, гваяцилу, сирингілу і р-гідроксифенілу [406, 407]. Відомо, що недеревні лігніни відрізняються від лігнінів листяних та хвойних порід деревини [408, 409]. Вміст гідроксильних груп є важливою характеристикою, що впливає на фізичні властивості та хімічну реакційну здатність лігніну та модельних сполук лігніну в різних процесах, включаючи каталітичний піроліз.

У світі щорічно виробляється близько 100 мільйонів тон лігніну на суму приблизно 732,7 мільйонів доларів США [410].

Перевагою проведення надоцтової делігніфікації є те, що вона дозволяє в повній мірі окислити та видалити лігнін з сировини, який потім послідовним

випаровуванням відпрацьованого розчину та промиванням виділяється у вигляді твердого залишку [6].

Структурні особливості лігніну досліджували на прикладі осаджених побічних продуктів з відпрацьованих розчинів від варіння НДРС надоцтовою кислотою концентрацією 10 % в безкаталітичному варінні та варіннях з використанням каталізаторів, зокрема з витратою вольфрамату натрію та молібдату натрію 1 %. Тривалість варіння була 1 год та 3 год. Відповідно позначення зразків лігніну, що досліджували, наступні: L60 – лігнін від некаталітичного варіння НДРС протягом 60 хв; L180 – лігнін від некаталітичного варіння НДРС протягом 180 хв; LW180 – лігнін від варіння НДРС протягом 180 хв з використанням вольфрамату натрію як каталізатора; LM180 – лігнін від варіння НДРС протягом 180 хв з використанням молібдату натрію як каталізатора [9].

FTIR спектри різних зразків лігніну з соломи ріпаку в діапазоні довжин хвиль від 800 до 1800 cm^{-1} (рис. 6.1) вказують на слабкі зміни форми та інтенсивності піків.

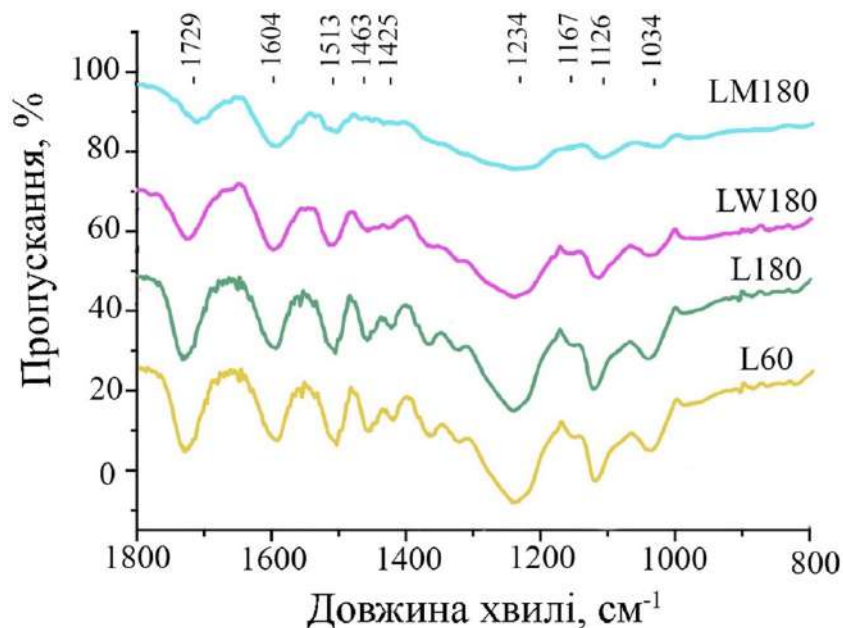


Рисунок 6.1 – FTIR-спектри отриманих надоцтових лігнінів.

Типові смуги біля 1604, 1513 і 1425 cm^{-1} належать до коливань ароматичного кільця лігніну і спостерігаються у всіх спектрах, що свідчить про те, що ароматична структура лігніну не змінюється у процесі виділення [411]. Смуга біля 1729 cm^{-1}

відповідає вібраційним C=O коливанням і представлена у всіх зразках. Слабка смуга при 1729 cm^{-1} в LM180 обумовлена розщепленням етерифікованих груп. Типові смуги 1126 та 1034 cm^{-1} відповідають характерним сигналам від ароматичної деформації C-H. Смуга за 1463 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням C-H в $-\text{CH}_3$ та $-\text{CH}_2-$. Смуга при 1167 cm^{-1} відноситься до одиниць p-гідроксифенілу, які є характерними для лігнінів НДРС [412]. У порівнянні з L60 і L180, зразки LW180 і LM180 характеризуються менш вираженою смугою при 1167 cm^{-1} через інтенсивне розщеплення складноєфірних зв'язків між фенілпропановими структурними одиницями [413]. Наявність смуги при 1126 cm^{-1} підтверджує наявність структурних одиниць гваяцилу та сиригїлу у лігнінах [414].

Для детального дослідження структурно-складових відмінностей лігнінів проаналізовано хімічний склад, молекулярну масу та наявність і вміст функціональних груп лігнінів. Результати представлені в таблицях 6.1 і 6.2.

Таблиця 6.1 – Склад надощтових лігнінів із соломи ріпаку

| Зразок | Вихід осадженого лігніну, % | Вміст вуглеводів, % | Вміст цукрів, % | | | | |
|--------|-----------------------------|---------------------|-----------------|---------|-------------|-------------|--------|
| | | | Глюкоза | Ксилоза | Галактоза | Арабіноза | Маноза |
| L60 | 20,7 | 5,2 | 0,21 | 2,83 | 0,91 | 0,56 | 1,11 |
| L180 | 24,1 | 7,5 | 0,49 | 4,26 | 1,87 | 2,43 | 3,4 |
| LW180 | 24,8 | 0,21 | 0,05 | 0,08 | Не виявлено | Не виявлено | 0,03 |
| LM180 | 25,6 | 0,20 | 0,03 | 0,08 | Не виявлено | 0,01 | 0,04 |

Серед усіх зразків лігніну LM180 має найвищий вихід. Вміст цукрів збільшується зі збільшенням часу надощтового варіння з 60 до 180 хв за рахунок

розщеплення зв'язків між ароматичними та полісахаридними компонентами. Зразки LW180 і LM180 мають нижчий вміст цукрів, ніж L60 і L180. Це свідчить про те, що лігнін, отриманий із застосуванням каталізаторів під час варіння целюлози, має більш високу чистоту. Ксилоза була основним мономерним цукром у лігнінах. Моносахариди, які були ідентифіковані в дуже незначних кількостях, ймовірно, отримані з геміцелюлоз, пов'язаних хімічними зв'язками з ароматичними одиницями лігніну.

Таблиця 6.2 – Елементний склад і молекулярна маса надоцтових лігнінів із соломи ріпаку

| Зразок | Вміст елементів, % | | | | Середня молекулярна маса | | |
|--------|--------------------|------|-----|------|--------------------------|-------|-----------|
| | C | O | H | N | M_w | M_n | M_w/M_n |
| L60 | 65,3 | 28,4 | 6,3 | 0,04 | 5180 | 2430 | 2,13 |
| L180 | 63,1 | 30,6 | 6,2 | 0,08 | 4910 | 2350 | 2,09 |
| LW180 | 68,9 | 25,2 | 5,9 | 0,05 | 5640 | 2500 | 2,25 |
| LM180 | 67,3 | 26,6 | 6,1 | 0,05 | 5520 | 2470 | 2,23 |

У табл. 6.2 наведено елементний склад лігнінів. Як видно, кількість основних елементів була майже однаковою для всіх зразків. Основними компонентами зразків були Карбон і Оксиген. Молекулярна маса (середньовагова M_w і середньочисельна M_n) і полідисперсність (M_w/M_n) лігнінів органічних розчинів також представлені в табл. 6.2.

Молекулярна маса лігніну може різнитися залежно від типу біомаси та способу її обробки [415]. Як видно, LW180 та LM180 не мають суттєвої різниці у значеннях M_w , M_n та полідисперсності. Як каталізатори, вольфрамат натрію та молібдат натрію не виявляють очевидних відмінностей у впливі на структуру та хімічний склад лігнінів. Однак експериментальні дослідження показали, що зразки LW180 і LM180 мають вищу молекулярну масу, ніж L60 і L180. Зазвичай для органосольвентних лігнінів значення M_w дещо нижче і складає приблизно 3000-4000 Да для

органосольвентного лігніну з пшеничної соломи, приблизно 2000 Да для лігніну зі стебел однорічних рослин.

Спектри ЯМР ^{31}P наддоцтових лігнінів наведено на рисунку 6.2. Хімічні зсуви (δ) були ідентифіковані згідно з літературними даними [416, 417]. Відповідний вміст функціональних груп наведено в таблиці 6.3.

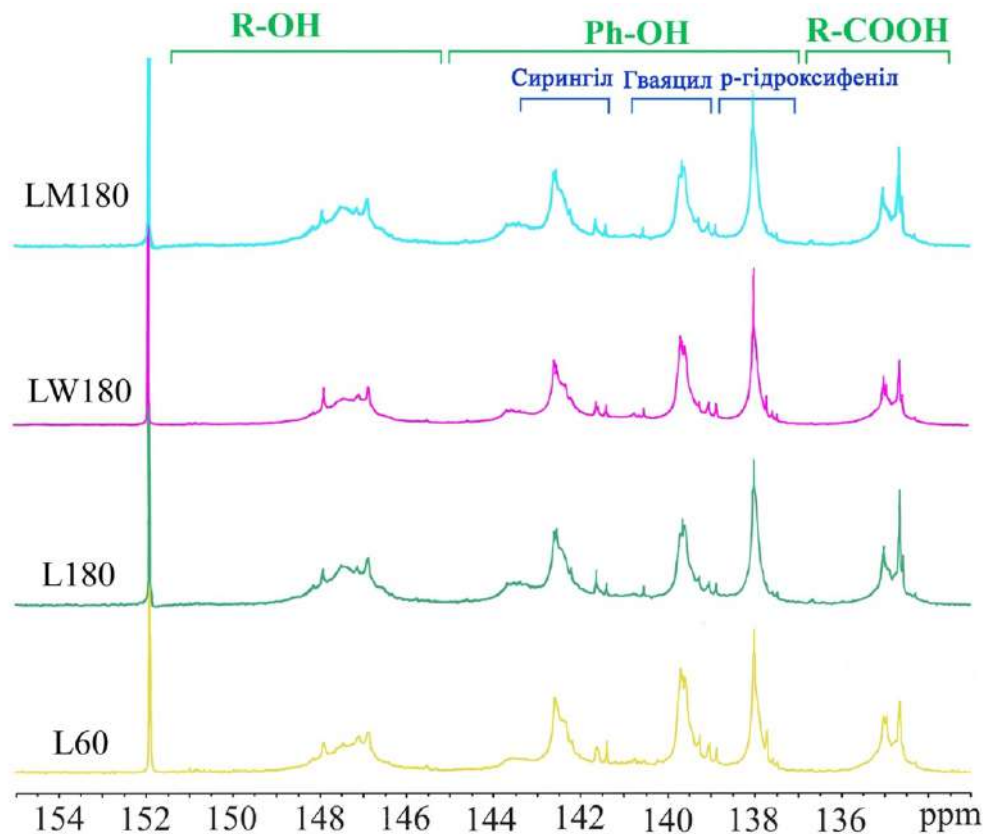


Рисунок 6.2 – Спектри ЯМР ^{31}P наддоцтових лігнінів.

Як видно, чіткої різниці між органосольвентними лігнінами не спостерігається. Хімічний зсув при 136,4-133,4 ppm віднесено до протону в карбоксильних або альдегідних групах. Усі зразки мають сигнали в діапазоні 136,4-133,4 ppm, що вказує на наявність груп $-\text{COOH}$. Для наддоцтових лігнінів аліфатичні та фенольні $-\text{OH}$ сигнали з'являються при 150,0-145,5 та 144,0-137,6 ppm відповідно. Піки в діапазонах 143,2-142,1, 140,2-138,8 і 138,7-136,5 ppm відносяться до $-\text{OH}$ в одиницях сирингілу, гваяцилу та p-гідроксифенілу відповідно. У FTIR-спектрах лігнінів ідентифіковано типові смуги для одиниць сирингілу, гваяцилу та p-гідроксифенілу, C_5 -заміщений

конденсований Ph-OH (у зв'язках β -5, 4-O-5, 5-5') виявлено в області 145,0-140,4 ppm. При 136,4-133,4 ppm сигнали відповідають -COOH [418].

Таблиця 6.3 – Хімічні зсуви для надоцтових лігнінів із соломи ріпаку в спектрі ЯМР ^{31}P

| Віднесення | Хімічний зсув δ , ppm |
|-------------------------|------------------------------|
| Аліфатичні OH (R-OH) | 150,0-145,4 |
| Фенольні (Ph-OH) | 144,0-137,6 |
| C ₅ заміщені | 145,0-140,4 |
| β -5 | 145,0-143,2 |
| 4-O-5 | 143,0-141,9 |
| 5-5' | 141,9-140,4 |
| Сирингільні | 143,2-142,1 |
| Гваяцильні | 140,2-138,8 |
| p-гідроксифеніл | 138,7-136,5 |
| Карбоксильні (R-COOH) | 136,4-133,4 |

Дані ЯМР ^{31}P з табл. 6.4 показали, що надоцтові лігніни з соломи ріпаку мали такий порядок за вмістом функціональних груп: Ph-OH > R-OH > R-COOH. Виявилось, що переважаючими за вмістом є Ph-OH в гваяцил-фенолах.

Таблиця 6.4 – Вміст функціональних груп (ммоль/г) в надоцтових лігнінах з аналізу ^{31}P ЯМР

| Зразок лігніну | R-OH | Ph-OH | | | | | | R-COOH |
|----------------|------|------------|-------|------|------|------|------|--------|
| | | β -5 | 4-O-5 | 5-5 | S | G | H | |
| L60 | 1,81 | 0,41 | 1,20 | 0,15 | 0,96 | 1,96 | 1,04 | 0,96 |
| L180 | 1,72 | 0,51 | 1,16 | 0,22 | 1,38 | 1,53 | 0,92 | 0,88 |
| LW180 | 1,64 | 0,49 | 1,03 | 0,27 | 1,16 | 1,67 | 1,13 | 1,11 |
| LM180 | 1,55 | 0,55 | 1,32 | 0,22 | 1,06 | 1,28 | 1,03 | 1,09 |

Оскільки істотної різниці в структурних особливостях зразків лігніну не виявлено, для подальшого дослідження структурно-сорбційних властивостей був використаний зразок лігніну після укрупненого варіння за оптимальних умов з використанням каталізатору вольфрамату натрію.

6.2 Сорбційні властивості надоцтового лігніну

Лігнін, як побічний продукт целюлозно-паперової промисловості та біопереробних заводів, щороку утворюється у великих кількостях [419]. Завдяки своїй ароматичній структурі та наявності великої кількості функціональних гідроксильних груп [420] лігнін має великий потенціал як сорбент для видалення забруднювачів різного походження зі стічних вод [421]. Було проведено низку досліджень з розробки сорбентів на основі лігніну для очищення води [422].

В роботі була досліджена можливість використання надоцтового лігніну як сорбента для поглинання метиленового синього з водного розчину. Для аналізу морфології поверхні лігніну використовували СЕМ. Мікрофотографії на рис. 6.3 свідчать про неоднорідний розподіл розмірів частинок лігніну, що варіюються від кількох десятків мікрометрів до кількох міліметрів.

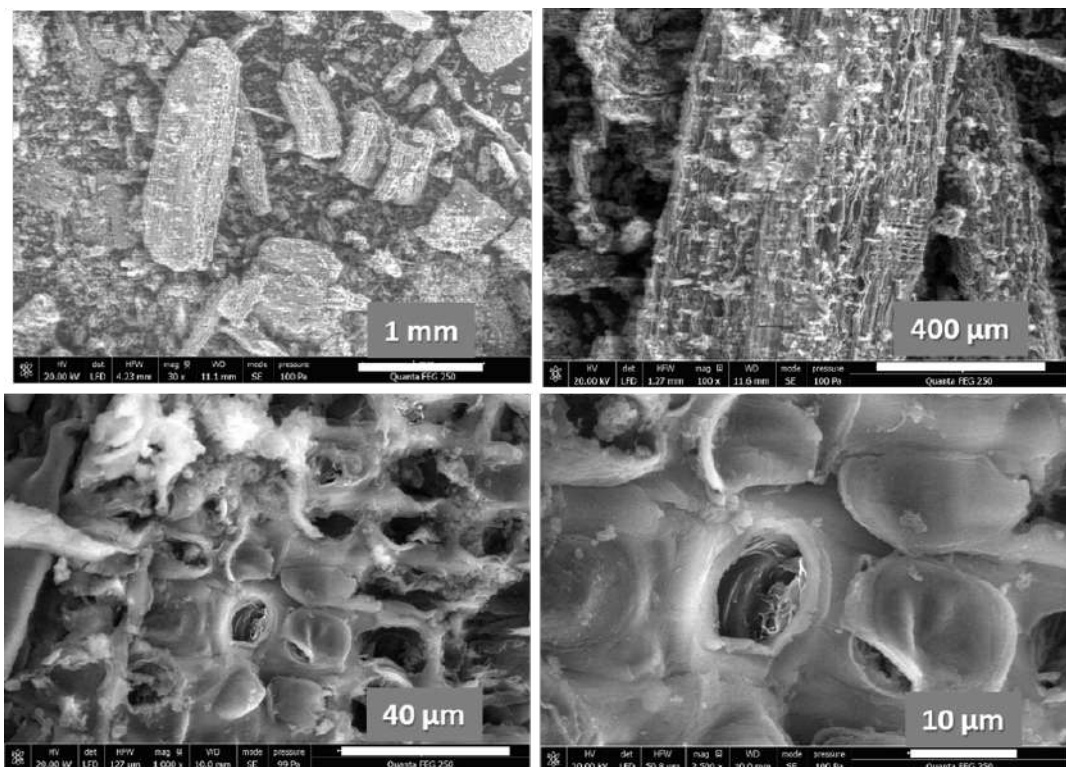
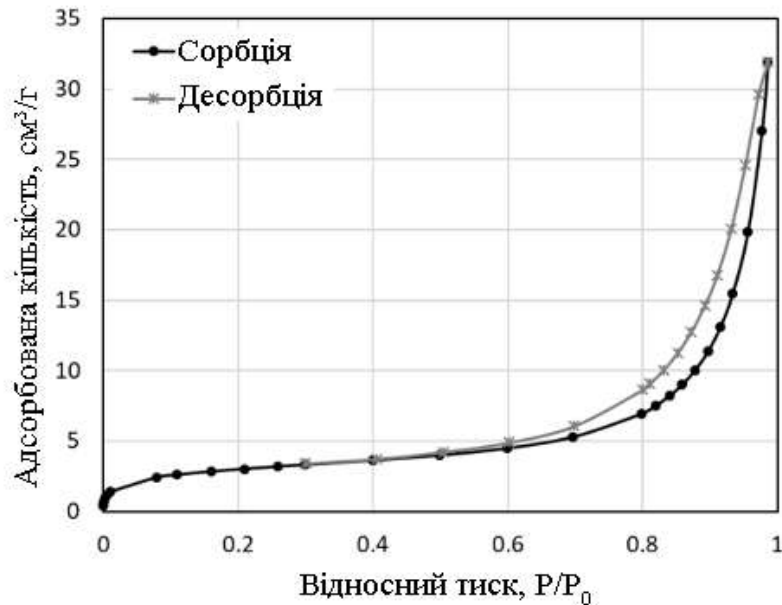
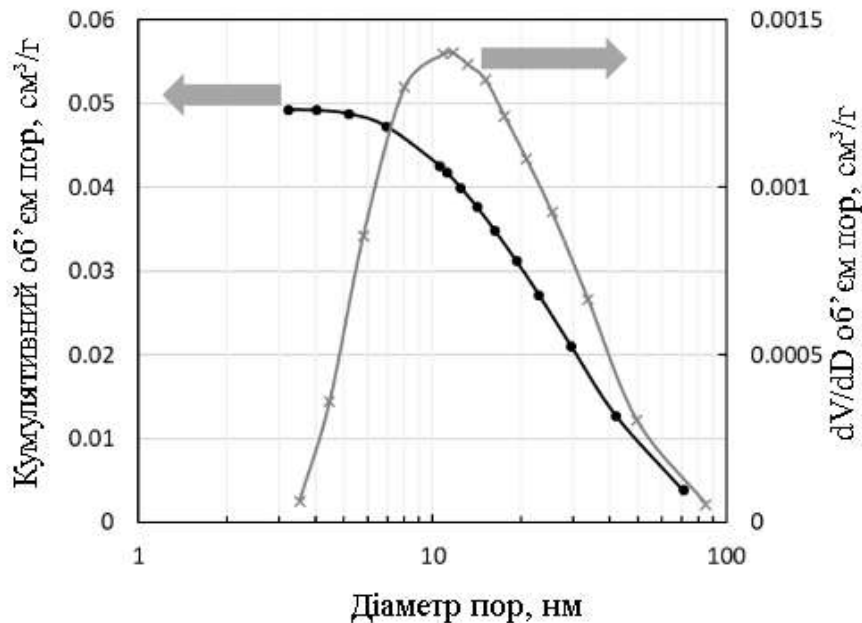


Рисунок 6.3 – SEM зображення зразку лігніну.

Лігнін має розвинену пористу структуру на поверхні частинок з різними розмірами пор. Ця каналоподібна пориста морфологія визначає велику питому поверхню, забезпечуючи потенційне використання лігніна як адсорбента. Результати ізотерм сорбції/десорбції азоту представлені на рис. 6.4.



a



б

Рисунок 6.4 – (а) ізотерми сорбції-десорбції азоту BET кількості адсорбованого азоту від відносного тиску та (б) розподілу розмірів пор зразка лігніну.

За низьких P/P_0 лігнін характеризується помітною адсорбцією азоту, яка поступово збільшується за вищих відносних тисків. Видиму петлю гістерезису можна спостерігати за високих відносних тисків. Представлена ізотерма адсорбції відноситься до типу III, яка є характерною для зразків з мезопористою структурою. Аналіз БЕТ свідчить про те, що лігнін має питому площу $11,03 \pm 0,35 \text{ м}^2/\text{г}$, розмір пор становлять 47 нм, а середній діаметр пор – 18 нм. Питома поверхня лігніну за БЕТ виявилася значно вищою порівняно з лужним лігніном ($1,2 \text{ м}^2/\text{г}$) і органорозчинним лігніном ($0,9 \text{ м}^2/\text{г}$) від Sigma-Aldrich [423]. Аналіз даних SEM та БЕТ показує, що лігнін має хорошу поверхневу пористість, але малий внутрішній об'єм пор. Це може свідчити про те, що більша частина процесу сорбції відбуватиметься за рахунок поверхні, а не внутрішніми порами.

Дзета-потенціал дозволяє оцінити величину і знак, пов'язані з поверхневим зарядом колоїдних частинок. Для лігноцелюлозних матеріалів протонування і депротонування оксигеновмісних функціональних груп на поверхні залежить від рН розчину, зміною якого можна контролювати процес адсорбції. Дзета-потенціал лігніну та сорбційну ємність визначали як функцію від рН розчину, результати наведені на рис. 6.5 та 5.6.

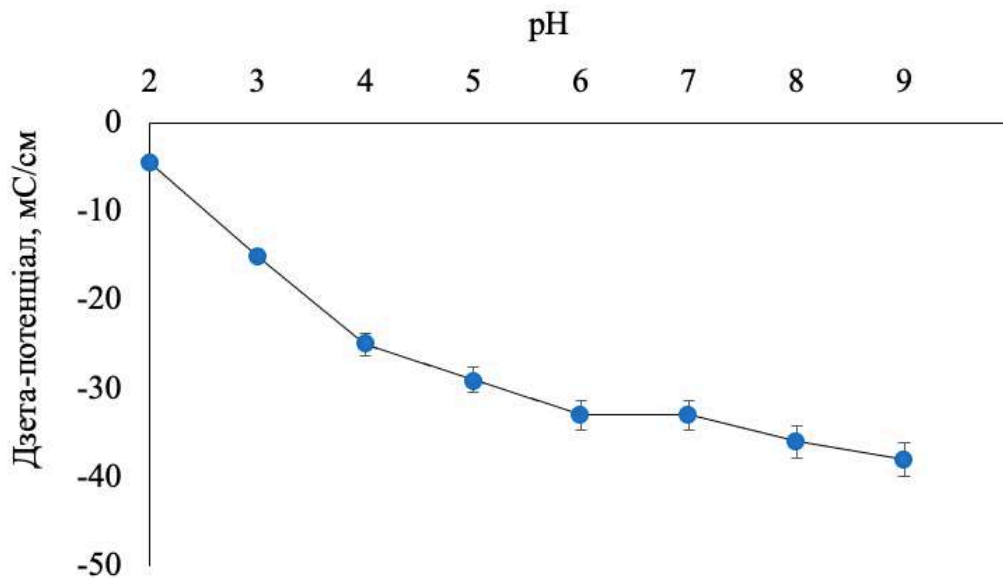


Рисунок 6.5 – Дзета-потенціал наддоцтового лігніну.

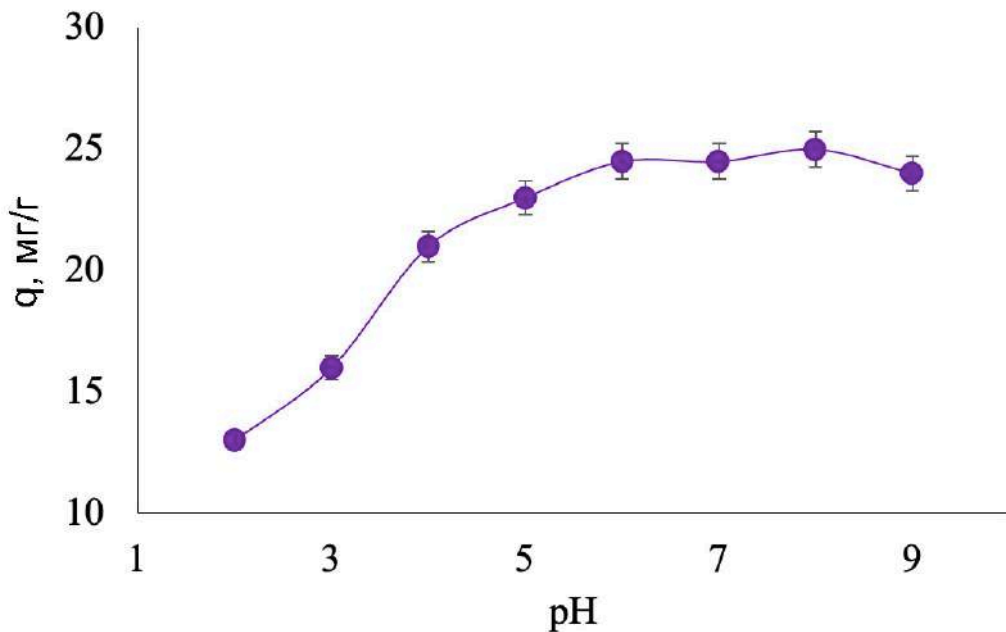


Рисунок 6.6 – Вплив рН на сорбційну ємність лігніну щодо метиленового синього.

Як видно, значення дзета-потенціалу негативні за рН від 2,0 до 9,0. Це вказує на те, що у водному середовищі в широкому діапазоні рН частинки лігніну мають негативні заряди на своїх поверхнях. Крім того, встановлено, що значення дзета-потенціалу стає більш негативним зі збільшенням рН, що свідчить про те, що кількість негативних зарядів на лігніні збільшується зі збільшенням рН. Це можна пояснити тим фактом, що лігнін має високий вміст оксигеновмісних функціональних груп, таких як фенольні та аліфатичні -ОН групи, які легко депротонуються у водному середовищі. Ці результати показують, що фіксація позитивно заряджених сполук на поверхні лігніну буде посилена в умовах лужних значень рН.

Кислотність розчину барвника є дуже важливим фактором, що зумовлює ефективність сорбції. Поверхня зразка лігніну має негативний заряд, а молекула метиленового синього належить до катіонних барвників, дисоціює у воді та дає позитивно заряджений забарвлений катіон [424]. Ці факти, а також пориста структура лігніну посилюють фіксацію катіонного барвника на його поверхні (рис. 6.6). Сорбційна здатність до метиленового синього зростає з 13,7 до 21,3 мг/г зі збільшенням рН від 2,0 до 4,0 завдяки сильному електростатичному притяганню між

негативно зарядженою поверхнею сорбенту та позитивно зарядженим барвником, що призводить до фіксації метиленового синього через процес іонного обміну.

Кінетичні дослідження є досить важливими, оскільки вони допомагають оцінити ефективність сорбентів і можливість їхнього широкого використання для очищення стічних вод. Дослідження впливу часу контакту під час сорбції барвника на ефективність видалення метиленового синього з водного середовища свідчить про досить швидке поглинання катіонного барвника на початку процесу, досягаючи повної рівноваги протягом 180 хв контакту (рис. 6.7). Початкова швидка сорбція може бути пов'язана з наявністю більшої кількості вільних місць на поверхні лігніну, доступних для поглинання метиленового синього. Через 180 хв зміни в сорбційній здатності щодо барвника не спостерігаються.

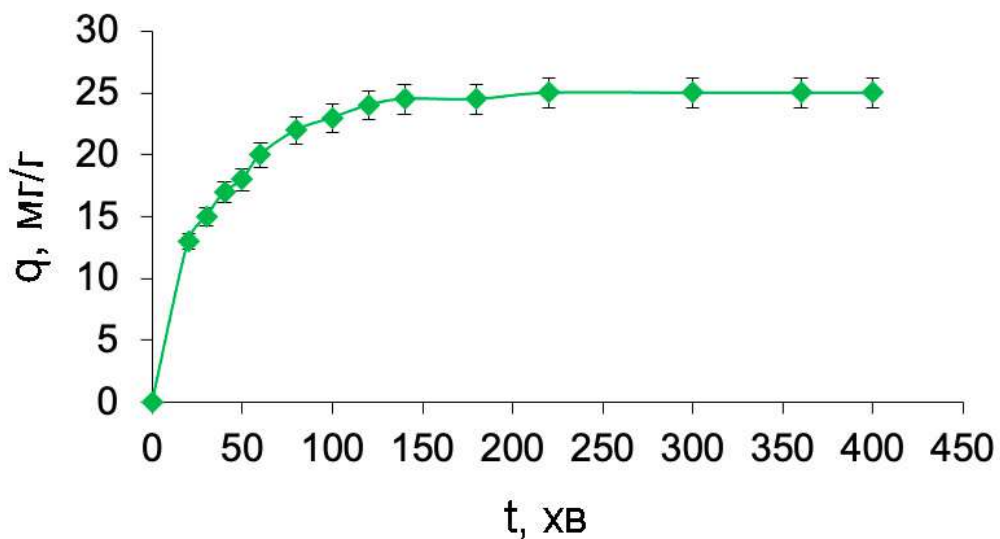


Рисунок 6.7 – Вплив тривалості контакту на сорбційну ємність наддоцтового лігніну щодо метиленового синього.

Кінетику процесу було вивчено із застосуванням різних кінетичних моделей. Результати наведені на рис. 6.8, а параметри кінетичних моделей псевдо-першого, псевдо-другого порядку та внутрішньодифузійної наведені в табл. 6.5.

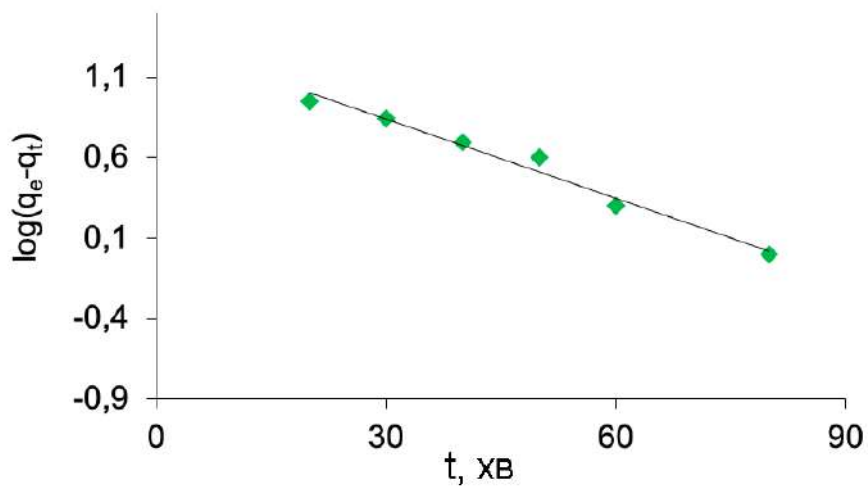
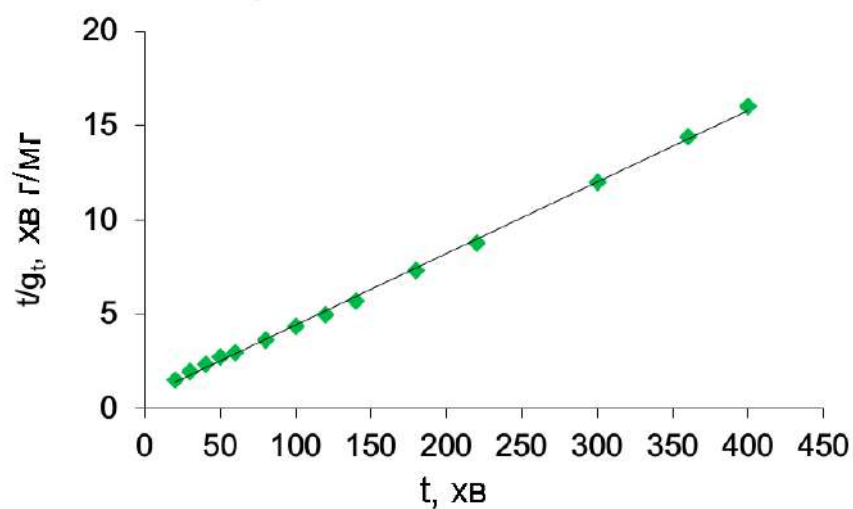
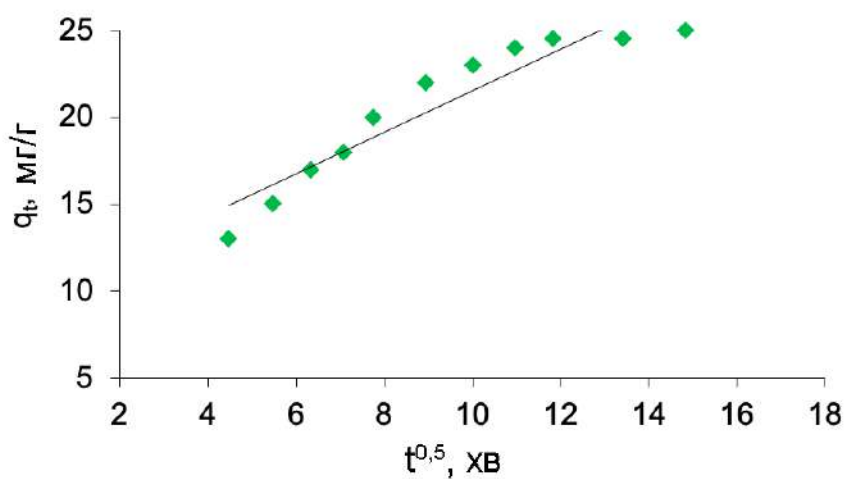
*a**б**в*

Рисунок 6.8 – Кінетичні моделі сорбції метиленового синього на надоцтовому лігніні: *a* – псевдо-першого порядку; *б* – псевдо-другого порядку; *в* – внутрішньодифузійна модель.

Значення коефіцієнта детермінації $R^2 = 0,9874$ свідчить про те, що модель псевдо-першого порядку погано описує сорбцію метиленового синього на лігніні. У цьому випадку залежність між концентрацією катіонного барвника в розчині та швидкістю сорбції є нелінійною. Водночас розраховане значення q_e не відповідає експериментальному значенню сорбційної ємності (25,0 мг/г). Стосовно моделі псевдо-другого порядку, то залежність є лінійною, а розраховані q_e близькі до експериментального значення. Коефіцієнт детермінації R^2 становить 0,9988, що вказує на придатність моделі псевдо-другого порядку до опису кінетики адсорбції барвника. Коефіцієнт детермінації для внутрішньодифузійної моделі дорівнює 0,8854, а константа C була більшою за нуль, що вказує на те, що дифузія прикордонного шару впливає на сорбцію катіонного барвника. Подібні співвідношення були отримані для інших матеріалів, що містять лігнін [425, 426].

Таблиця 6.5 – Параметри кінетичних моделей сорбції метиленового синього

| Тип кінетичної моделі | Параметри, одиниці | Значення |
|------------------------|-----------------------------------|----------|
| Псевдо-першого порядку | k_1 (хв ⁻¹) | 0,03 |
| | q_e (мг/г) | 21,38 |
| | R^2 | 0,9874 |
| Псевдо-другого порядку | k_2 (мг/(г хв)) | 0,002 |
| | q_e (мг/г) | 25,36 |
| | R^2 | 0,9988 |
| Внутрішньодифузійна | K_3 (мг/(г хв ^{1/2})) | 1,19 |
| | C | 9,61 |
| | R^2 | 0,8854 |

Експериментальні дані з дослідження впливу концентрації метиленового синього (рис. 6.9) на сорбційну ємність лігніну оцінювали за моделями Ленгмюра та Фрейндліха. Відповідні графічні залежності наведені на рис. 6.10.

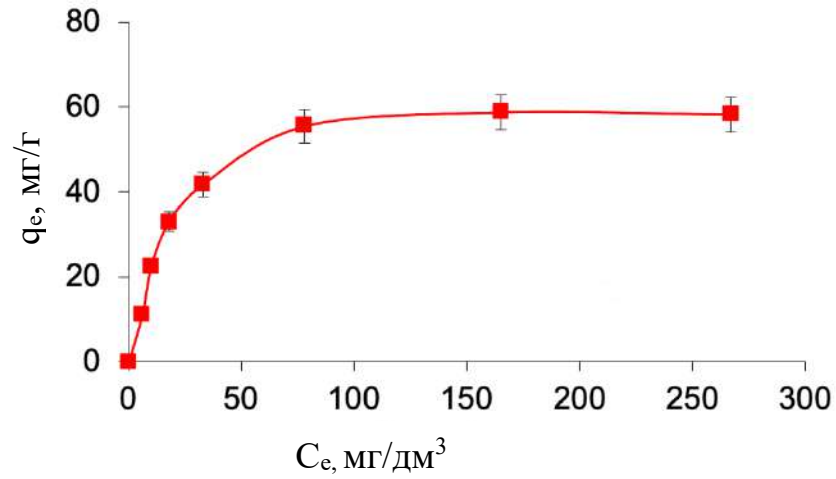


Рисунок 6.9 – Залежність сорбційної ємності лігніну від рівноважної концентрації.

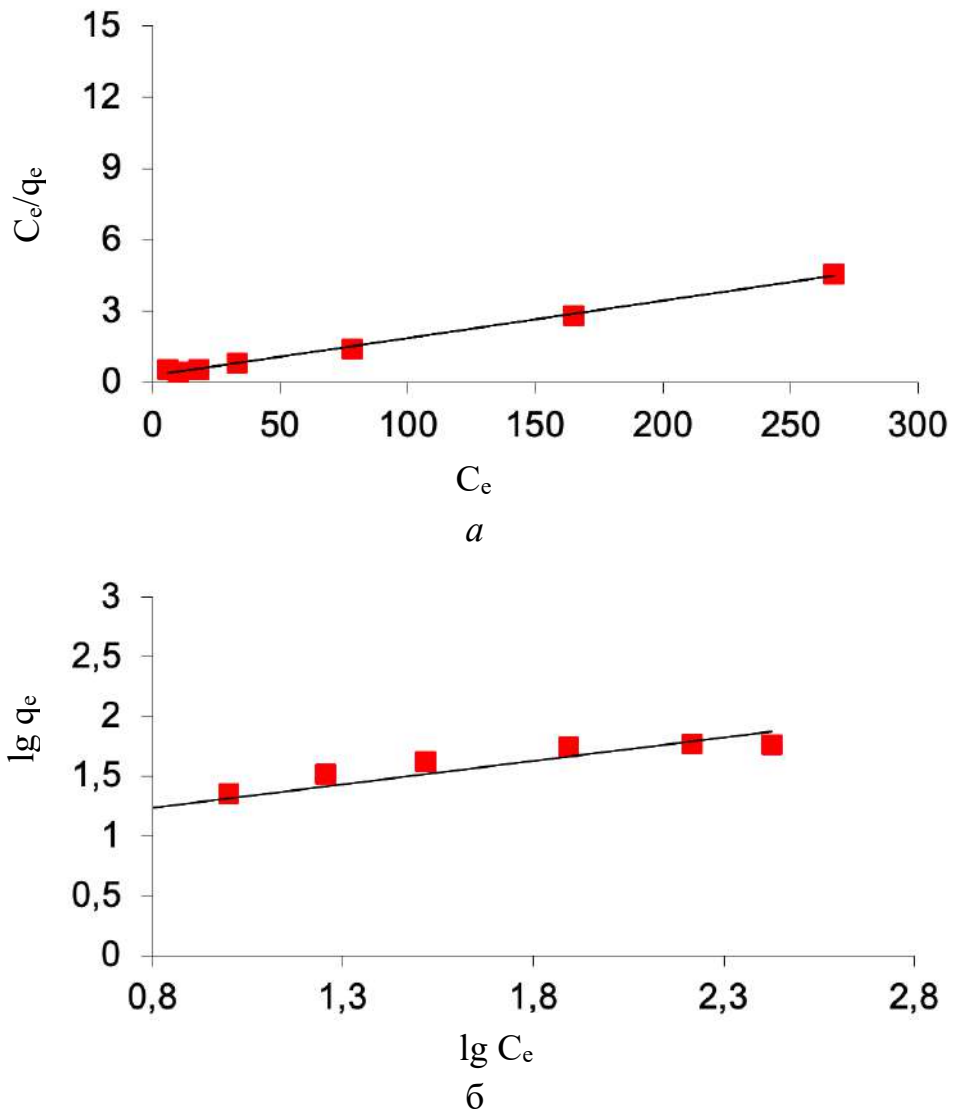


Рисунок 6.10 – Ізотерми сорбції метиленового синього: *a* – Ленгмюра; *б* – Фрейндліха.

У табл. 6.6 узагальнено параметри для обох ізотерм сорбції.

Таблиця 6.6 – Параметри ізотерм сорбції поглинання метиленового синього на доцтовим лігніном

| Ізотерми | Параметри | Значення |
|------------|-----------------------------|----------|
| Ленгмюра | K_L (мг/мд ³) | 0,054 |
| | Q_m (мг/дм ³) | 63,29 |
| | R^2 | 0,9963 |
| Фрейндліха | K_F (дм ³ /г) | 2,481 |
| | 1/n | 1,087 |
| | R^2 | 0,8253 |

Очевидно, що сорбційна здатність лігніну щодо метиленового синього сильно залежить від концентрації барвника. Максимальна експериментальна сорбційна здатність зразка лігніну склала 58,2 мг катіонного барвника на 1 г лігніну. Аналізуючи значення коефіцієнтів кореляції для моделей сорбції, можна помітити, що експериментальна сорбційна здатність зразка лігніну щодо метиленового синього більше відповідає моделі ізотерми Ленгмюра ($R^2 = 0,9963$), ніж моделі ізотерми Фрейндліха ($R^2 = 0,8253$). Згідно з результатами, дані рівноваги сорбції метиленового синього від 50 до 500 мг/дм³ чітко корелюють із ізотермою Ленгмюра, що описує сорбцію катіонного барвника в моношарі на однорідній поверхні, за якої взаємодія між адсорбованими молекулами виключається. Подібні результати були отримані іншими дослідниками щодо адсорбції метиленового синього на сільськогосподарських лігноцелюлозних відходах [427, 428].

Незважаючи на задовільні сорбційні характеристики лігніну, за сорбційною ємністю він дещо поступається вуглецевим сорбентам, які характеризуються більшою питомою поверхнею [13].

6.3 Сорбційна здатність карбонізованого лігніну щодо поглинання барвників з водних розчинів

Вуглецеві матеріали з лігніну зустрічаються в різних формах, однак для адсорбційного застосування найпоширенішим є активоване вугілля [429]. Вид лігніну є одним із факторів, що впливає на властивості вуглецевих матеріалів, включаючи функціональність поверхні, порувату структуру та морфологію, а ці властивості можуть впливати на адсорбційну здатність адсорбентів [430, 431]. Приготування активованого вугілля традиційно включає два етапи: карбонізацію та процес активації. У процесі активації під час нагрівання карбонізовані матеріали перетворюються на активоване вугілля. Для фізичної активації необхідно використати активуючий агент такий, як CO_2 , повітря або пара, щоб досягти високої пористості вуглецевих матеріалів [432]. Збільшення площі поверхні та об'єму пор відбувається за рахунок видалення внутрішньої вуглецевої маси та виділення летких речовин [433]. У разі хімічної активації з використанням KOH , H_3PO_4 або ZnCl_2 як активуючих агентів, їх попередньо змішують з лігніном перед карбонізацією [434, 435]. Вони діють як дегідратуючі агенти і сприяють видаленню кисню та водню з лігноцелюлозної сировини у вигляді води. Під час піролізу лігніну утворюється низка ароматичних продуктів, включаючи альдегіди, толуол, стирол, гваяцил-гідроксили та ін. [436]. В процесі піролізу розриваються зв'язки β -O-4 лігніну, за температур вище $350\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються вільні радикали, що може призвести до випадкової реполімеризації та утворення поліароматичного біовугілля [437].

Важливою умовою ефективного використання сорбентів є їхня високорозвинена порувата структура та висока питома поверхня. З цією метою ми використовували розчини NaOH та H_3PO_4 для просочення лігніну з подальшою їхньою карбонізацією. Результати дослідження структурних характеристик карбонізованих лігнінів з використанням методу сорбції-десорбції азоту представлені в табл. 6.7. Досліджені зразки характеризуються різними значеннями питомої поверхні.

Очевидно, що карбонізація лігніну сприяє утворенню розвиненої поруватої структури вуглецевих сорбентів. Питома поверхня одержаних вуглецевих матеріалів

перевищує значення цього параметру для вихідного лігніну в декілька разів. Середній діаметр пор вуглецевих сорбентів знаходиться в межах 1,186-2,821 нм, що свідчить про те, що зразки карбонізованих лігнінів мають мікропористу структуру, на відміну від вихідного лігніну, для якого характерною є мезопориста структура. Середній розмір пор зменшується на порядок у результаті карбонізації. Можна відмітити чіткий вплив попереднього хімічного просочення на середній розмір пор. Використання розчину 20 мас.% гідроксиду натрію дозволяє збільшити середній розмір пор сорбенту в 1,8 рази, а фосфатної кислоти – в 2,0 рази. Вочевидь, це пов'язано з тим, що фосфатна кислота сприяє гідролітичній деструкції залишкових полісахаридних компонентів в матриці лігніну [2].

Таблиця 6.7 – Характеристика поверхні вуглецевих сорбентів та вихідного лігніну

| Зразок | БЕТ, м ² /г | Середній розмір пор, нм | Об'єм пор, см ³ /г | Середній діаметр пор, нм |
|------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Лігнін | 11,03 | 47,102 | 0,015 | 18,21 |
| Л _п | 87,13 | 2,191 | 0,026 | 1,186 |
| Л _{гн} | 191,73 | 3,961 | 0,311 | 2,57 |
| Л _{офк} | 374,32 | 4,421 | 0,472 | 2,821 |

Вплив рН на процес сорбції є вагомим, оскільки сорбенти містять на своїй поверхні різну кількість функціональних груп, які визначають її заряд. Рис. 6.11 ілюструє ефективність сорбції метиленового синього в залежності від рН водного розчину катіонного барвника. Показано, що ефективність вилучення барвника вуглецевими сорбентами збільшується зі збільшенням рН, як і у випадку вихідного лігніну. Поверхня таких сорбентів характеризується наявністю оксигеновмісних функціональних груп, які в кислому середовищі надають поверхні сорбенту позитивного заряду. В той самий час забарвлений катіон барвника також має позитивний заряд. Це призводить до електростатичного відштовхування, у результаті чого знижується адсорбційна ємність сорбційних матеріалів. У випадку слаболужних

та лужних середовищ відбувається дисоціація кисневмісних функціональних груп, а це призводить до того, що поверхня сорбенту стає негативно зарядженою і посилюються сили електростатичного притягання, що сприяє покращенню сорбційної здатності вуглецевих сорбентів та ефективній фіксації катіонів барвника на їхній поверхні.

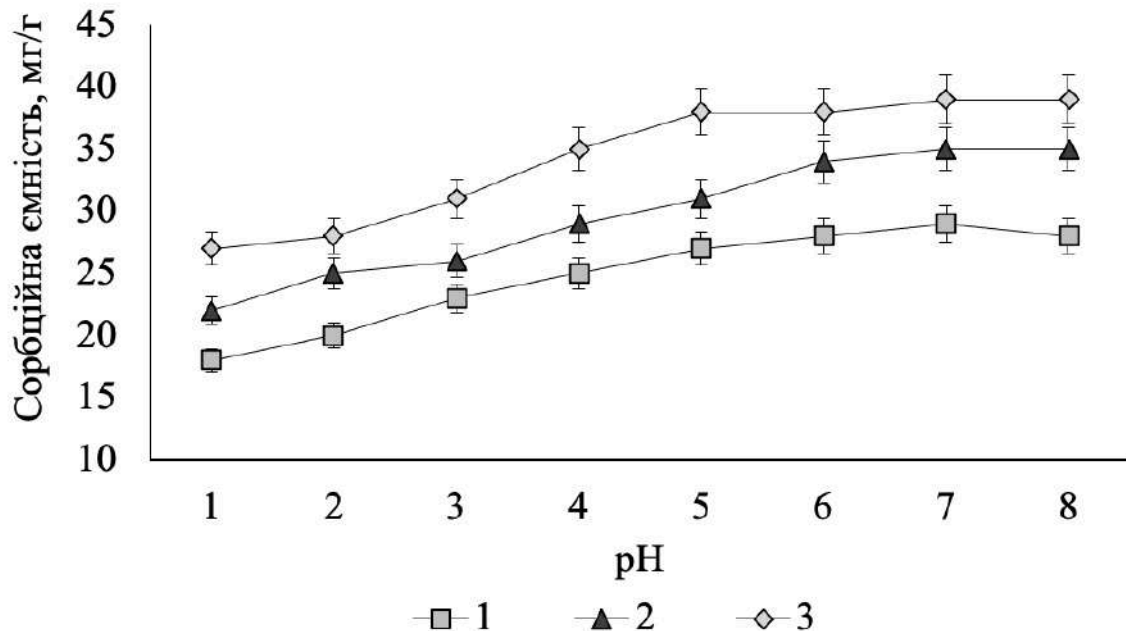


Рисунок 6.11 – Вплив рН на сорбційну здатність вуглецевих сорбентів на основі лігніну: 1 – $L_{\text{л}}$; 2 – $L_{\text{лн}}$; 3 – $L_{\text{офк}}$.

В даних умовах, максимальною сорбційною здатністю характеризується зразок вуглецевого сорбенту $L_{\text{офк}}$ завдяки більшій питомій поверхні.

Результати кількісної адсорбції метиленового синього на грам вуглецевих сорбентів за різної тривалості контакту представлені на рис. 6.12. Наведені результати свідчать про те, що для досягнення сорбційної рівноваги у випадку поглинання з водного розчину барвника зразками карбонізованого лігніну $L_{\text{л}}$, $L_{\text{лн}}$ та $L_{\text{офк}}$ потрібен дещо довший період часу, ніж за використання вихідного лігніну.

Механізми адсорбції метиленового синього на карбонізованому лігніні (рис. 6.13) були досліджені з використанням моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків, а також внутрішньодифузійної моделі, як і у випадку вихідного лігніну (рис. 6.8в). Розраховані параметри кінетичних моделей представлені в табл. 6.8.

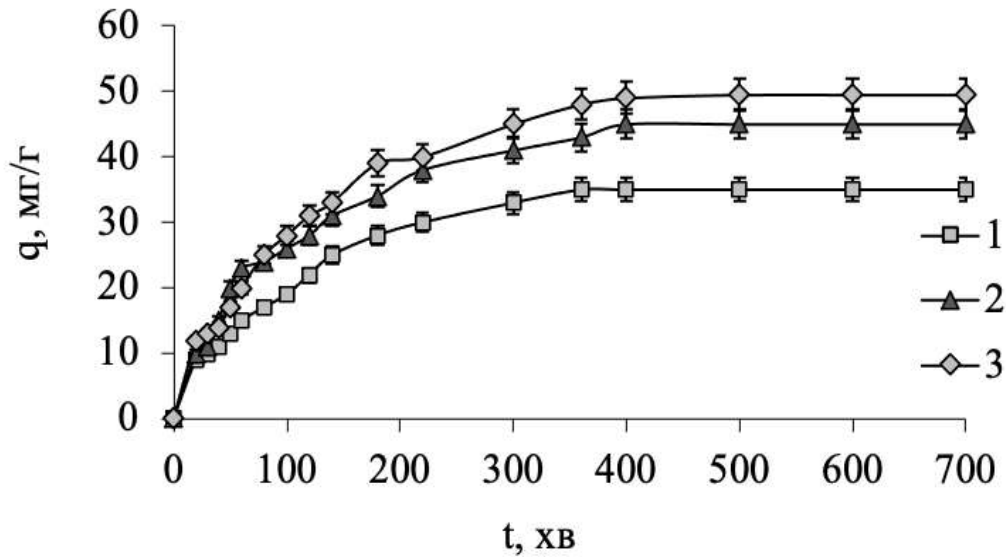


Рисунок 6.12 – Вплив тривалості контакту на сорбційну ємність вуглецевих сорбентів щодо метиленового синього: 1 – $L_{\text{п}}$; 2 – $L_{\text{гн}}$; 3 – $L_{\text{офк}}$.

Аналіз розрахованих параметрів кінетичних моделей свідчить про те, що модель псевдо-першого порядку не підходить для опису процесів адсорбції на карбонізованих лігнінах і значення сорбційної ємності, розраховані за графіком на рис. 6.13, для даних умов, не збігаються з експериментальними значеннями. Значення R^2 для моделей псевдо-другого порядку становить вище 0,99 і максимально наближене до 1, що свідчить про придатність використання моделі псевдо-другого порядку для опису процесів адсорбції катіонного барвника на карбонізованих лігнінах.

Нижче значення R^2 для моделей внутрішньої дифузії як і у випадку вихідного надоцтового лігніну вказує на те, що адсорбція метиленового синього на $L_{\text{п}}$, $L_{\text{гн}}$ та $L_{\text{офк}}$ є багатостадійним процесом, який включає адсорбцію барвника на поверхні та дифузії всередину.

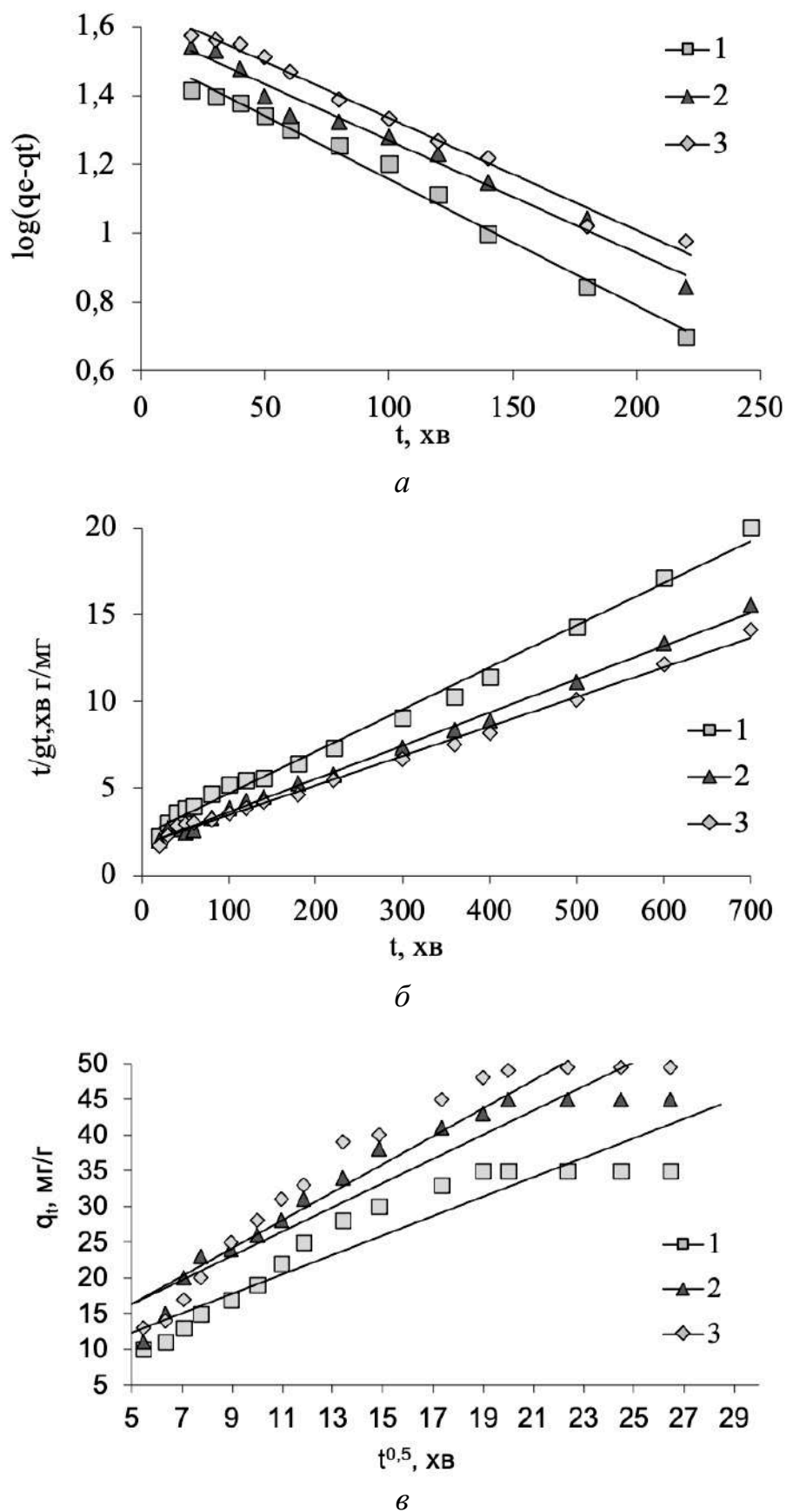


Рисунок 6.13 – Кінетичні моделі сорбції: *б* – псевдо-першого порядку; *в* – псевдо-другого порядку; *г* – внутрішньодифузійної моделі; 1 – Лп; 2 – Лгн; 3 – Лофк.

Таблиця 6.8 – Параметри кінетичних моделей сорбції метиленового синього на карбонізованих надоцтових лігнінах

| Тип кінетичної моделі | Параметри, одиниці | Значення | | |
|------------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------|------------------|
| | | $L_{\text{п}}$ | $L_{\text{гн}}$ | $L_{\text{офк}}$ |
| Псевдо-першого порядку | k_1 (хв ⁻¹) | 0,0085 | 0,0078 | 0,0075 |
| | q_e (мг/г) | 33,47 | 39,47 | 44,67 |
| | R^2 | 0,9894 | 0,9890 | 0,9881 |
| Псевдо-другого порядку | k_2 (мг/(г хв)) | 0,0002 | 0,0003 | 0,0001 |
| | q_e (мг/г) | 35,32 | 45,36 | 48,80 |
| | R^2 | 0,9928 | 0,9960 | 0,9942 |
| Внутрішньодифузійна | K_3 (мг/(г хв ^{1/2})) | 1,35 | 1,69 | 1,95 |
| | C | 5,41 | 7,78 | 6,55 |
| | R^2 | 0,8919 | 0,8988 | 0,9064 |

Аналіз ізотерм адсорбції метиленового синього на вуглецевих сорбентах, що представлені на рис. 6.14, чітко демонструє високу ефективність у вилученні барвника з водного розчину зразком $L_{\text{офк}}$, для якого характерна більша питома площа поверхні.

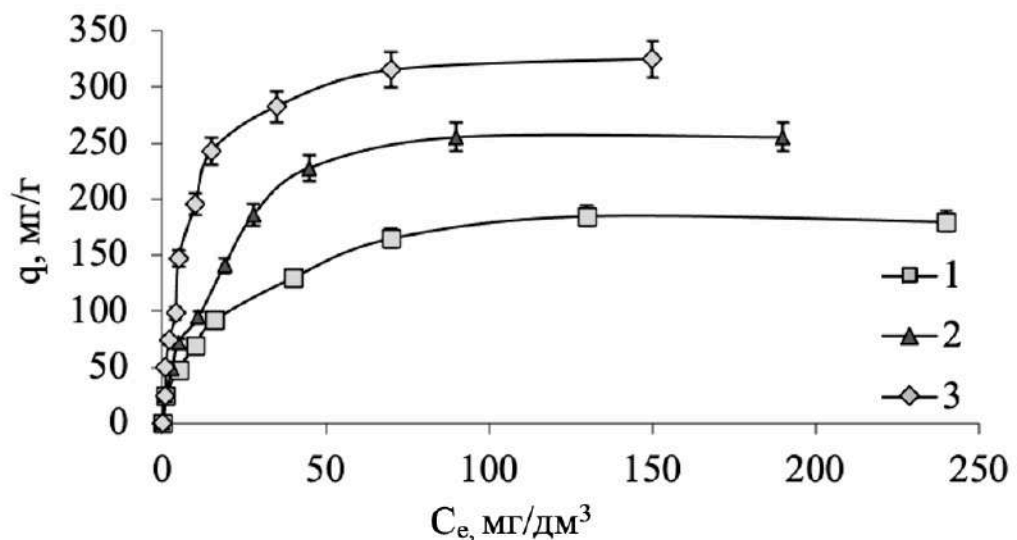


Рисунок 6.14 – Залежність сорбційної ємності лігніну від рівноважної концентрації: 1 – $L_{\text{п}}$; 2 – $L_{\text{гн}}$; 3 – $L_{\text{офк}}$.

У результаті застосування попередньої обробки надоцтового лігніну фосфатною кислотою вдалося збільшити сорбційну ємність карбонізованого матеріалу, котра перевищує 300 мг/г.

Рис. 6.15 демонструє графічне відображення ізотерм адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха. Результати відповідних параметрів застосованих ізотерм представлені в табл. 6.9.

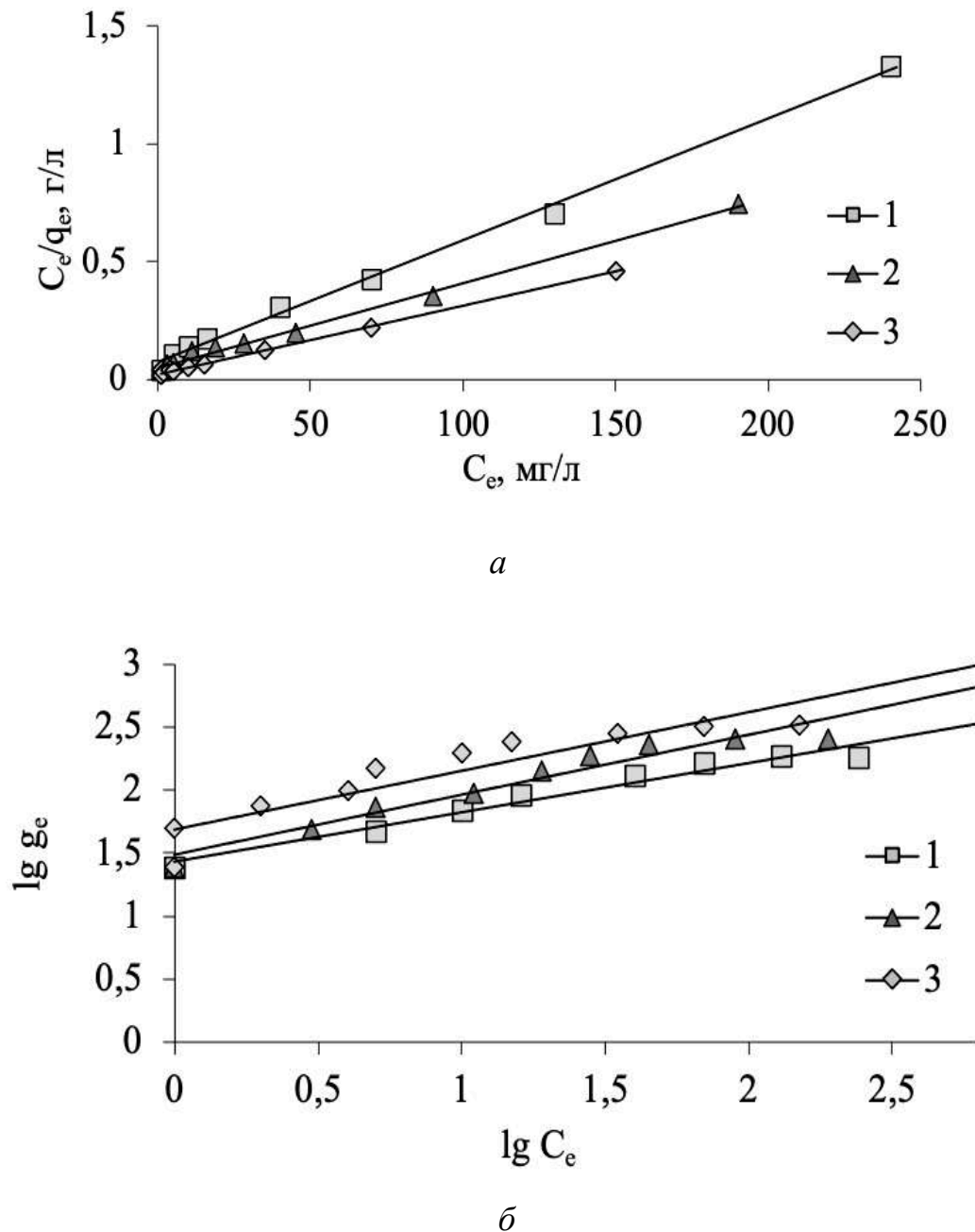


Рисунок 6.15 – Ізотерми сорбції метиленового синього:
а – Ленгмюра; *б* – Фрейндліха; 1 – Л_п; 2 – Л_{Гп}; 3 – Л_{офк}.

Таблиця 6.9 – Параметри ізотерм сорбції поглинання метиленового синього вуглецевими сорбентами

| Ізотерми | Параметри | Значення | | |
|------------|--------------|----------|----------|-----------|
| | | $L_{п}$ | $L_{гн}$ | $L_{офк}$ |
| Ленгмюра | K_L (мг/л) | 0,071 | 0,070 | 0,124 |
| | Q_m (мг/г) | 192,31 | 277,78 | 344,82 |
| | R^2 | 0,9960 | 0,9951 | 0,9979 |
| Фрейндліха | K_F (л/г) | 27,27 | 30,43 | 49,06 |
| | $1/n$ | 2,556 | 2,103 | 2,151 |
| | R^2 | 0,9630 | 0,9433 | 0,8489 |

Застосування моделей Фрейндліха та Ленгмюра та розрахунок параметрів відповідних моделей показало, що модель Ленгмюра найкраще підходить до опису процесу сорбції ($R^2 > 0,99$).

Отримані результати свідчать про те, що сорбційна здатність карбонізованого лігніну щодо катіонних барвників дуже близька до інших вуглецевих матеріалів на основі відходів сільського господарства та харчової промисловості (табл. 6.10).

Таблиця 6.10 – Сорбційна ємність вуглецевих матеріалів на основі різної рослинної сировини, мг/г

| Зразок | q |
|-----------------------------------|-------|
| З лігніну тополі [438] | 530,1 |
| З бамбуку [439] | 454,2 |
| З горіхової шкаралупи [440] | 315,0 |
| З лігніну качанів кукурудзи [441] | 248, |
| З соломи ріпаку [442] | 246,4 |
| З лігніну стебел кукурудзи [443] | 234,2 |
| З лігніну хвойних дерев [444] | 166,7 |
| З рисової соломи [445] | 129,5 |

Загалом, одержані результати свідчать, що вуглецеві матеріали на основі надоцтового лігніну характеризуються високою сорбційною ємністю і можуть розглядатися як перспективний сорбент для очищення води від синтетичних барвників, в тому числі на підприємствах з виробництва забарвлених видів паперу, паперу та картону з друком та поліграфічних підприємствах, які як друкарські фарби широко використовують синтетичні барвники.

6.4 Інтенсифікація процесу зневоднення скопу

Утилізація скопу розглядається як суттєва проблема паперової промисловості, на вирішення якої припадають значні витрати (близько 60 % загальних витрат на експлуатацію очисних споруд) на багатьох підприємствах [446]. Найбільш популярним способом поводження зі скопом є його поховання. Проте в науковій літературі можна знайти багато інформації про способи утилізації скопу, серед яких його використання як добрива, застосування скопу у виробництві будівельних матеріалів, біопалива [447, 448]. В будь-якому випадку важливим етапом його обробки є зневоднення. Швидкість та ефективність процесу зневоднення скопу залежить від його властивостей та складу і значно покращується з використанням допоміжних хімічних речовин.

В роботі досліджували вплив витрат флокулянтів та коагулянтів на ефективність зневоднення скопу. Оцінку ефективності зневоднення виконували за зниженням питомого опору фільтруванню. Як вихідний матеріал використовували скоп з вмістом сухої речовини $16,2 \text{ г/дм}^3$ та зольністю 30,5 %. Як реагенти використовували сульфат алюмінію, 5/6 гідроксихлорид алюмінію, флокулянти типу Праестол, Цетаг, Перкол і Магнафлок. Результати досліджень представлені в табл. 6.11.

Як видно з наведених у таблиці 6.11 даних, коагулянти сприяють покращенню процесу зневоднення скопу. Загалом, вони забезпечують зниження питомого опору фільтруванню в 1,4-4,0 рази. Ефективність зневоднення зростає зі збільшенням дози коагулянта на грам сухих речовин та з переходом від сульфату до гідроксихлориду алюмінію.

Таблиця 6.11 – Вплив витрат реагентів на зневоднення скопу з вмістом сухих речовин 16,2 г/дм³ та зольністю 30,5 %

| Реагент | Доза, мг/г сухих речовин | Каламутність фільтрату, мг/дм ³ | Вологість осаду, % | г*10 ⁸ , м/кг |
|---|--------------------------|--|--------------------|--------------------------|
| - | - | 554 | 79,9 | 177,6 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ | 50 | 470 | 77,9 | 111,1 |
| | 70 | 385 | 78,3 | 45,4 |
| Al ₂ (OH) ₅ Cl | 50 | 218 | 76,6 | 63,4 |
| Полімін СК | 2 | 190 | 78,9 | 19,1 |
| | 5 | 168 | 79,2 | 14,3 |
| | 10 | 105 | 80,2 | 9,5 |
| Магнафлок 10 | 2 | 200 | 82,1 | 19,0 |
| | 5 | 120 | 82,8 | 5,1 |
| Цетаг 7563 | 2 | 375 | 80,9 | 16,7 |
| | 5 | 200 | 83,9 | 3,8 |
| Праестол 650BC | 2 | 500 | 80,8 | 17,1 |
| | 5 | 275 | 79,8 | 4,7 |
| Перкол 455 | 2 | 437 | 80,2 | 10,6 |
| | 5 | 200 | 80,4 | 0,9 |

Загалом, у випадку використання флокулянтів слід відмітити більш високу їхню ефективність порівняно з коагулянтами. Максимально ефективними були катіонні флокулянти, які забезпечують значне зниження питомого опору фільтруванню. Серед них виділяється Перкол 455, з яким зазначений показник знижуються у 180 разів. Очевидним є той факт, що реальна проблема зневоднення осаду може бути легко вирішена з використанням флокулянтів.

Залежно від композиції паперу та картону змінюється і якість підсіткових вод, що надходить на локальні очисні споруди. За цих умов, об'єми утворення скопу як і його склад можуть змінюватися в широких межах від 8 до 30 % підсіткової води. Під

час зневоднення скопу утворюється фільтрат зі значним вмістом завислих речовин. Очевидно, що фільтрат містить залишкові концентрації допоміжних хімічних речовин, які використовуються для освітлення води та під час обробки скопу перед зневодненням. Приймаючи до уваги високе значення каламутності фільтрату, очевидним є те, що його не можна повторно використовувати в технологічному процесі.

Для дослідження процесу освітлення фільтрату від зневоднення скопу шляхом відстоювання з використанням коагулянтів і флокулянтів в роботі використовували фільтрати з концентрацією завислих речовин 4140 та 1900 мг/дм³. Фільтрати ретельно перемішували з реагентами та залишали на 3 год для відстоювання в мірних циліндрах. Коагулянти додавали в дозах 10-100 мг/дм³ (за Al₂O₃), флокулянти – 2-10 мг/дм³. Об'єм одержаного осаду визначали візуально. Паралельно проводили контрольні досліди без використання реагентів. Результати наведені на рис. 6.16-6.23.

Під час відстоювання фільтрату з початковим вмістом завислих речовин 4140 мг/дм³ та 1900 мг/дм³ без використання реагентів процес відбувається досить ефективно і залишковий вміст завислих речовин становить 360 мг/дм³ та 255 мг/дм³, об'єм осаду, що утворюється, складає 540 см³/дм³ та 50 см³/дм³. Таким чином, у першому випадку ступінь освітлення складає 91,3 %, а в другому – 86,6 %.

У випадку використання реагентів для освітлення фільтратів, ступінь освітлення можна підвищити лише до 96 %. За цих умов, найбільш ефективними є коагулянти. Флокулянти, на відміну від коагулянтів, забезпечують підвищення ступеня освітлення лише до 94 %. Очевидно, такий невеликий вплив реагентів обумовлений тим, що під час оброблення скопу флокулянтами основна маса негативно заряджених завислих і колоїдних речовин, що містяться у воді й осаді, вже видалена. А поверхневі заряди залишкових частинок, в основному, є нейтральними. Тому, в даному випадку, катіонні та аніонні флокулянти, а також коагулянти близькі за своєю ефективністю.

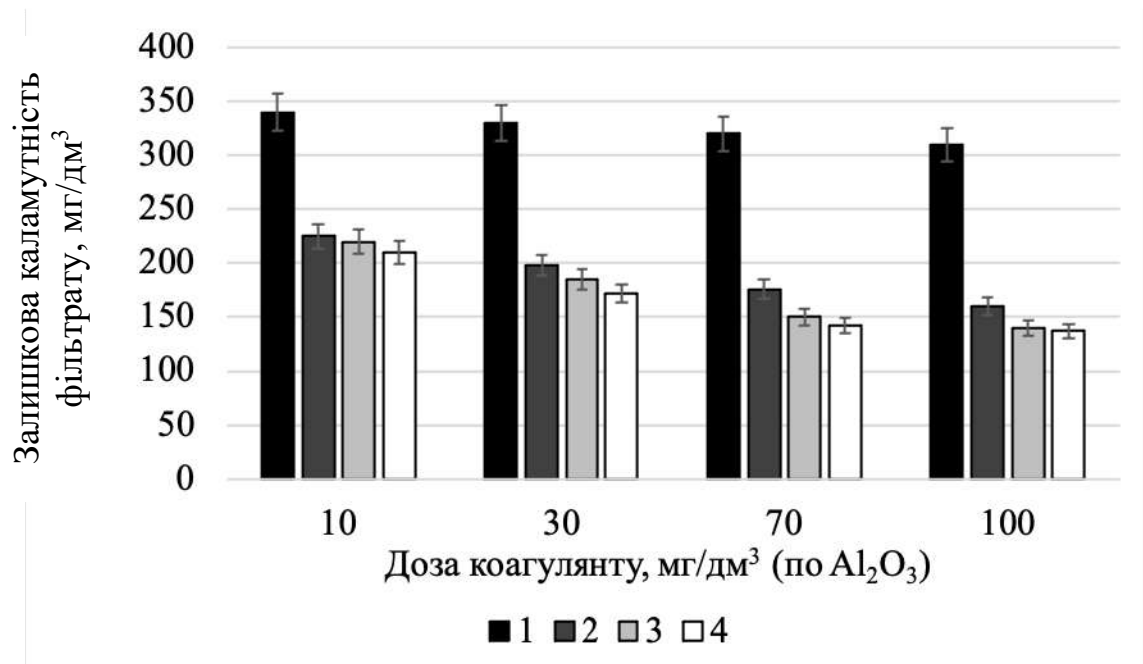


Рисунок 6.16 – Вплив витрат коагулянтів на залишкову каламутність фільтрату з початковою каламутністю 4140 мг/дм³: 1 - Al₂(SO₄)₃; 2 - Al(OH)Cl₂; 3 - Al(OH)₂Cl; 4 - Al₂(OH)₅Cl.

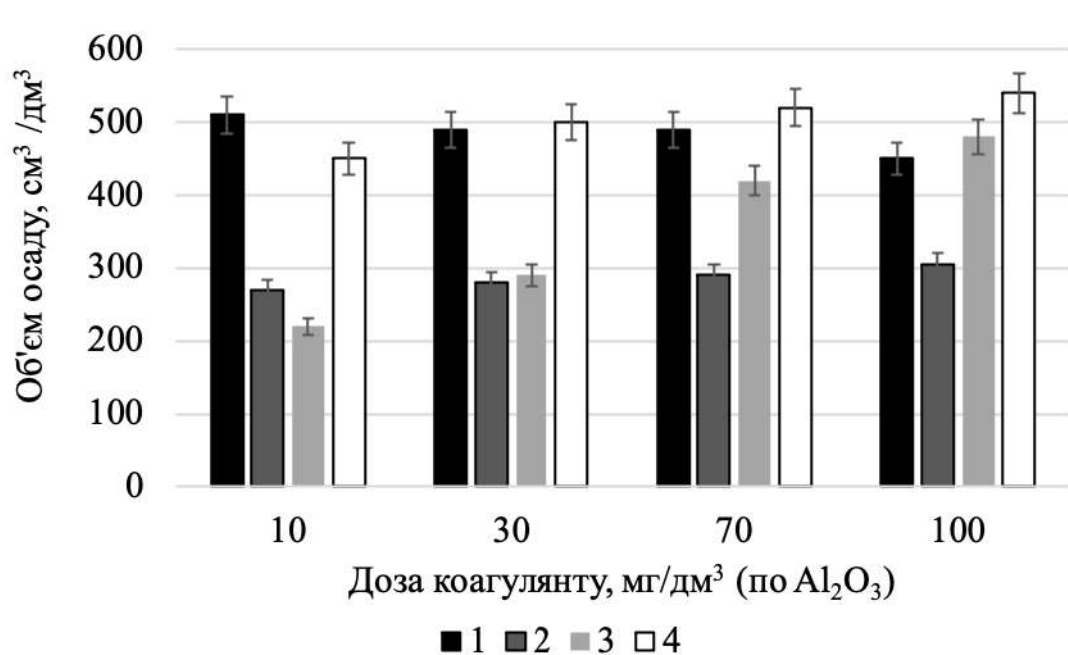


Рисунок 6.17 – Вплив витрат коагулянтів на об'єм осаду, що утворюється під час освітлення фільтрату з початковою каламутністю 4140 мг/дм³: 1 - Al₂(SO₄)₃; 2 - Al(OH)Cl₂; 3 - Al(OH)₂Cl; 4 - Al₂(OH)₅Cl.

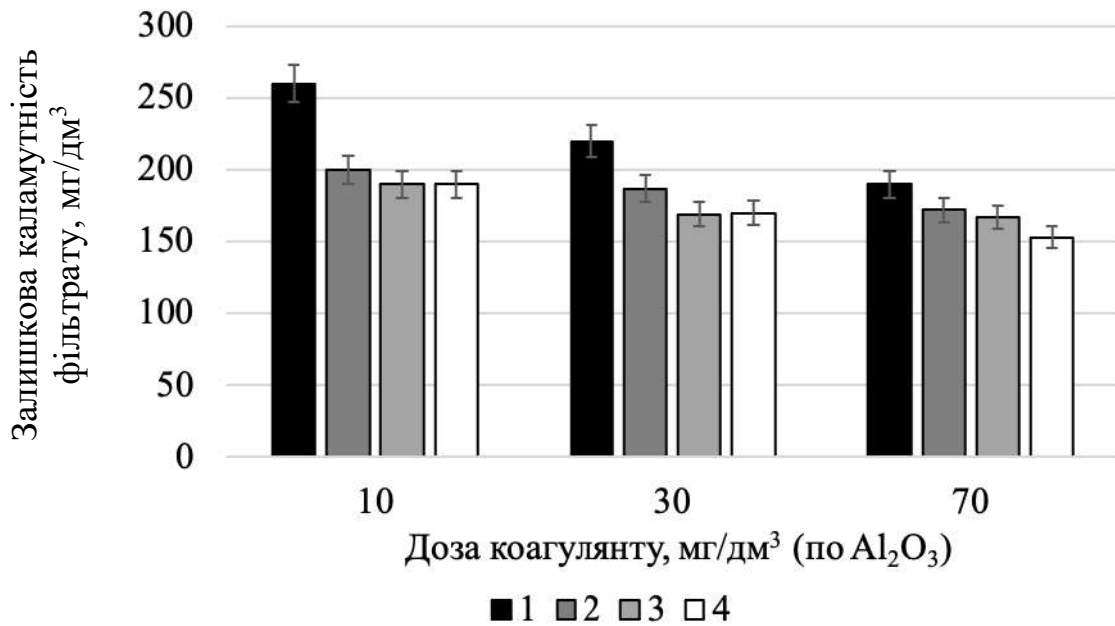


Рисунок 6.18 – Вплив витрат коагулянтів на залишкову каламутність фільтрату з початковою каламутністю 1900 мг/дм³: 1 - Al₂(SO₄)₃; 2 - Al(OH)Cl₂; 3 - Al(OH)₂Cl; 4 - Al₂(OH)₅Cl.

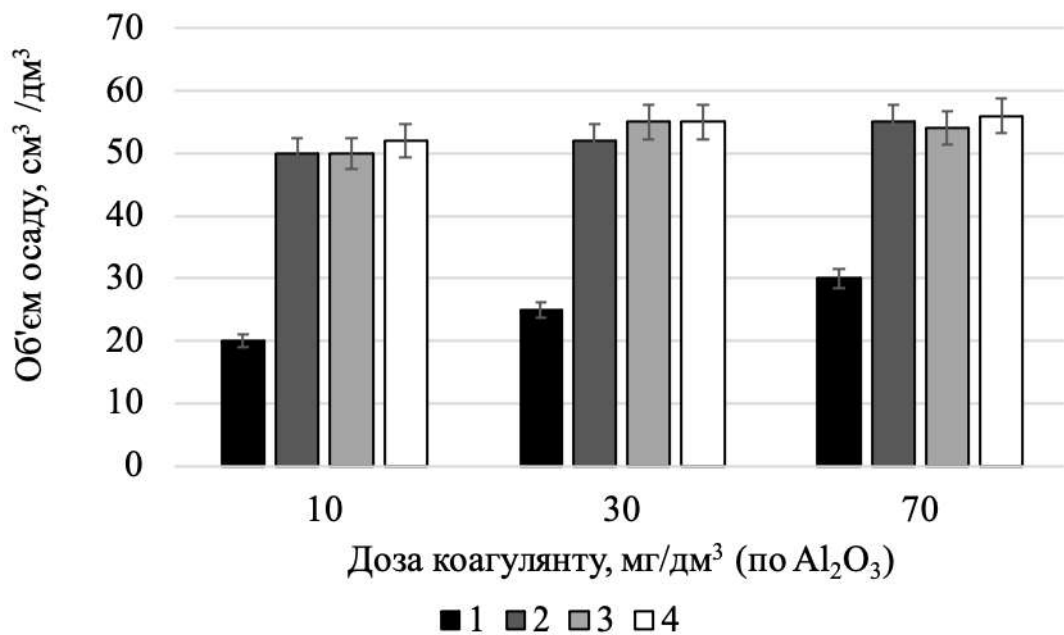


Рисунок 6.19 – Вплив витрат коагулянтів на об'єм осаду, що утворюється під час освітлення фільтрату з початковою каламутністю 1900 мг/дм³: 1 - Al₂(SO₄)₃; 2 - Al(OH)Cl₂; 3 - Al(OH)₂Cl; 4 - Al₂(OH)₅Cl.

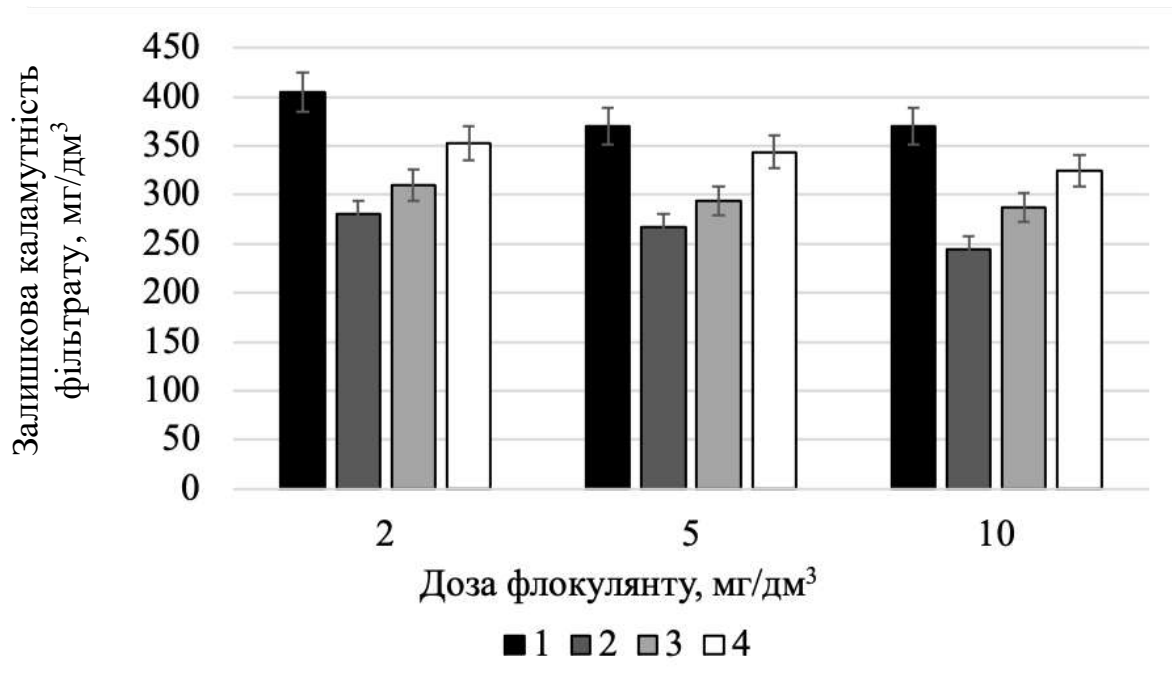


Рисунок 6.20 – Вплив витрат флокулянтів на залишкову каламутність фільтрату з початковою каламутністю 4140 мг/дм³: 1 – Цетаг 7632; 2 – Праестол 650BC; 3 – Перкол 455; 4 – Магнафлок 10.

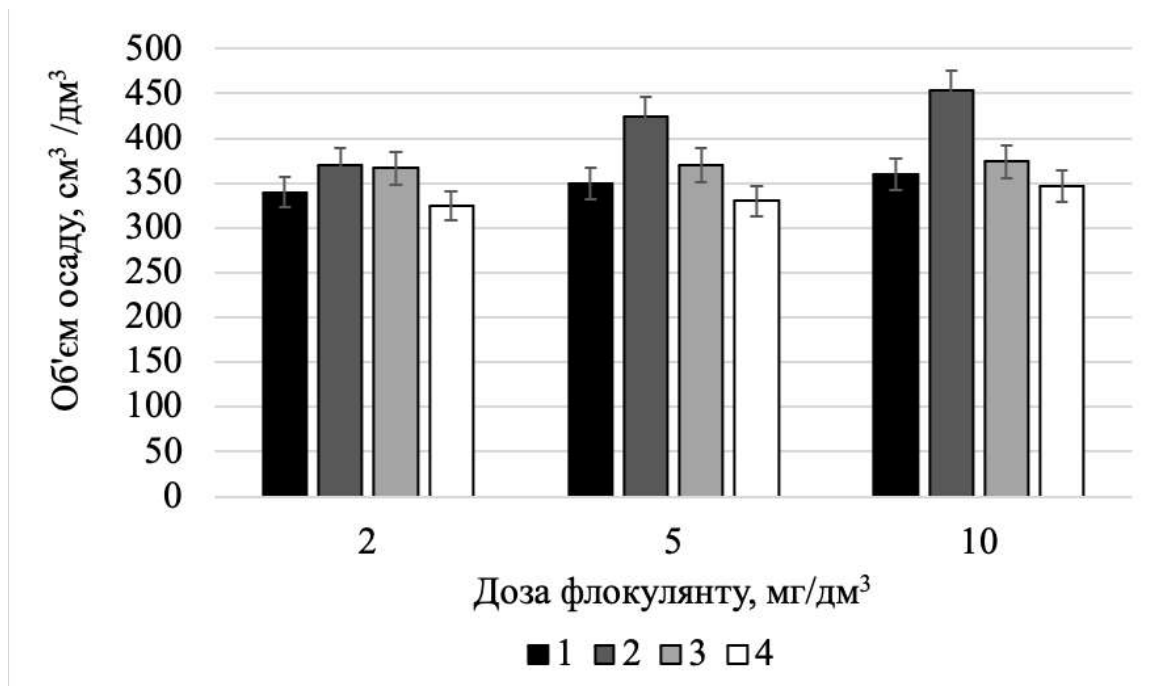


Рисунок 6.21 – Вплив витрат флокулянтів на об'єм осаду, що утворюється під час освітлення фільтрату з початковою каламутністю 4140 мг/дм³: 1 – Цетаг 7632; 2 – Праестол 650BC; 3 – Перкол 455; 4 – Магнафлок 10.

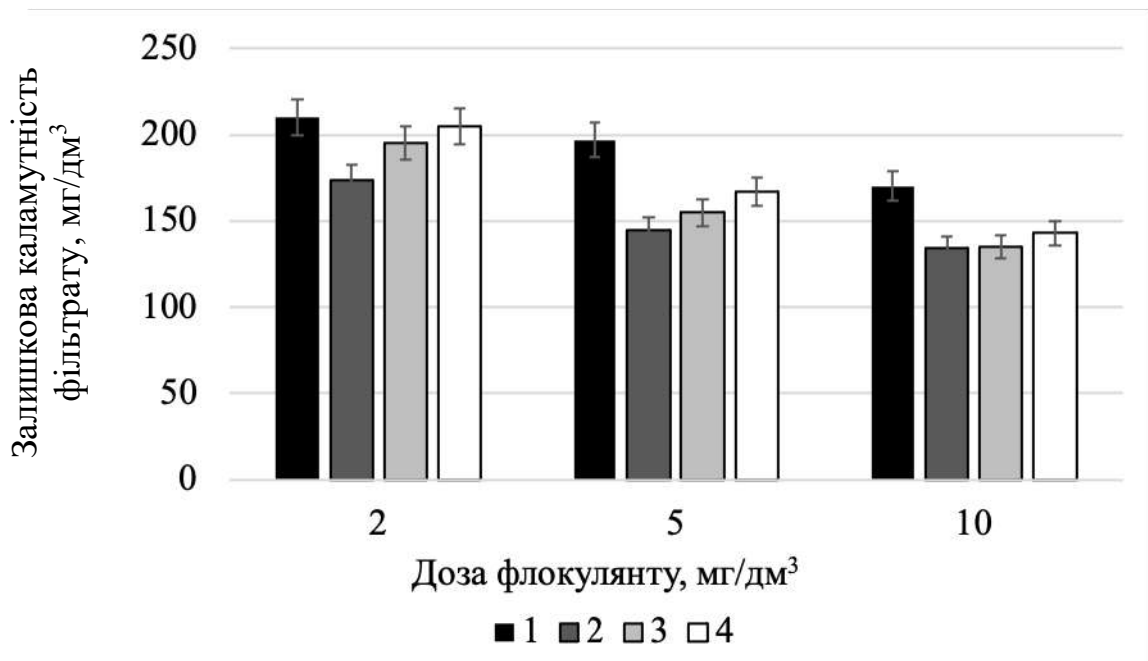


Рисунок 6.22 – Вплив витрат флокулянтів на залишкову каламутність фільтрату з початковою каламутністю 1900 мг/дм³: 1 – Цетаг 7632; 2 – Праестол 650BC; 3 – Перкол 455; 4 – Магнафлок 10.

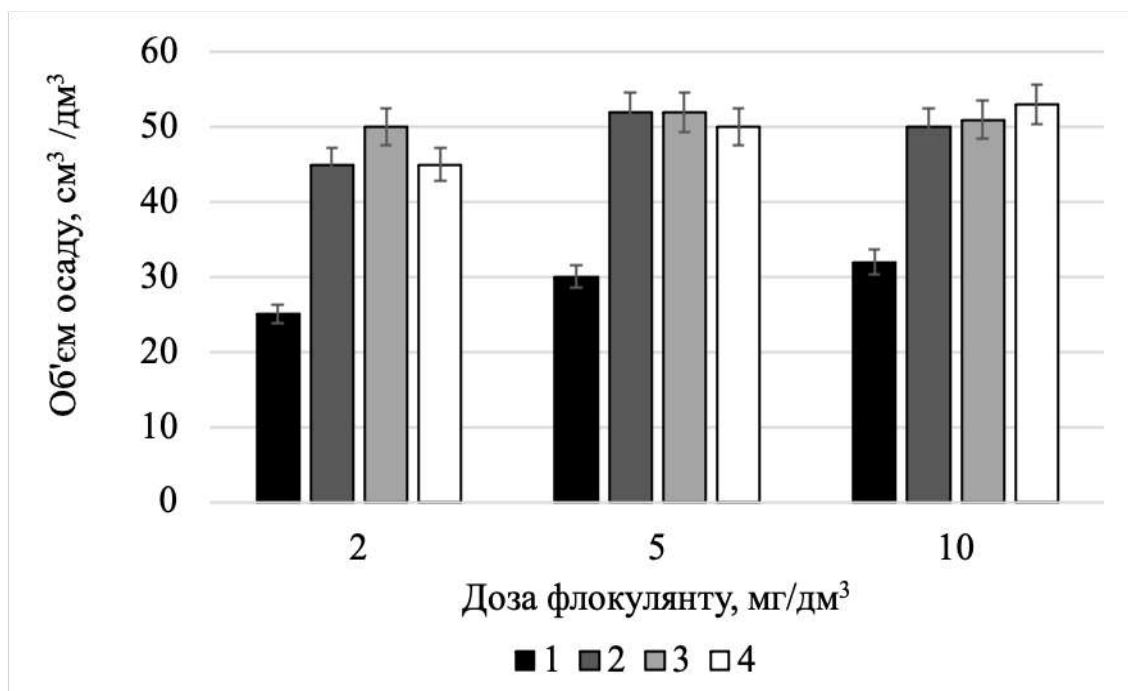


Рисунок 6.23 – Вплив витрат флокулянтів на об'єм осаду, що утворюється під час освітлення фільтрату з початковою каламутністю 1900 мг/дм³: 1 – Цетаг 7632; 2 – Праестол 650BC; 3 – Перкол 455; 4 – Магнафлок 10.

Варто відзначити, що під час освітлення фільтрату з концентрацією завислих речовин 4140 мг/дм³ більшою ефективністю, порівняно з флокулянтами, характеризуються коагулянти, а під час освітлення фільтрату з концентрацією завислих речовин 1900 мг/дм³ флокулянти і коагулянти близькі за ефективністю своєї дії. Очевидно, це пояснюється підвищеним вмістом каоліну в першому фільтраті, який осаджується краще коагулянтами, ніж флокулянтами.

Під час відстоювання фільтрату з вмістом завислих речовин 4140 мг/дм³, утворюються великі об'єми осадів, що очевидно, обумовлено високим вмістом завислих речовин. Утворений осад характеризується високою гідрофільністю та його низькою щільністю. Значно менші об'єми осадів отримані в процесі відстоювання фільтра з концентрацією завислих речовин 1900 мг/дм³. Очевидно, через більш низьку концентрацію завислих речовин. В цьому випадку утворюється більш щільний осад.

Порівнюючи ефективність дії коагулянтів, очевидним є те, що гідроксохлориди алюмінію забезпечують більшу ступінь освітлення фільтратів. Серед флокулянтів найбільш ефективно освітлення забезпечують Праестол 650BC та Перкол 455.

В реальних промислових умовах роботи локальних очисних споруд будівництво окремих апаратів для очищення фільтратів є недоцільним. З точки зору ресурсоефективності, найкращим способом утилізації фільтрату є його подача на локальні очисні споруди. Буде мати місце певна рециркуляція води на очисних спорудах, але це зменшить таким чином навантаження на біологічне очищення загальнозаводських очисних споруд.

6.5 Утилізація скопу в складі епоксикомпозитів

ЦПП є одним із джерел забруднення навколишнього середовища через споживання великої кількості води та утворення величезної кількості стічних вод, які відрізняються за своїм складом, у результаті очищення яких утворюється велика кількість скопу.

ВАТ «Малинська паперова фабрика - Вайдман» випускає промислові види паперу та електроізоляційний картон, використовуючи целюлозу та синтетичні

волокна як вихідну сировину, а також смолу поліамідну вологостійку «KUMENE 25X-Gel», водну дисперсію алкілкетонowego димера «Аквапел-320», дериват етилбендисульфокислоти «Тінопал», полівініловий спирт, коагулянт «Полвак», сірчаноокислий натрій. Промислові стоки містять у своєму складі дрібні синтетичні волокна та целюлозу у завислому стані. У систему збору промстоків підприємства також надходять зливові води з території. Промстоки надходять на очисні споруди і на ділянки зневоднення осаду за допомогою стрічкового пресу відбувається його дегідратація. Зберігається волокнистий осад на території очисних споруд під відкритим небом. За критеріями екологічної безпеки МВВ скоп відноситься до категорії В – небезпечні об'єкти, які потребують обов'язкового контролю та виконання заходів щодо захисту, моніторингу і локалізації забруднень.

Дослідження фізико-хімічних показників показали, що значення рН становить – 6,5, вологість – 85,35 %, вміст органічних речовин – 8,1 %, мінеральних – 91,9 %. Результати дослідження вмісту важких металів у скопі представлено в табл. 6.12. Порівнюючи вміст хімічних елементів у скопі з ГДК, встановлено, що концентрації хімічних елементів не перевищують ГДК.

Таблиця 6.12 – Значення вмісту важких металів у скопі

| Зразок | Вміст важких металів, мг/кг | | | | | | |
|---------------------|-----------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| | Pb | Zn | Cu | Cd | Cr | Ni | Mn |
| Скоп | 4,89 | 65,8 | 2,98 | 0,18 | 4,23 | 3,33 | 50,51 |
| ГДК у ґрунті, мг/кг | 32 | 100 | 55 | 2 | 100 | 85 | 1500 |

Основна частина цих відходів залишається невикористаною і потребує розробки ефективних методів утилізації. Можливі методи утилізації волокнистих відходів паперової промисловості з високим вмістом неорганічної складової описані в багатьох публікаціях (у виробництві цегли, як компонент бетонних сумішей, як основа гіпсової штукатурки, як наповнювач утеплювачів, як компонент деревно-волокнистих плит), але жоден із досліджених методів не набув промислового застосування. На сьогоднішній день для утилізації твердих відходів паперової

промисловості в промислових масштабах використовується лише захоронення або спалювання, що негативно впливає на довкілля. Тому проблема ефективної утилізації відходів від виробництва паперу та картону є актуальною. Одним із можливих ефективних методів його використання може бути застосування в композиції епоксидних композитів.

Для оцінки ефективності використання скопу як наповнювача полімерного композиту, було проведено порівняння наповнених і ненаповненого епоксидних полімерів за показниками міцності на стискання і розтягування, вогнестійкості та мікротвердості. Дослідження механічних властивостей одержаних композитів свідчить про гарну сумісність між епоксидними та целюлозними матеріалами (завдяки тому, що обидва матеріали характеризуються високим вмістом гідроксильних груп), а також про високу міцність і гнучкість сформованих композитів. Принцип утворення водневих зв'язків між целюлозою та епоксидною смолою показано на рис. 6.24.

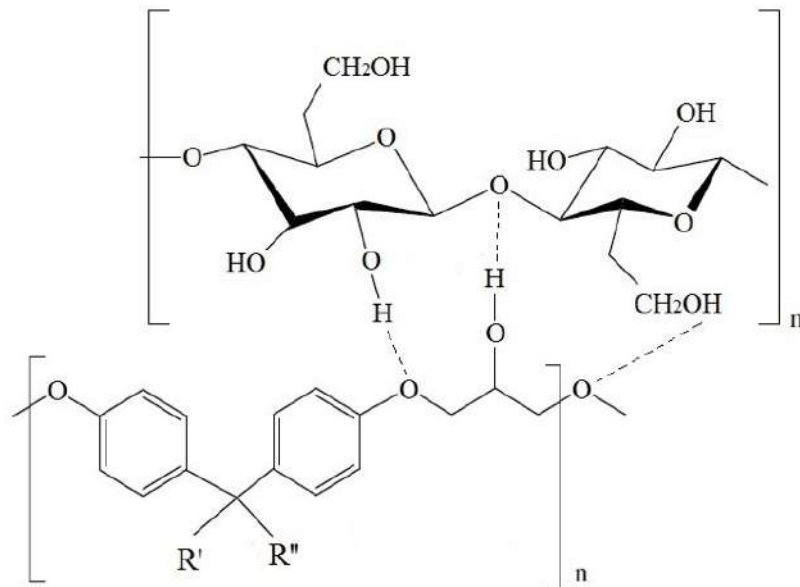


Рисунок 6.24 – Схема утворення міжмолекулярного водневого зв'язку в наповненому епоксикомпозиті.

Результати дослідження фізико-механічних показників одержаних епоксидних композитів наведені на рис. 6.25-6.30.

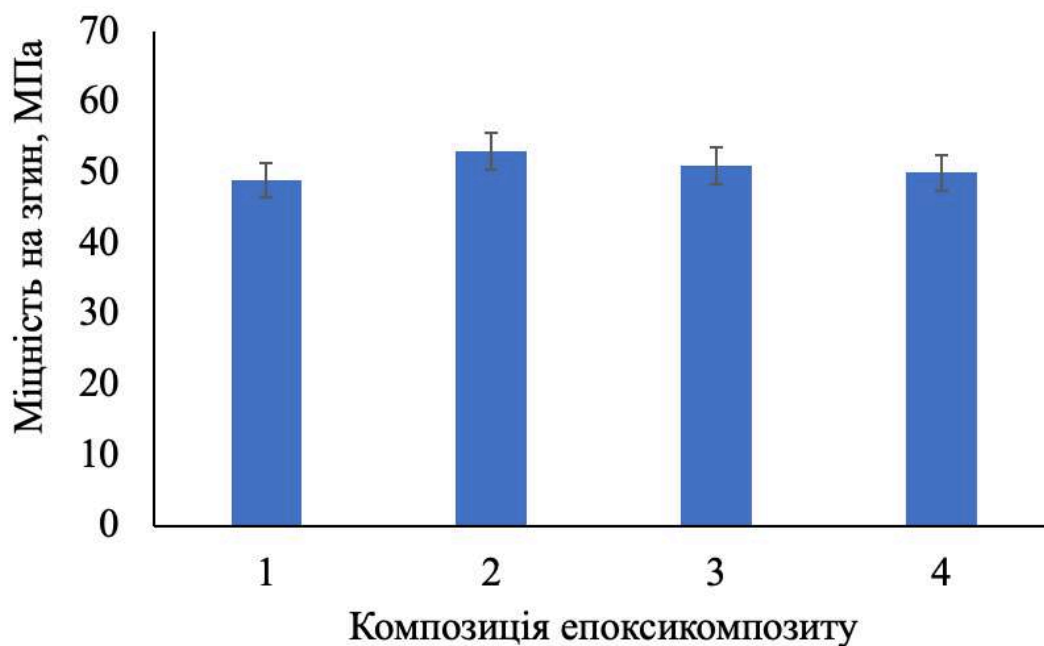


Рисунок 6.25 – Вплив витрат скопу на міцність на згин епоксикомпозитів:
1 – ненаповненого; 2 – з витратою скопу 5 мас.%; 3 – з витратою скопу 10 мас.%; 4 – з витратою скопу 20 мас.%.

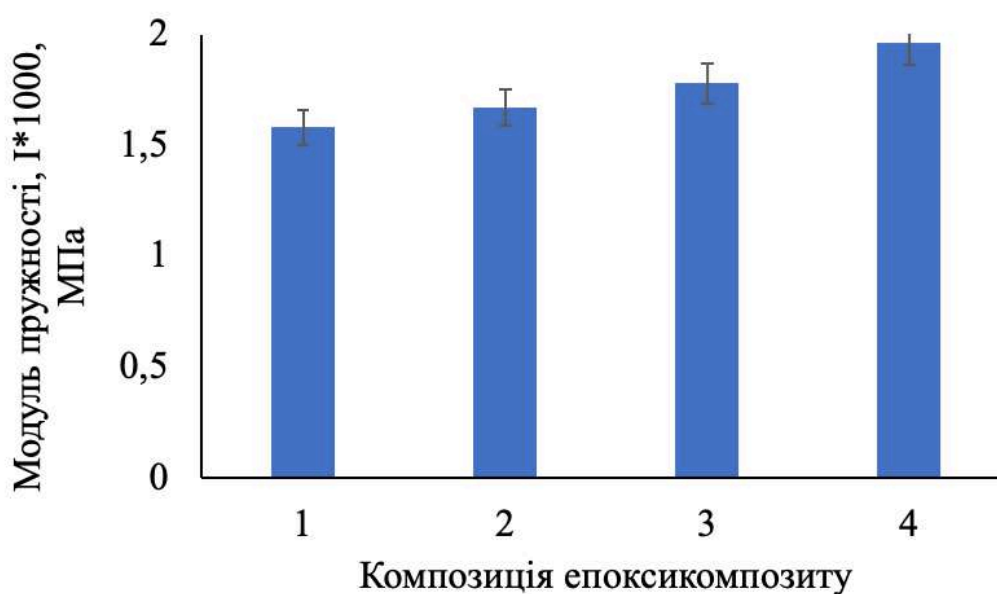


Рисунок 6.26 – Вплив витрат скопу на модуль пружності епоксикомпозитів:
1 – ненаповненого композита; 2 – з витратою скопу 5 мас.%; 3 – з витратою скопу 10 мас.%; 4 – з витратою скопу 20 мас.%.

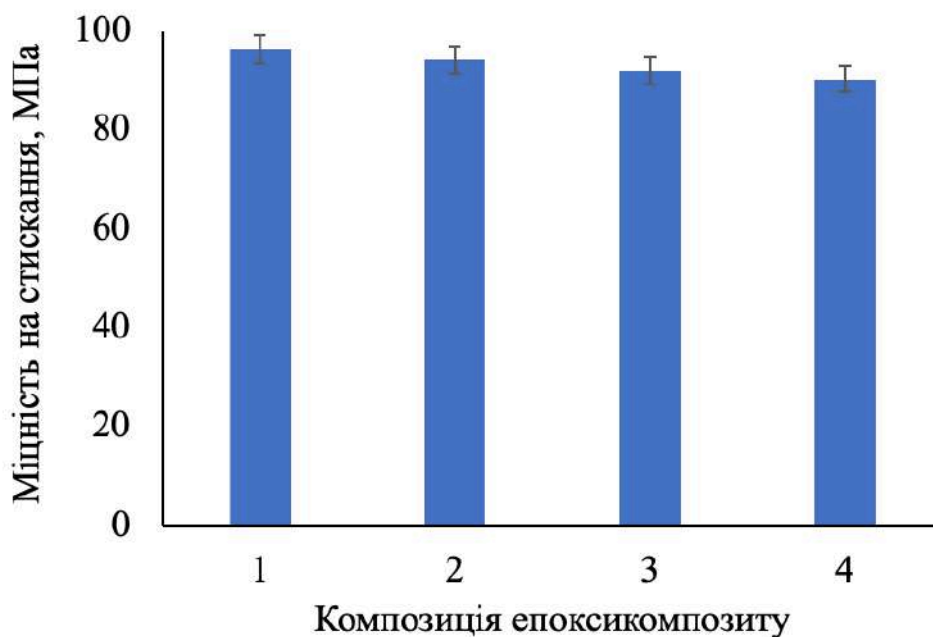


Рисунок 6.27 – Вплив витрат скопу на міцність на стискання епоксикомпозитів:

1 – ненаповненого композита; 2 – з витратою скопу 5 мас.%;

3 – з витратою скопу 10 мас.%; 4 – з витратою скопу 20 мас.%.

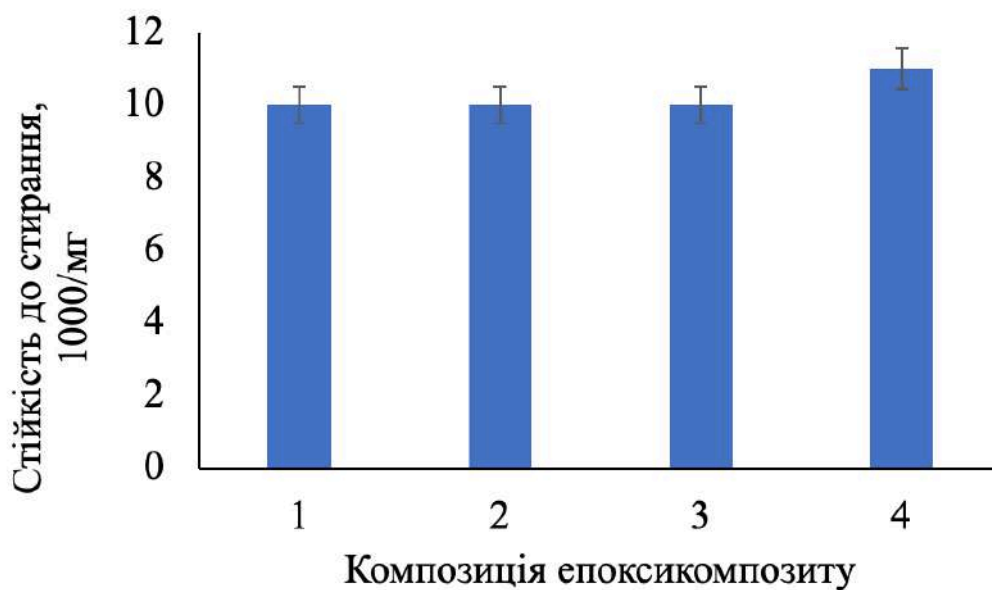


Рисунок 6.28 – Вплив витрат скопу на стійкість до стирання епоксикомпозитів:

1 – ненаповненого композита; 2 – з витратою скопу 5 мас.%; 3 - з витратою скопу

10 мас.%; 4 – з витратою скопу 20 мас.%.

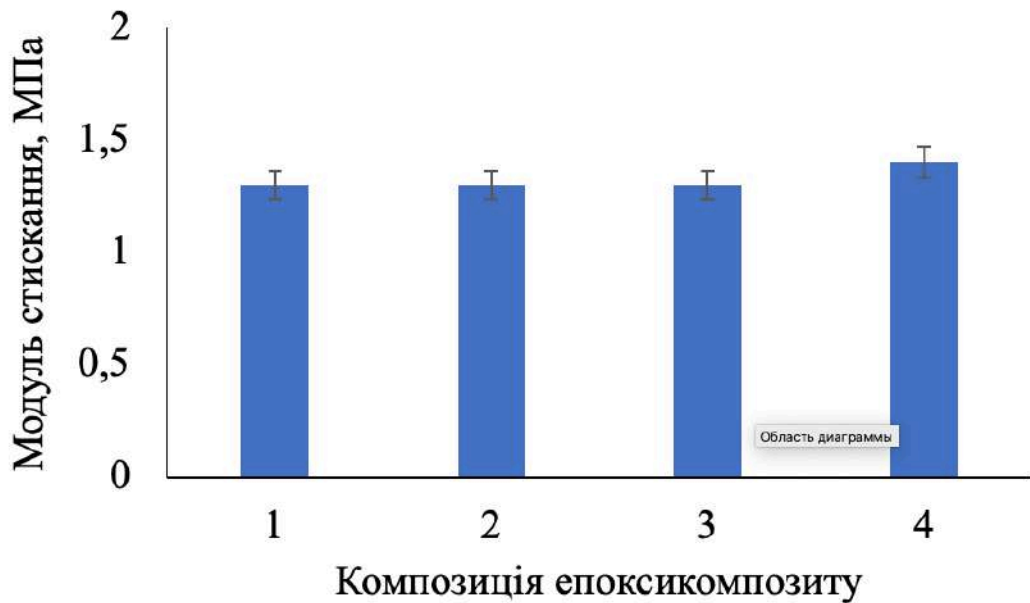


Рисунок 6.29 – Вплив витрат скопу на модуль стискання епоксикомпозитів: 1 – ненаповненого композита; 2 – з витратою скопу 5 мас.%; 3 – з витратою скопу 10 мас.%; 4 – з витратою скопу 20 мас.%.

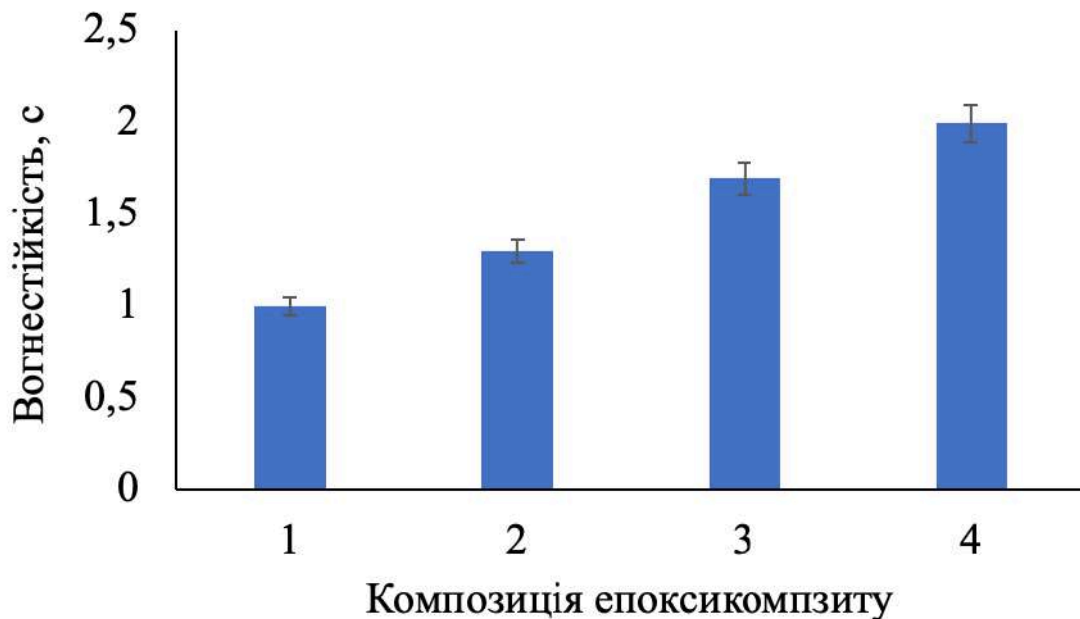


Рисунок 6.30 – Вплив витрат скопу на вогнестійкість епоксикомпозитів: 1 – ненаповненого композита; 2 – з витратою скопу 5 мас.%; 3 - з витратою скопу 10 мас.%; 4 – з витратою скопу 20 мас.%.

Представлені дані свідчать про те, що міцність на згин збільшується на 8 % з додаванням скопу з витратою 5 мас.%, проте наступне збільшення вмісту

наповнювача дещо зменшує значення цього показника до значення ненаповненого композита. Модуль пружності збільшується за використання наповнювача, що свідчить про більш еластичну структуру наповнених композитів, у порівнянні з ненаповненим.

Міцність на стискання дещо знижується за додавання скопу з витратою 10-20 мас.%. Проте стійкість до стирання та модуль стискання дещо збільшуються, очевидно, через присутність целюлозних волокон. Покращення механічних показників у деяких випадках пов'язано з тим, що пухкі целюлозні структури, вбудовані в полімерну сітку, у деяких випадках утворюють більш гнучкий і еластичний каркас, ніж фрагменти епоксидного полімеру. Вогнестійкість у результаті наповнення покращується, що, очевидно, зумовлено більшою вогнестійкістю неорганічної складової наповнювача.

Таким чином, наповнення композитів скопом дозволяє отримати епоксидні маси, які добре формуються і дають полімерні композити з підвищеними властивостями. Результати дослідження епоксидного композиту методом СЕМ (рисунок 6.31) свідчать про те, що скоп розподілений в композиті у вигляді агломератів розмірами 100-300 мкм.

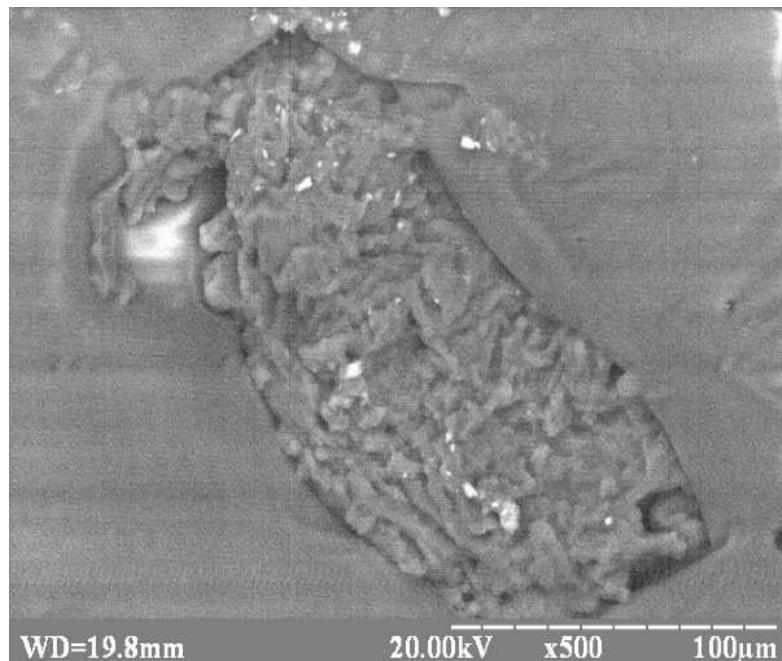


Рисунок 6.31 – СЕМ зображення епоксикомпозиту з 20 мас.% скопу.

Вивчення стійкості епоксикомпозитів до дій агресивних середовищ вивчали на прикладі епоксиду з вмістом скопу 20 мас.%. Результати процесу набухання ненаповненого композиту та наповненого представлені на рис. 6.32-6.35.

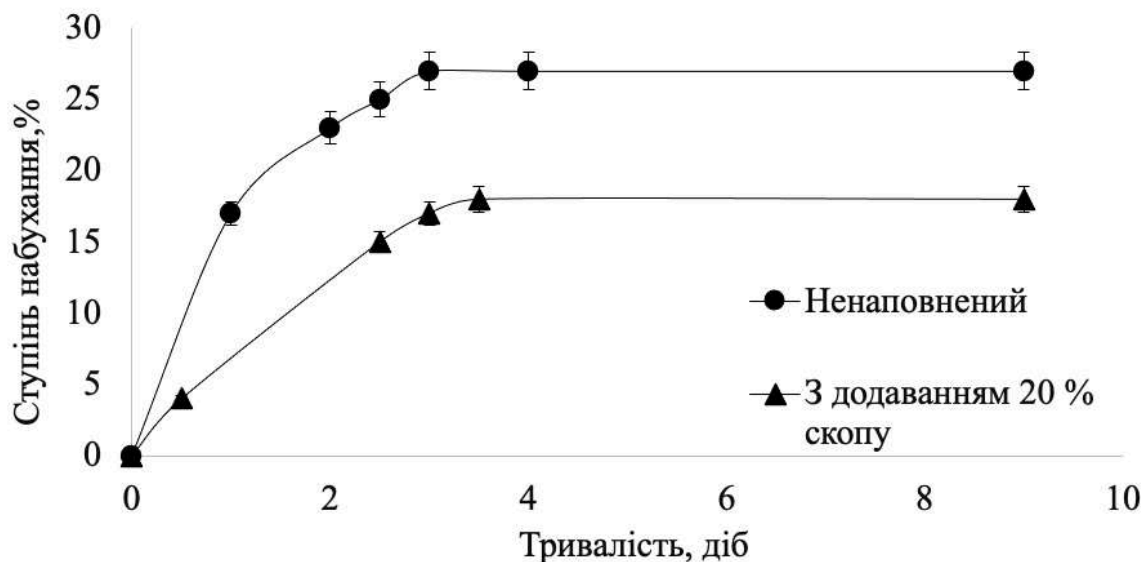


Рисунок 6.32 – Вплив часу на ступінь набухання епоксидних композитів в суміші ацетон:етилацетат 1:1.

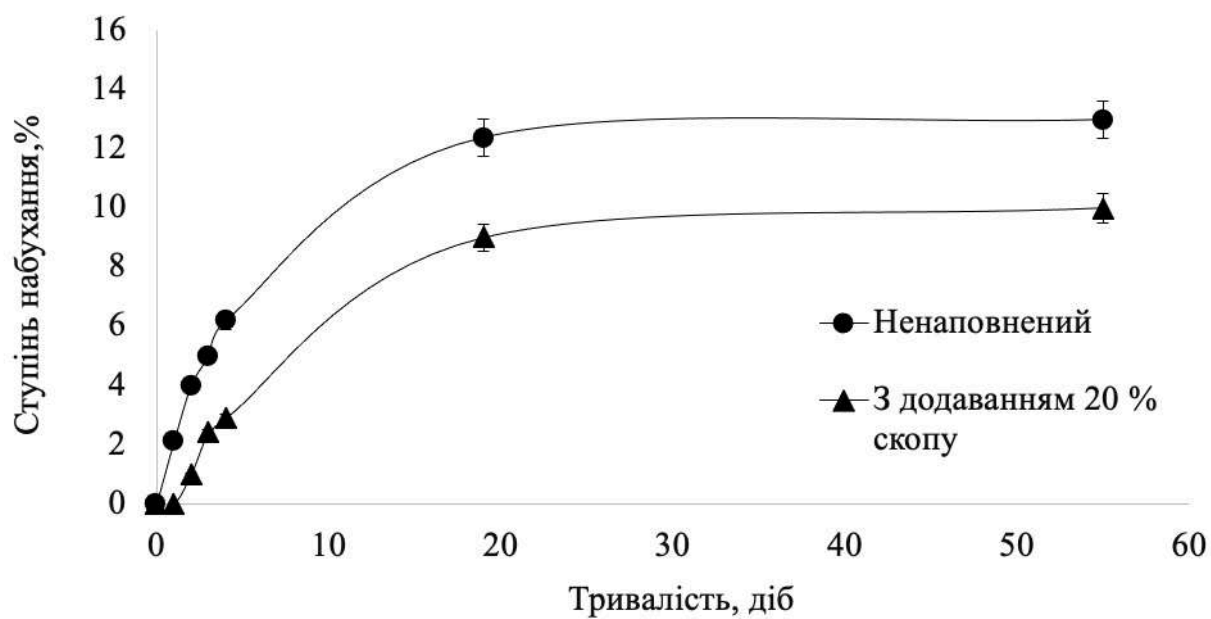


Рисунок 6.33 – Вплив часу на ступінь набухання епоксидних композитів в 55 %-му розчині пероксиду гідрогену.

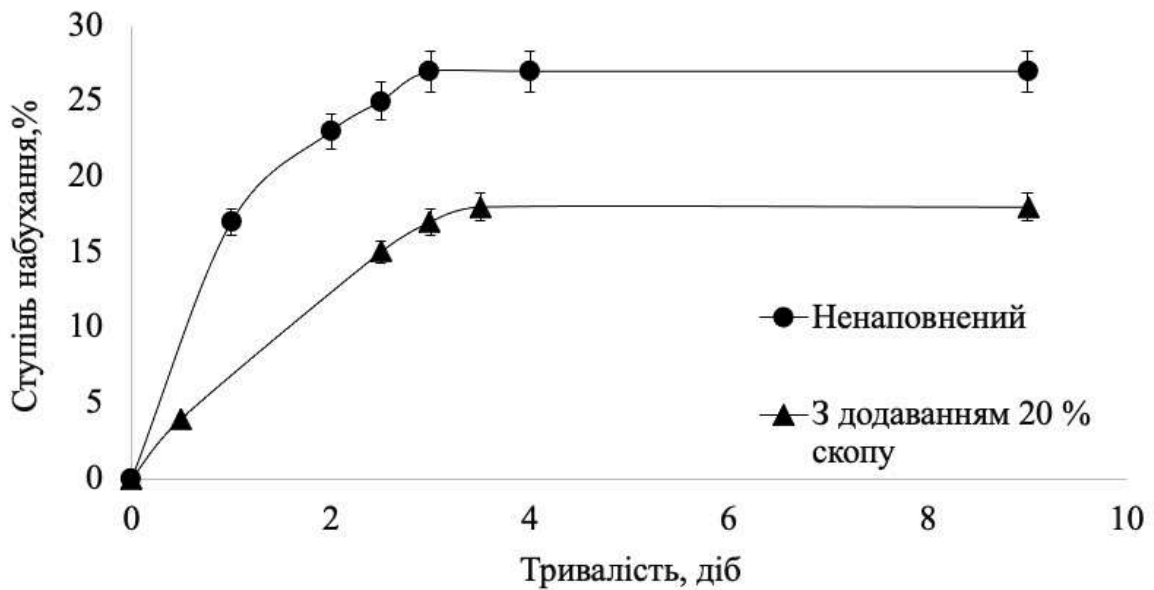


Рисунок 6.34 – Вплив часу на ступінь набухання епоксидних композитів в 20 %-му розчині нітратної кислоти.

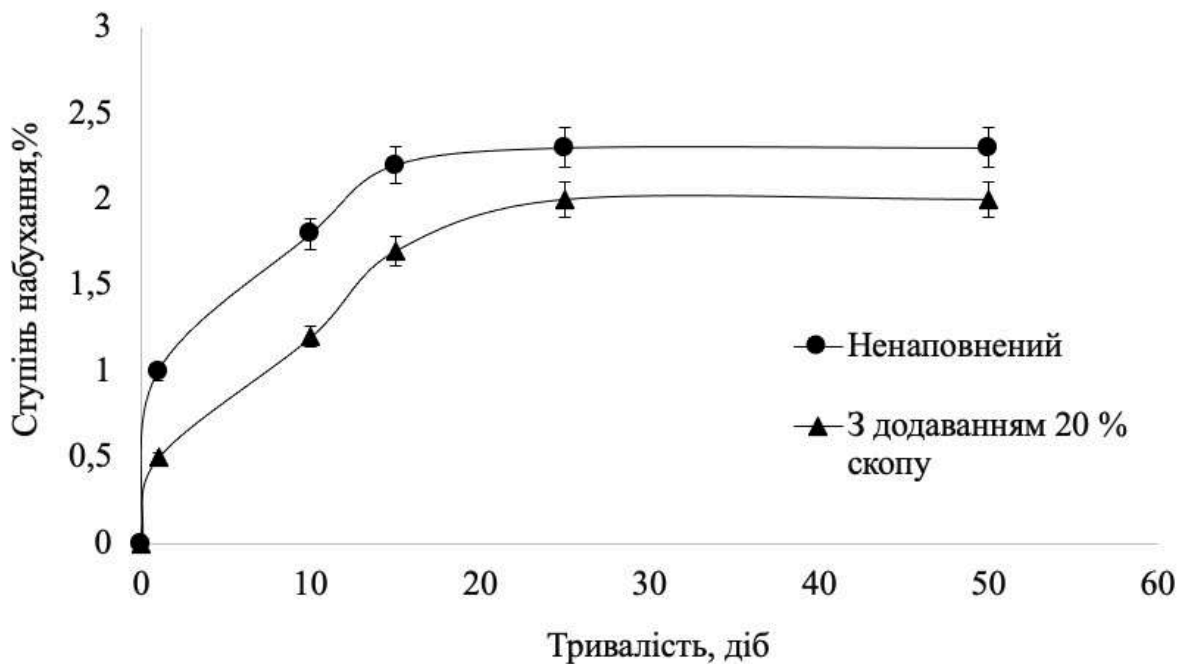


Рисунок 6.35 – Вплив часу на ступінь набухання епоксидних композитів в морській воді.

Епоксидні речовини дуже стійкі до агресивних рідких і газових середовищ. Але є ряд розчинників з дуже агресивною дією щодо поліепоксиду і посилення стійкості до таких речовин залишається важливим практичним завданням. До них відносяться ацетон і його розчини, нітратна кислота, хлорфторвуглеводні, пероксид гідрогену.

Результати дослідження свідчать про те, що у всіх випадках наповнення епоксиду скопом призвело до зменшення здатності композиту до набухання в агресивних середовищах. Представлені на рис 6.32-6.35 дані свідчать про те, що довговічність композитів помітно вища, ніж у полімеру без наповнювача.

6.6 Використання відходів водоочисних технологій у виробництві будівельних сумішей

Використання добавок у вигляді неорганічних або органічних речовин природного або штучного походження у виробництві будівельних сумішей має на меті покращення різних технологічних властивостей цементів, покращення фізико-механічних властивостей, зниження витрат цементу [449, 450]. Пошук нових добавок обумовлений їхнім вибіркоким характером та неоднозначним впливом на властивості цементних сумішей, у результаті чого одні показники покращуються, а інші, навпаки, погіршуються.

Встановлено, що скоп, активований за високої температури (500–900 °C протягом 2–5 год), значно відрізняється від вихідного матеріалу [451, 452]. Показано, що якщо частину цементу (10–20 %) замінити зазначеними термічно обробленими відходами, значно змінюються його механічні [453, 454] та фізичні показники [455]. Дослідження з використання скопу локального очищення стічних вод показало, що тривале його висушування за температури 105 °C, у результаті чого такий матеріал деякою мірою втрачає здатність до гідратації і його використання як наповнювача уповільнює процеси гідратації цементу, тому додатково необхідно використовувати прискорювач твердіння [456]. Зменшення температури сушіння скопу до 75 °C не має впливу на показники цементу [457].

Скоп паперових виробництв очисних споруд та лігніновий біосорбент використовували як добавку і вводилися до складу портландцементу ПЦ I-500 ВАТ «ВолиньЦемент» у кількості 1, 3 та 5 мас.%. Результати дослідження фізико-механічних показників цементних сумішей представлені в табл. 6.13.

Встановлено, що нормальна густина цементу ПЦ I-500 з добавкою збільшується за збільшення вмісту наповнювача [16]. У всіх випадках добавка прискорює терміни тужавлення, а також твердіння цементної суміші у порівнянні з ненаповненим

цементом. Причому чим більше витрата наповнювача, тим швидше починається та закінчується тужавлення. Добавка скопу має менший вплив на реакції гідратації цементної суміші, ніж лігнінова добавка, що вносить менший вклад у прискорення тужавлення.

Встановлено, що міцнісні характеристики наповнених цементних сумішей дещо поступаються вихідному цементу. Витрата скопу у кількості 1 мас.% не призводить до суттєвої зміни міцності цементу ні на 2-гу, ні на 28-му добу. Додавання лігніну має дещо більший вплив на показники міцності [18].

Таблиця 6.13 – Результати фізико-механічних властивостей цементного тіста з використанням відходів ЦПП як наповнювачів

| Вміст наповнювача, % | Нормальна густина, % | Термін тужавлення, хв | | Міцність на стискання, МПа | |
|---|----------------------|-----------------------|--------|----------------------------|---------------|
| | | початок | кінець | у віці 2 діб | у віці 28 діб |
| - | 26,4 | 85 | 233 | 18,7 | 50,3 |
| З використанням скопу | | | | | |
| 1 | 27,0 | 84 | 186 | 18,3 | 49,6 |
| 3 | 27,1 | 74 | 157 | 17,1 | 42,3 |
| 5 | 28,2 | 66 | 125 | 16,6 | 35,4 |
| З використанням лігнінового біосорбенту | | | | | |
| 1 | 26,3 | 60 | 130 | 18,3 | 49,3 |
| 3 | 27,1 | 45 | 90 | 16,7 | 47,7 |
| 5 | 28,4 | 40 | 75 | 15,1 | 40,2 |

З точки зору оцінки показників міцності оптимальною є добавка скопу не більше 1 мас.%. Саме за цієї витрати скопу міцність цементу ВАТ «ВолиньЦемент» майже не змінюється [17].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

В розділі наведено результати дослідження способів утилізації відходів виробництва первинного волокна та картонно-паперової продукції.

1. Досліджено структуру лігніну та його хімічний склад. Показано, що надоцтовий лігнін характеризується наявністю великої кількості функціональних груп, які визначають його сорбційну здатність. Функціональні групи в структурі лігніну за їхньою кількістю розташовуються у наступній послідовності: Ph-OH > R-OH > R-COOH. Лігнін характеризується нерівномірним розподілом частинок за розміром. Питома площа складає $11,03 \pm 0,35$ м²/г, розмір пор – 47 нм, середній діаметр пор – 18 нм. Оптимальний рН сорбції катіонних барвників надоцтовим лігніном 6,0.

2. Карбонізація лігніну дозволила підвищити його сорбційні властивості, завдяки утворенню матеріалу з високорозвиненою поверхнею. Питома поверхня всіх вуглецевих матеріалів перевищує значення цього параметру для вихідного лігніну в декілька разів. Середній діаметр пор вуглецевих сорбентів знаходиться в межах 1,186-2,821 нм, що свідчить про те, що зразки карбонізованих лігнінів мають мікропористу структуру, на відміну від вихідного лігніну, для якого характерною є мезопориста структура. Використання попередньої обробки лігніну 20 мас.% гідроксиду натрію дозволяє збільшити середній розмір пор вуглецевого сорбенту в 1,8 рази, а ортофосфатної кислоти – в 2,0 рази. Одержаний сорбент на основі лігніну характеризується високою сорбційною здатністю, щодо катіонних барвників, яка майже не поступається, а в деяких випадках, перевищує відомі аналоги.

3. Результати дослідження інтенсифікації процесу зневоднення скопу показують, що використання коагулянтів сприяє покращенню його дегідратації. Ефективність зневоднення зростає зі збільшенням дози коагулянта на грам сухої речовини та з переходом від сульфату до гідроксохлориду алюмінію. Дія флокулянтів виявилася більш ефективною під час зневоднення скопу у порівнянні з коагулянтами.

4. Показано, що відпрацьовані матеріали можуть бути ефективно утилізовані як компоненти органічних та неорганічних композитів. Основним ефектом використання відходів ЦПП як добавок до будівельних сумішей є прискорення тужавлення та твердіння цементних сумішей. Оптимальним є використання добавки у кількості, що не перевищує 1 мас.%, оскільки саме за цієї витрати не відбувається погіршення показників міцності цементних композитів. Введення скопу в композицію епоксикомпозиту у кількості 20 мас.% дозволяє підвищити його стійкість до дії агресивних середовищ, таких як органічні розчинники, пероксид гідрогену, нітратна кислота та морська вода.

РОЗДІЛ 7 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ЕФЕКТИВНОГО ВОДООЧИЩЕННЯ ТА ВОДОЕФЕКТИВНОГО КОРИСТУВАННЯ НА ПІДПРИЄМСТВАХ ЦЕЛЮЛОЗНО-ПАПЕРОВОЇ ГАЛУЗІ

7.1 Технології очищення підсіткових вод процесів переробки вторинних волокон

Вирішальним фактором у використанні макулатури є екологічний фактор, який враховує не лише збереження природних рослинних ресурсів, але і навантаження на водні об'єкти навколишнього середовища через значні скиди недостатньо очищених стічних вод. Макулатура поділяється на дванадцять марок в залежності від виду картонно-паперової продукції, складу, кольору, кількості домішок. Сім з цих марок представляють собою відходи від картонної тари та упаковки. Вони придатні для виробництва нової продукції паперової галузі, для якої необхідним є забезпечення нормованих показників міцності. З інших марок виготовляють, в основному, продукцію господарсько-побутового призначення. Характерною рисою всіх технологічних процесів переробки макулатури в картонно-паперову продукцію є виконання процесів розпуску, розмелювання, формування полотна в середовищі великої кількості води.

Значення питомого споживання води на виробництво картону макулатурного дещо відрізняється для підприємств галузі і залежить від апаратурного оформлення процесу. Наприклад, на ПрАТ «Київський картонно-паперовий комбінат» на КРМ-1 питоме споживання води на виробництво 1 т картону складає 26,0 м³ підготовленої природної води та 24,0 м³ очищених підсіткових вод. Тобто, об'єми споживання підготовленої води перевищують об'єми води, що використовуються повторно. Об'єми утворення підсіткових вод відповідають використанню води в технологічних процесах. Тому нагальним питанням є забезпечення ресурсозбереження шляхом збільшення частки використання підсіткових вод.

На сьогоднішній день існує чотири принципові схеми локальної водоочищення в паперовій галузі. В основному вони ґрунтуються на використанні механічних методів очищення для видалення з води завислих домішок завдяки гравітаційним,

відцентровим силам та силі тиску рідин. Головним чином це фільтрування, відстоювання, флотація, розділення в полі відцентрових сил. Метод флотації не є суто механічним методом, оскільки відбувається також фізико-хімічне очищення води від дрібнодисперсних частинок. Зазначені методи можуть використовуватися самостійно або поєднуватися для досягнення більшої ефективності. Локальне очищення передуює загальнозаводському.

Вибір способу очищення залежить від багатьох факторів і за видом паперової продукції поділяється на 4 групи:

I - води, що утворюються у виробництві високозольного паперу, з вмістом наповнювачів більше 500 мг/дм³;

II - води, що утворюються у виробництві середньозольного паперу, з вмістом наповнювачів до 500 мг/дм³;

III - води, що утворюються у виробництві малозольного та беззольного паперу;

IV - води, що утворюються у виробництві паперу з макулатури.

В залежності від групи вод обирають запропоновані типові схеми очищення. Для механічного очищення стічних вод I групи можна використовувати відстоювання або відстоювання та фільтрування, для II – відстоювання або фільтрування, III - відстоювання або флотація, IV – фільтрування у фракціонаторах.

Нажаль, постійне зменшення якості макулатури призводить до того, що типова схема є досить неефективною, у результаті чого втрачається значна частина волокна.

Більшість сучасних вітчизняних підприємств, які виробляють папір та картон, мають недосконалу систему локального очищення підсіткових вод, яка складається, в основному, з радіальних відстійників. Така організація локального очищення не дозволяє досягти високої ефективності очищення. Одержана очищена вода не може бути повторно використана для заміни вихідної природної, зокрема для промивання сіток формуючої частини паперо- та картоноробної машини та ущільнення сальників вакуумнасосів. А це б дозволило значно скоротити використання підготовленої природної води в технологічних процесах і мало б позитивний вплив на собівартість готової продукції. Недостатнє очищення підсіткових вод призводить до того, що лише незначна їх частина повертається в технологічний процес на етапи підготовки

паперової маси перед формуванням полотна, а більша частина подається на загальнозаводські очисні споруди. За такої організації водокористування витрати підготовленої природної води можуть сягати 30-35 м³ на 1 т готової продукції.

Оскільки в підсіткових водах міститься значна кількість волокна, яке варто повертати в технологічний процес, то можна застосувати очищення води двохстадійним освітленням (детально в 3 розділі). Виділення цього волокна шляхом відстоювання є досить тривалим процесом, тому на даному етапі доцільно використовувати дисковий фільтр або гідросито, які дозволять вилучити з підсіткових вод довго- та середньоволокнисту фракції. Актуальним на другому етапі освітлення є використання флотоуловлювачів безпосередньо в цеху виробництва паперу та картону.

Результати нашої роботи дозволили розробити схеми технологій очищення надлишкових підсіткових вод від виробництва картону тарного з макулатури (рис. 7.1), паперу санітарно-гігієнічного призначення з макулатури (рис. 7.2) та паперу для гофрування з макулатури (рис. 7.3). Схема технології очищення підсіткових вод від виробництва макулатурного картону (рис. 7.1) передбачає уловлювання довгого та середнього волокна на дисковому вакуум-фільтрі. Вода з дискового фільтру подається в змішувальний басейн, куди дозується коагулянт, а далі на освітлення у флотаційну камеру та доочищення на механічному фільтрі. Флотопіна з флотатора через бак-збірник подається на зневоднення в шнековий фільтр-прес, і далі на утилізацію. Вловлене на дисковому фільтрі волокно подається в басейн скопу, звідки потім поступає в композиційний басейн виготовлення картону макулатурного. Освітлена вода після флотатору може подаватися на технологічні потреби, зокрема у відділ сортування макулатурної маси в жолоба центриклинерів для промивання відходів сортування і на вібраційну сортувалку. Очищені підсіткові води після фільтру з зернистим завантаженням придатні для використання в технологічному процесі там, де зазвичай використовуються підготовлена природна вода. Таким чином, з'являється можливість економії природної води шляхом її заміни на очищені підсіткові води.

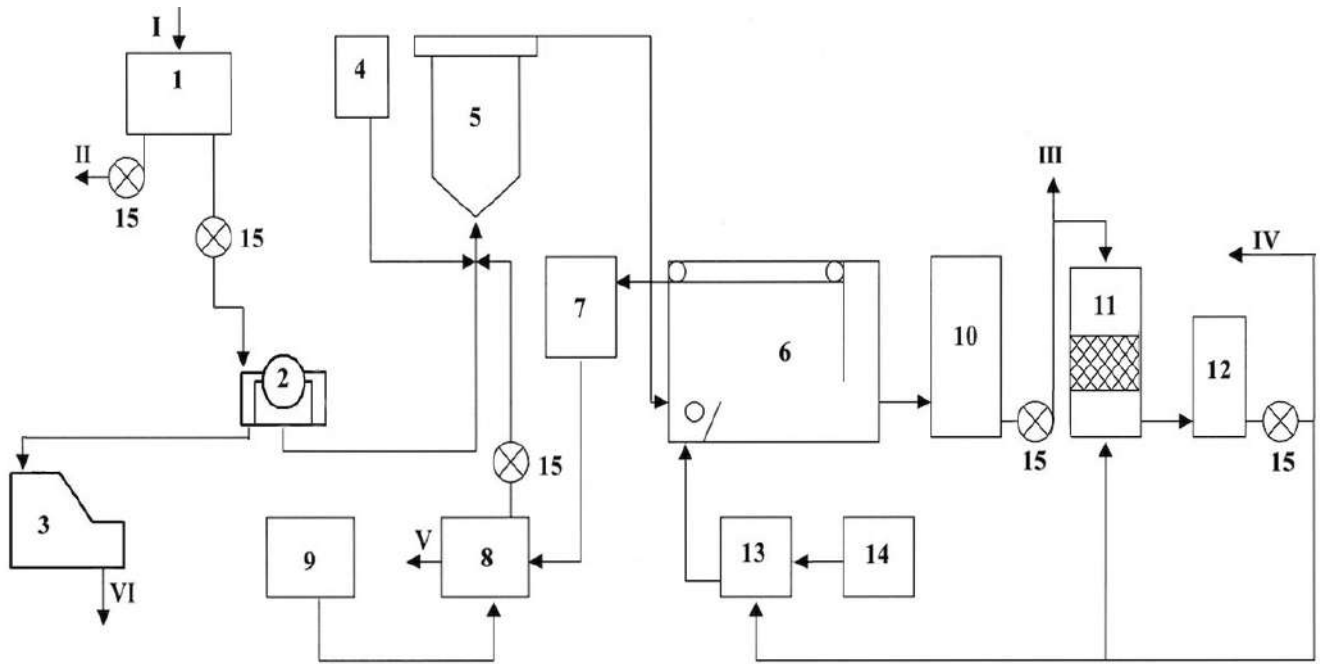


Рисунок 7.1 – Схема технології очищення та використання підсіткових вод у виробництві картону тарного макулатурного: I – підсіткові води на локальне очищення; II – технологічна вода у відділ розпуску макулатури та сухого браку; III – вода на технологічні потреби; IV – очищені підсіткові води на технологічні потреби; V – осад на утилізацію; VI – скоп на повторне використання; 1 – бак підсіткових вод, 2 – дисковий фільтр, 3 – басейн скопу, 4 – бак розчину коагулянту з дозатором, 5 – змішувач, 6 – флотаційна камера, 7 – приймач флотопіни, 8 – фільтр-прес, 9 – бак розчину флокулянту з дозатором, 10 – бак освітлених підсіткових вод, 11 – фільтр з зернистим завантаженням, 12 – бак освітлених підсіткових вод, 13 – пневматична камера, 14 – компресор, 15 – насос.

Схема технології локального очищення підсіткових вод від виробництва паперу санітарно-гігієнічного призначення з макулатурної (рис. 7.2) ґрунтується на тому, що надлишкові підсіткові води з басейну подаються безпосередньо у флотаційну камеру після змішування в змішувачі з розчином коагулянту (5/6 гідроксихлориду алюмінію), в яку також подається з пневматичної камери водоповітряна суміш.

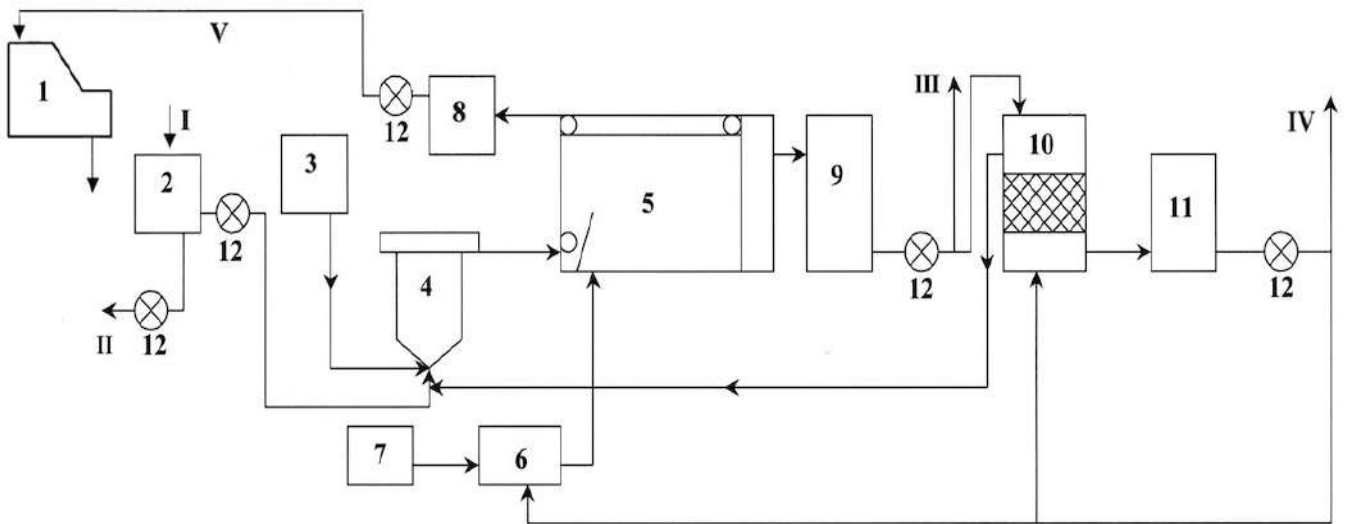


Рисунок 7.2 – Схема технології очищення та використання очищених стічних вод у виробництві паперу санітарно-гігієнічного призначення з макулатури: I – підсіткові води на локальне очищення; II – технологічна вода у відділ розпуску макулатури та сухого браку; III – вода на технологічні потреби; IV – освітлені підсіткові води на технологічні потреби; V – скоп на повторне використання; 1 – композиційний басейн, 2 – бак підсіткових вод, 3 – бак розчину коагулянту з дозатором, 4 – змішувач, 5 – флотаційна камера, 6 – пневматична камера, 7 – компресор, 8 – фільтр-прес, 9 – бак освітленої води, 10 – фільтр з зернистим завантаженням, 11 – бак освітлених підсіткових вод, 12 – насос.

Освітлена вода після флотаційної камери з вмістом завислих речовин 30-40 мг/дм³ частково повертається для повторного використання для технологічних потреб, а інша частина подається на фільтри з зернистим завантаженням, де вміст завислих речовин знижується до 3-8 мг/дм³.

Виключення першої стадії механічного видалення волокна обумовлено тим, що макулатура, яка використовується у виробництві паперу санітарно-гігієнічного призначення зазвичай поступає за якістю тій, що використовується у виробництві картону тарного. Це такі марки макулатури як МС-6Б (всі види відходів переробки та споживання картону з друком або без); МС-7Б (поліграфічна продукція, яка була використана); МС-8В (відходи перероблення газетного паперу з друком або без) та

МС-11В (відходи переробки та використання будь-яких видів кольорових картонів та паперу).

Розроблена схема технології очищення та використання підсіткових вод у виробництві паперу для гофрування з макулатури (рис. 7.3) дещо відрізняється від схеми технології локального очищення підсіткових вод від виробництва картону макулатурного.

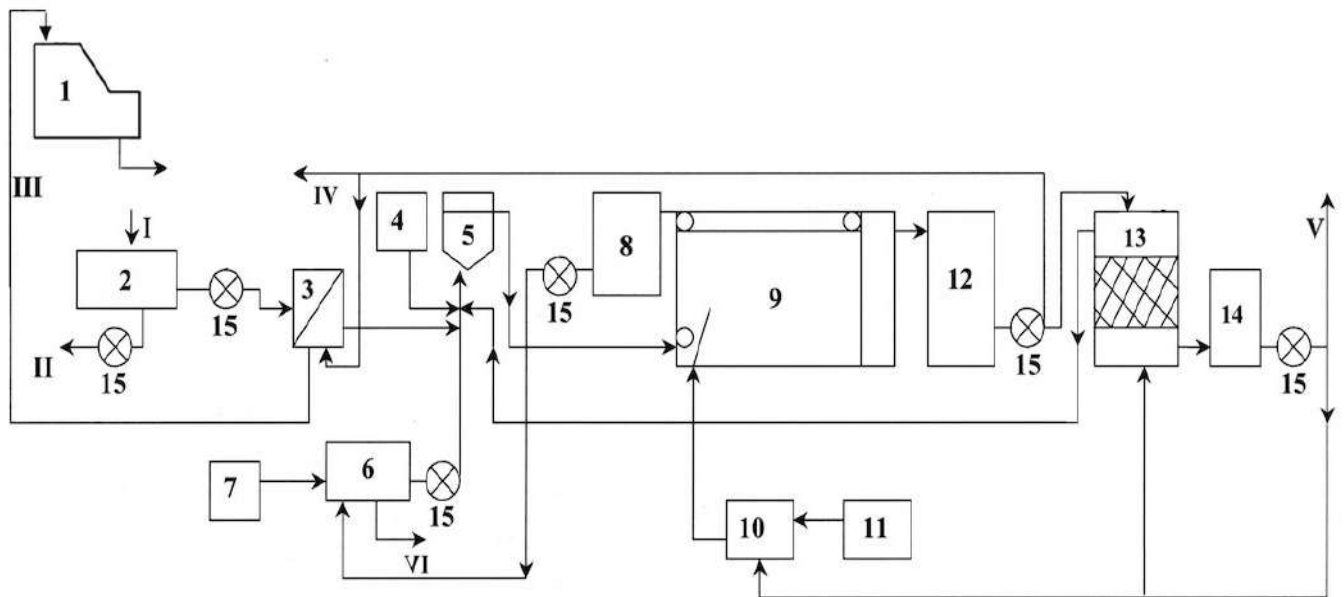


Рисунок 7.3 – Схема технології очищення та використання очищених підсіткових вод у виробництві паперу для гофрування з макулатури: I – стічна вода на локальне очищення; II – технологічна вода у відділ розпуску макулатури та сухого браку; III – скоп на повторне використання; IV – вода на технологічні потреби; V – освітлена води на технологічні потреби; VI – осад на утилізацію; 1 – композиційний басейн, 2 – бак підсіткових вод, 3 – похиле сито, 4 – баки розчину коагулянту з дозатором, 5 – змішувач, 6 – фільтр-прес для зневоднення флотопіни, 7 – бак розчину флокулянту з дозатором, 8 – приймач флотопіни, 9 – флотаційна камера, 10 – пневматична камера, 11 – компресор, 12 – бак фільтрату, 13 – фільтр з зернистим завантаженням, 14 – бак освітлених підсіткових вод, 15 – насос.

Надлишкові підсіткові води пропускаються через сітчастий мікрофільтр для уловлювання крупного волокна, лише потім змішуються з коагулянтом і

направляються у флотаційну камеру. Уловлена флотопіна в даному випадку не використовується у виробництві, а подається на утилізацію. Фільтрат з фільтр-пресів, доцільно змішувати з потоком води, що направляється на освітлення у флотаційну камеру. Фільтрат подається у виробництво на промивання сукон, сіток та ущільнення сальників вакуум-насосів. Крім того, одержаний фільтрат також використовується для промивання механічних насипних фільтрів. Зібране у флотаційній камері волокно направляється на повторне використання у виробництво паперу та картону з макулатури (рис. 7.3).

Результати очищення надлишкових підсіткових вод, яких можна досягти за умов впровадження розроблених технологічних схем локального водоочищення, представлено в табл. А3.

Запропоновані схеми технологій водоочищення дозволяють повторно використовувати очищену воду в технологічних процесах і тим самим знизити споживання підготовленої води до 10 – 12 м³ на 1 т готової продукції.

7.2 Технологія очищення підсіткової води з використанням рослинних біосорбентів

Надзвичайно актуальним завданням сьогодення є створення ефективних технологій водоочищення, що дозволять максимально ефективно використовувати очищену воду повторно в технологічному процесі. На основі отриманих результатів можна запропонувати комплексну технологію очисти води від синтетичних барвників. Схема технології очищення підсіткових вод від органічних барвників за допомогою біосорбентів представлена на рис. 7.4.

Підсіткові води, що містять синтетичні барвники, після видалення з них волокна надходять у збірник (1). Із збірника (1) стічна вода надходить у камеру сорбційного очищення (2), куди спеціальною системою дозування (3) подається необхідна кількість біосорбенту. Процес проводять за постійного перемішування за допомогою перемішуючого пристрою (4), що підвищує ефективність адсорбції. Очищена вода відокремлюється від відпрацьованого біосорбенту в сепараторі (5). Відпрацьований сорбент через збірник відпрацьованого біосорбенту (6) подається на

зневоднення на фільтр-прес (7) і на висушування в сушарку (8). Після цього сухий сорбент може бути направлений на утилізацію.

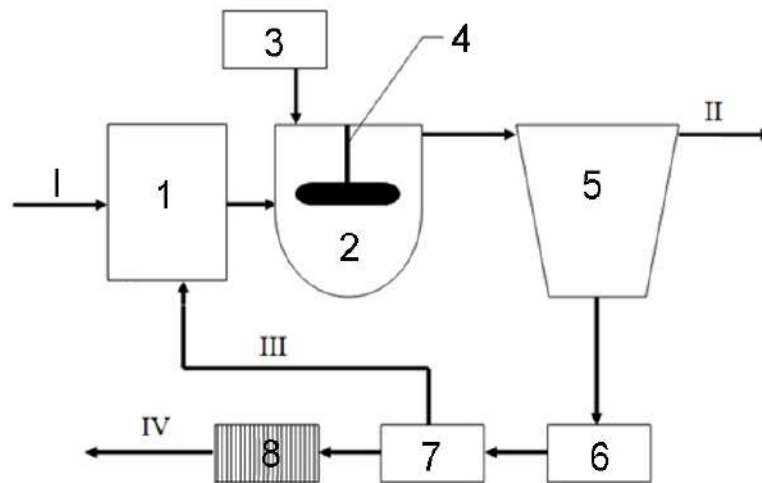


Рисунок 7.4 – Схема технології очищення підсіткових вод від синтетичних барвників сорбентами на основі рослинної сировини:

I – підсіткові води; II – вода очищена; III – фільтрат з фільтр-преса; IV – сухий біосорбент на утилізацію; 1 – збірник води; 2 – камера сорбційного очищення; 3 – дозатор; 4 – перемішувач; 5 – сепаратор для відділення відпрацьованого біосорбенту; 6 – збірник відпрацьованого сорбенту; 7 – фільтр-прес; 8 – сушарка відпрацьованого біосорбенту.

Такий підхід забезпечить створення комплексної маловідходної технології очищення підсіткових вод від синтетичних барвників.

7.3 Економічний ефект від використання допоміжних хімічних речовин для інтенсифікації процесів водоочищення

Розрахунок виконано з урахуванням цін на сировинні ресурси станом на 23 липня 2022 року. За основу прийнято технологію ПрАТ «Київський картонно-паперовий комбінат».

Для виготовлення картону тарного масою 140 г/м² використовується макулатура марок МС-5Б-2 і МС-5Б-3 з вологістю 12 %. Крім того, як зміцнюючі

добавки та наповнювачі використовуються крохмаль модифікований з витратою 15 кг/т, модифікований каніфольний клей – 6 кг/т, Полімін – 1,7 кг/т. Продуктивність картоноробної машини – 500 т/доб.

Маса макулатури, необхідної для виготовлення 1 т готової продукції, розраховується за формулою:

$$m_{\text{мак}} = \frac{m_{\text{мака.с.с.}}}{K_{\text{сухмак}}} \cdot 100 \%, \quad (7.4)$$

де $m_{\text{мак}}$ – маса вторинного волокна в а.с.с., кг;

$K_{\text{сухмак}}$ – коефіцієнт сухості вторинного волокна.

В теперішній реалізації технологічного процесу маса макулатури, що необхідна для виробництва 1 т готової продукції, за вологості 12 % складає:

$$m_{\text{мак}} = \frac{1000}{0,88} = 1\,137 \text{ кг.}$$

Вартість макулатури для виготовлення 1 т готової продукції розраховується за формулою:

$$Ц_{\text{мак.на 1т}} = m_{\text{мак}} \cdot Ц_{\text{мак}}, \quad (7.5)$$

де $m_{\text{мак}}$ – маса макулатури, т;

$Ц_{\text{мак}}$ – ціна макулатури, грн.

За вартості 1 т макулатури МС-5Б 4 600 грн вартість вторинного волокна в композиції картону складає:

$$Ц_{\text{мак.на 1т}} = 4\,600 \cdot 1,137 = 5\,230,2 \text{ грн.}$$

Річна вартість сировини розраховується з урахуванням продуктивності картоноробної машини та кількості робочих днів машини на рік:

$$Ц_{\text{мак.річна}} = Ц_{\text{мак.на 1т}} \cdot П_{\text{КРМ}} \cdot D_{\text{роб}}, \quad (7.6)$$

де $П_{\text{КРМ}}$ – продуктивність картоноробної машини, т/добу;

$D_{\text{роб}}$ – кількість днів роботи картоноробної машини на рік.

Відповідно $Ц_{\text{мак.річна}} = 5\,230,2 \cdot 500 \cdot 345 = 902\,209\,500,00$ грн.

Річна вартість допоміжних хімічних речовин на виготовлення картону макулатурного розраховується за формулою (7.6), куди підставляється вартість зміцнюючих добавок або коагулянтів/флокулянтів.

Річна вартість крохмалю модифікованого за ціни 23 000,00 грн за 1 т за витрати 15 кг/т складає:

$$C_{\text{крохм.мод.річна}} = 23\,000,00 \cdot 0,015 \cdot 500 \cdot 345 = 59\,512\,530,00 \text{ грн.}$$

Річна вартість клею каніфольного модифікованого за ціни 18 000,00 грн за 1 т за витрати 6 кг/т складає:

$$C_{\text{каніф.річна}} = 18\,000,00 \cdot 0,006 \cdot 500 \cdot 345 = 18\,630\,000,00 \text{ грн.}$$

Річна вартість Полімін за ціни 30 625,00 грн за 1 тону за витрати 1,7 кг/т складає:

$$C_{\text{флок.річна}} = 30\,625,00 \cdot 0,0017 \cdot 500 \cdot 345 = 8\,980\,781,25 \text{ грн.}$$

Загальна вартість сировинних матеріалів розраховується за формулою:

$$C_{\text{заг}} = C_{\text{мак.річна}} + C_{\text{крохм.мод.річна}} + C_{\text{каніф.річна}} + C_{\text{флок.річна}}$$

Відповідно загальна вартість сировинних матеріалів на виробництво картону макулатурного на рік складає:

$$\begin{aligned} C &= 902\,209\,500,00 + 59\,512\,530,00 + 18\,630\,000,00 + 8\,980\,781,25 = \\ &= 989\,332\,811,25 \text{ грн.} \end{aligned}$$

Втрати волокна за такої технології складають 86 кг. Відповідно вартість річних втрат волокна у виробництві картону макулатурного складає:

$$C_{\text{ВВ.річна}} = 4\,600 \cdot 0,086 \cdot 500 \cdot 345 = 68\,241\,000,00 \text{ грн.}$$

Відповідно вартість втрат волокна необхідно врахувати у вартості сировинних матеріалів, тоді:

$$\begin{aligned} C_{\text{заг.}} &= C + C_{\text{ВВ.річна}} = \\ &= 989\,332\,811,25 + 68\,241\,000,00 = 1\,057\,573\,811,25 \text{ грн.} \end{aligned}$$

Відповідно до запропонованої технології за використання коагулянту гідроксохлориду алюмінію і флокулянту Праестол з витратою 2 кг/т вартість сировинних матеріалів дещо зменшується за рахунок зменшення вимоїв волокна.

Вартість макулатури за рік складає:

$$C_{\text{мак}} = 4\,600 \cdot 1,137 \cdot 500 \cdot 345 = 902\,209\,500,00 \text{ грн.}$$

Річна вартість крохмалю модифікованого за ціни 23 000,00 грн за 1 тону за витрати 15 кг/т складає:

$$C_{\text{крохм}} = 23\,000,00 \cdot 0,015 \cdot 500 \cdot 345 = 59\,512\,530,00 \text{ грн.}$$

Річна вартість клею каніфольного модифікованого за ціни 18 000,00 грн за 1 тонну за витрати 6 кг/т складає:

$$Ц_{\text{каніф}} = 18\,000,00 \cdot 0,006 \cdot 500 \cdot 345 = 18\,630\,000,00 \text{ грн.}$$

Річна вартість гідроксохлориду алюмінію за ціни 32 000,00 грн за 1 тонну за витрати 2 кг/т складає:

$$Ц_{\text{ГХА}} = 32\,000,00 \cdot 0,002 \cdot 500 \cdot 345 = 11\,040\,000,00 \text{ грн.}$$

Річна вартість Праестол за ціни 30 000,00 грн за 1 тонну за витрати 2 кг/т складає:

$$Ц_{\text{ГХА}} = 30\,000,00 \cdot 0,002 \cdot 500 \cdot 345 = 10\,350\,000,00 \text{ грн.}$$

У результаті кращого утримання волокна на сітці, втрати волокна скорочуються і становлять 46 кг/т. Вартість втрат волокна складає:

$$Ц_{\text{вв}} = 4\,600 \cdot 0,046 \cdot 500 \cdot 345 = 36\,501\,000,00 \text{ грн.}$$

Загальні витрати на сировинні матеріали складають:

$$Ц_{\text{заг1}} = 902\,209\,500,00 + 59\,512\,530,00 + 18\,630\,000,00 + 11\,040\,000,00 + 10\,350\,000,00 + 36\,501\,000,00 = 1\,038\,243\,030,00 \text{ грн.}$$

Економія на сировинних ресурсах під час скорочення вимоїв волокна складає:

$$E = Ц_{\text{заг.}} - Ц_{\text{заг1}} = \\ = 1\,057\,573\,811,25 - 1\,038\,243\,030,00 = 19\,390\,781,25 \text{ грн/рік або } 112,06 \text{ грн/т.}$$

Якщо вимої волокна зменшуються, відповідно зменшується кількість скопу, що надходить на зневоднення, а отже знижується і кількість флокулянта на зневоднення. Витрати флокулянта складають 2,0 кг на 1 тонну сухого скопу. За річної кількості скопу 14 385 т загальна витрата флокулянта складає: $14\,385 \cdot 0,002 = 28,77$ т. Якщо вартість флокулянту складає 15 000 грн/т, то вартість на зневоднення складає:

$$Ц_{\text{зневод}} = 28,77 \cdot 15\,000 = 413\,550,00 \text{ грн.}$$

За річної кількості скопу 7 935 кг, вартість на зневоднення складає:

$$Ц_{\text{зневод1}} = 7\,935 \cdot 0,002 \cdot 15\,000 = 238\,050,00 \text{ грн.}$$

Економія на флокулянті на зневоднення скопу:

$$E_{\text{флок.}} = C_{\text{зневод}} - C_{\text{зневод1}} =$$

$$= 413\,550,00 - 238\,050,00 = 175\,500,00 \text{ грн/рік.}$$

Зменшення об'ємів утворення осаду закономірно призводить до зменшення витрат на його транспортування. Витрати, пов'язані з вивезенням та захороненням скопу, складають 145,00 грн на 1 т скопу. Отже, **економія на вивезенні скопу** складає:

$$(14\,385 - 7\,935) \cdot 145,00 = 935\,250,00 \text{ грн/рік.}$$

7.4 Техніко-економічне обґрунтування виробництва та використання катіонного крохмалю для зменшення каламутності підсіткових вод

Принципова схема виробництва КРОХАМ представлена на рис. 7.5.

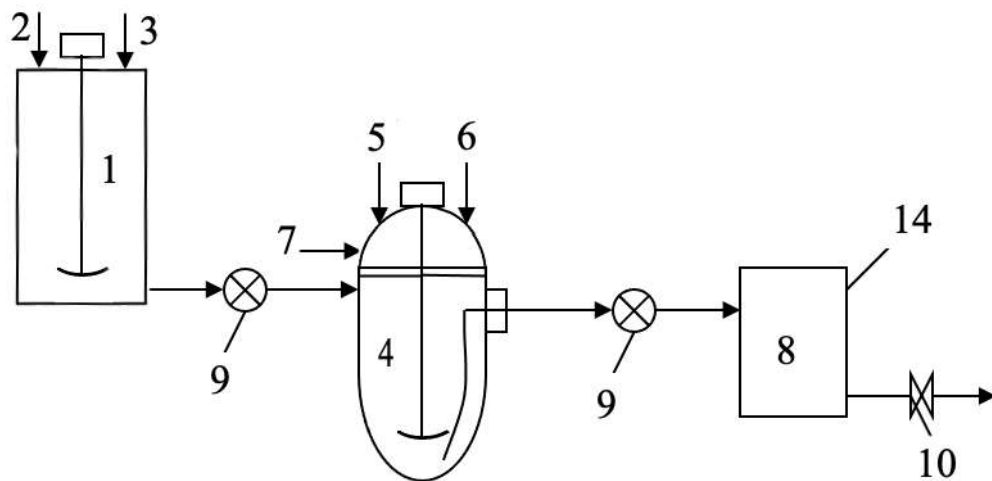


Рисунок 7.5 – Схема технології модифікування кукурудзяного крохмалю епоксипропілтриетаноламонійхлоридом:

- 1 – бак крохмальної суспензії, 2 – подача крохмалю, 3 – подача води,
 4 – реактор з мішалкою, 5 – подача триетаноламіну,
 6 – подача епіхлоргідрину, 7 – подача води,
 8 – бак модифікованого крохмалю, 9 – насоси, 10 – вентиль.

В бак приготування крохмальної суспензії (1) подається нативний кукурудзяний крохмаль (2) та холодна вода (3). Бак обладнаний мішалкою для забезпечення постійного перемішування. В реактор (4), який обладнаний мішалкою, подається триетаноламін (5) та епіхлоргідрин (6). Суміш витримується в реакторі (4) за кімнатної температури протягом 5 діб за постійного перемішування, а потім сюди ж подається вода і реакційна суміш нагрівається до температур 90 °С. З баку (1) в реактор (2) поступово порціями подають крохмальну суспензію, підтримуючи температуру в реакторі не нижче 85 °С. Готовий продукт перекачують у бак готового модифікованого крохмалю (8), а потім використовують як зміцнюючу добавку у виробництві паперу та картону. Розрахунок орієнтованої вартості модифікованого крохмалю виконано на 1 т готової продукції. Для приготування КРОХАМ необхідні сировинні ресурси, перелік яких, витрата та вартість, зазначені в табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – Вартість та витрата сировинних матеріалів на виробництво КРОХАМ

| Сировина/ реагент | Кількість, кг | Вартість одиниці, грн | Загальна вартість, грн |
|-----------------------|------------------|--------------------------|---------------------------|
| Кукурудзяний крохмаль | 25,2 | 116,00 | 2 923,2 |
| Триетаноламін | 23,1 | 190,00 | 27 489,0 |
| Епіхлоргідрин | 14,4 кг | 3 509,00 | 50 529,0 |
| Вода | 800 | 30,38 | 24,30 |
| Загальна сума | | | 80 965,5 |

Орієнтована ціна катіонного крохмалю КРОХАМ становить 80 970 грн/т.

За використання скопу у виробництві картонної продукції з витратою 20 %, зменшуються витрати на сировинні ресурси, оскільки витрати макулатури зменшуються на 20 %, відповідно скорочується і її вартість в загальній вартості сировинних ресурсів:

$$C_{\text{мак,річна1}} = C_{\text{мак,річна}} \cdot 0,8 =$$

$$= 902\,209\,500,00 \cdot 0,8 = 721\,767\,600,00 \text{ грн.}$$

Проте за існуючої технології та композиції виробництва вимої волокна збільшуються на 8 кг і складають 94 кг. В такому випадку вартість втраченого волокна у рік складатиме:

$$Ц_{\text{вв1}} = 4\,600 \cdot 0,094 \cdot 500 \cdot 345 = 74\,589\,000,00 \text{ грн.}$$

Виконані розрахунки показують, що за такої композиції не буде **економії у використанні скопу в композиції картону**, оскільки значно збільшується ступінь вимоїв волокна.

Змінити цю тенденцію можна шляхом використання катіонованного крохмального клею КРОХАМ, використання якого виключає необхідність використання крохмалю модифікованого та модифікованого каніфольного клею. Витрата КРОХАМ складає 15 кг/т. Отже річна вартість його складатиме:

$$Ц_{\text{крохам,річна}} = 80\,970,00 \cdot 0,015 \cdot 500 \cdot 345 = 209\,509\,875,00 \text{ грн.}$$

Під час використання КРОХАМ з витратою 15 кг/т та скопу у кількості 20 % вимої волокна складають 42 кг, вартість яких на рік становить

$$Ц_{\text{вв2}} = 4\,600 \cdot 0,042 \cdot 500 \cdot 345 = 33\,327\,000,00 \text{ грн.}$$

Загальні витрати на сировинні матеріали в цьому випадку складають:

$$\begin{aligned} Ц &= Ц_{\text{мак,річна}} \cdot 0,8 + Ц_{\text{крохам,річна}} + Ц_{\text{флок,річна}} + Ц_{\text{вв2}} = \\ &= 902\,209\,500,00 \cdot 0,8 + 209\,509\,875,00 + 8\,980\,781,25 + 33\,327\,000,00 = \\ &= 973\,585\,256,25 \text{ грн.} \end{aligned}$$

Економія на сировинних ресурсах за витрати скопу 20 % та КРОХАМ 15 кг/т:

$$\begin{aligned} E_{\text{с.р.}} &= Ц_{\text{заг.}} - Ц = \\ &= 1\,057\,573\,811,25 - 973\,585\,256,25 = 83\,988\,555,00 \text{ грн/рік або } 486,89 \text{ грн/т.} \end{aligned}$$

Зменшення вимоїв волокна закономірно зменшує кількість волокнистих відходів, що надходять на зневоднення, відповідно знижується і кількість флокулянту

на зневоднення. За витрат флокулянта 2,0 кг на 1 тону сухого скопу та за вартості 20 250 грн. За річної кількості скопу 14385 т, вартість на зневоднення складає:

$$C_{\text{зневод2}} = 14\,835 \cdot 0,002 \cdot 15\,000 = 445\,050,00 \text{ грн.}$$

За річної кількості скопу 7 245 т, вартість на зневоднення складає:

$$C_{\text{зневод3}} = 7\,245 \cdot 0,002 \cdot 15\,000 = 217\,350,00 \text{ грн.}$$

Економія на флокулянті на зневодненні скопу:

$$\begin{aligned} E_{\text{флок.2}} &= C_{\text{зневод2}} - C_{\text{зневод3}} = \\ &= 445\,050,00 - 217\,350,00 = 261\,855,00 \text{ грн/рік.} \end{aligned}$$

Зменшення об'ємів утворення осаду закономірно призводить до зменшення витрат на його транспортування. Витрати, пов'язані з вивезенням та захороненням скопу, складають 145 грн на 1 т скопу.

Отже, **економія на вивезенні скопу** складає:

$$(14\,385 - 7\,245) \cdot 145 = 1\,035\,300,00 \text{ грн/рік.}$$

7.5 Економічний ефект від впровадження процесу флотації в системі локальної очищення підсіткових вод

У випадку реалізації технічного рішення у виробництві 1 т картону на КРМ-1 ПрАТ «Київський картонно-паперовий комбінат» зниження витрат підготовленої води складе 15 м³.

Якщо врахувати, що на виготовлення 1 т макулатурного картону потрібно 26 м³ підготовленої води та 24 м³ очищених підсіткових вод, тоді на сьогоднішній день річна витрата за продуктивності картоноробної машини 500 т/добу складає:

$$\text{підготовленої води} - 26 \cdot 500 \cdot 345 = 448500 \text{ м}^3;$$

$$\text{очищених підсіткових вод} - 24 \cdot 500 \cdot 345 = 4140000 \text{ м}^3.$$

Якщо врахувати, що вартість використання підготовленої води складає 3000 грн за 1 тис. м³, а очищеної – 1851 грн за 1 тис. м³, тоді на сьогоднішній день річна вартість води за продуктивності картоноробної машини 500 т/добу складає:

$$\text{підготовленої води} - 4485,0 \cdot 3000 = 13\,455\,000 \text{ грн/рік;}$$

очищених підсіткових вод – $4140,0 \cdot 1851 = 7\,663\,140$ грн/рік.

Загалом витрати на водокористування складають:

$$13\,455\,00 + 7\,663\,140 = 21\,118\,140 \text{ грн/рік.}$$

За зниження витрат підготовленої води на виробництво 1 т готової продукції на 15 м^3 та відповідно збільшення витрат оборотної води на це значення, річне водокористування складе:

підготовленої води – $11 \cdot 500 \cdot 345 = 1\,897\,500 \text{ м}^3$;

очищених підсіткових вод – $39 \cdot 500 \cdot 345 = 6\,727\,500 \text{ м}^3$.

Якщо врахувати, що вартість використання підготовленої води складає 3000 грн за 1 тис. м^3 , а очищеної – 1851 грн за 1 тис. м^3 , тоді в такому випадку річна вартість води за продуктивності картоноробної машини 500 т/добу складає:

підготовленої води – $1\,897,5 \cdot 3000 = 5\,692\,500$ грн/рік;

очищених підсіткових вод – $6\,727,5 \cdot 1851 = 12\,452\,602,5$ грн/рік.

Загалом витрати на водокористування за зменшення кількості витрат підготовленої води складають:

$$5\,692\,500 + 12\,452\,602,5 = 18\,145\,102,5 \text{ грн/рік.}$$

Тоді **економія на збільшенні частки використання оборотних вод** на виробництво картону макулатурного складатиме:

$$21\,118\,140 - 18\,145\,102,5 = 2\,973\,037,5 \text{ грн/рік або } 17,24 \text{ грн/т.}$$

7.6 Оцінка технології одержання целюлозних матеріалів для забезпечення ефективного водоочищення у виробництві паперу та картону

Перевагою делігніфікації НДРС наоцтовою кислотою є те, що в процесі варіння можна отримати не лише целюлозу, а й реакційноздатний лігнін, який можна використовувати як біосорбент синтетичних барвників [458]. Крім того, можна отримати ряд інших цінних продуктів [459].

Принципова схема одержання целюлози та виділення лігніну з НДРС, що представлена на рис. 7.6, передбачає комплексну переробку сировини. Подрібнена сировина з бункеру (1) подається у реактор (3), куди також подається варильний розчин з баку варильної кислоти (2), що містить льодяну оцтову кислоту та 30%-ий

розчин пероксид гідрогену. Реакційна суміш нагрівається до заданої температури. Тривалість варіння 2,0 год. Після закінчення варіння реакційна суміш з реактора (2) подається у шнековий прес (4) для відділення відпрацьованого розчину від целюлозного продукту, потім целюлозне волокно подається на промивання у барабанний вакуум-фільтр (5) і на сушіння (6).

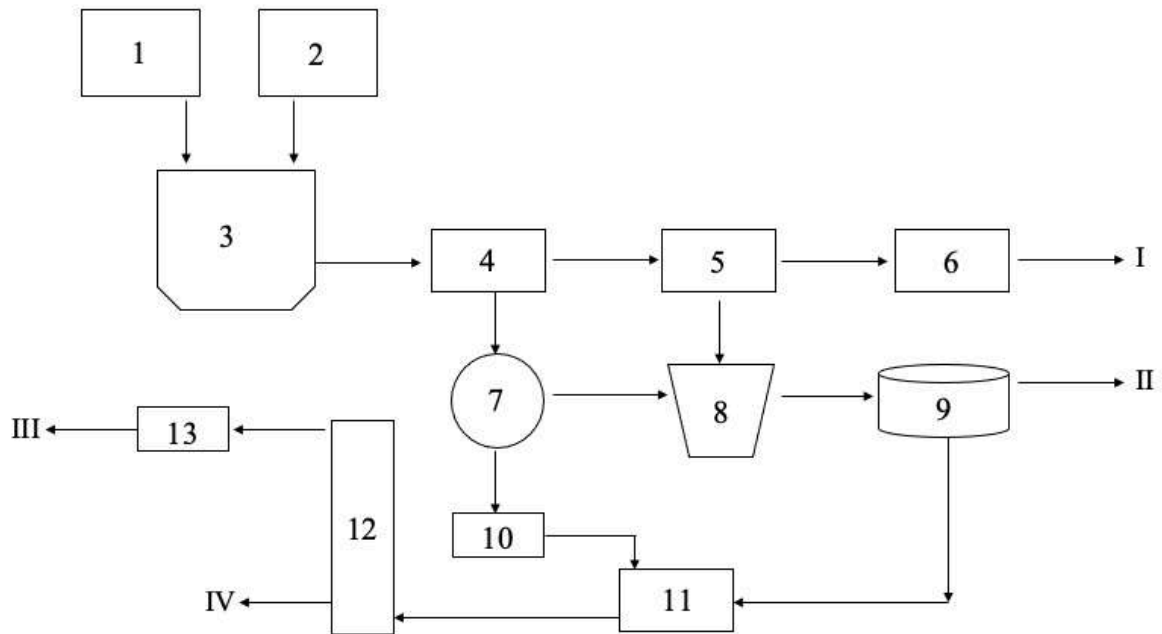


Рисунок 7.6 – Принципова схема одержання первинного волокна:

I – целюлозне волокно; II – збагачений на лігнін твердий залишок на подальшу переробку на біосорбент; III – фурфурол; IV – оцтова кислота на мембранну фільтрацію та азеотропну дистиляцію; 1 – бункер сировини, 2 – бак делігніфікуючих реагентів з дозатором, 3 – реактор, 4 – шнековий прес, 5 – барабанний вакуум-фільтр для промивання целюлозного продукту, 6 – сушильна камера, 7 – роторний випарник, 8 – змішувач, 9 – центрифуга, 10 – конденсатор, 11 – бак відпрацьованої оцтової кислоти, 12 – дистиляційна колона, 13 – конденсатор.

Відпрацьований розчин подається у роторний випарник (7), де відбувається випаровування рідкої фази в об'ємі 85 %. Залишок, що утворився, направляється у змішувач (8), куди подаються промивні води в п'ятикратному об'ємі з барабанного вакуум-фільтру (5). У результаті зміни рН у розчині відбувається конденсація лігніну з утворенням суспензії, яка потім подається на центрифугування (9). Парова суміш з

роторного випарника (7) надходить в конденсатор (10), а потім в бак відпрацьованої оцтової кислоти (11), куди також подаються кислі води, одержані на стадії осадження та промивання лігніну (9). Розчин відпрацьованої оцтової кислоти містить, в основному, оцтову кислоту, воду, фурфурол, ксилозу та ін. речовини в меншій кількості. Він подається на дистиляційну колону (12), де відбувається виділення фурфуролу, який направляється в конденсатор (13) і на подальшу переробку. Розчин з нижньої частини колони подається на мембранне фільтрування для відділення ксилози та продуктів деструкції полісахаридів та на наступну азеотропну дистиляцію для одержання чистої оцтової кислоти. Таким чином, розроблена схема, яка дозволяє одержати цінне первинне волокно, лігнін, фурфурол та регенерувати оцтову кислоту для повторного використання в процесах варіння.

Для виконання розрахунку техніко-економічного обґрунтування беремо за основу технічну базу та досвід з виробництва целюлозного продукту ПАТ "Жидачівський целюлозно-паперовий комбінат".

Вихід целюлозного продукту протягом 2 год варіння за концентрації надоцтової кислоти 8,5 % складає 53,0 %, тоді розрахунок маси соломи в а.с.с. для одержання 1 т первинного волокна з вологістю 10 % виконують за формулою (7.1).

$$m_{\text{сол.а.с.с.}} = \frac{m_{\text{ПВпов.сух}} \cdot K_{\text{сухПВ}}}{V_{\text{ПВ}}} \cdot 100 \%, \quad (7.1)$$

де $m_{\text{ПВпов.сух}}$ – маса первинного волокна з соломи у повітряно-сухому стані, кг;

$K_{\text{сухПВ}}$ – коефіцієнт сухості первинного волокна;

$V_{\text{ПВ}}$ – вихід первинного волокна, %.

Тоді соломи ріпаку в а.с.с. необхідно взяти:

$$m_{\text{сол.а.с.с.}} = \frac{900 \cdot 0,9}{53} \cdot 100 \% = 1698,11 \text{ кг а.с.с.}$$

Враховуючи, що вологість соломи в повітряно-сухому стані становить 12 %, то необхідну масу з урахуванням вологості визначають за формулою:

$$m_{\text{сол.пов.сух.}} = \frac{m_{\text{сол.а.с.с.}}}{K_{\text{сух.сол.}}}, \quad (7.2)$$

де $K_{\text{сух.сол.}}$ – коефіцієнт сухості соломи.

Тоді соломи в повітряно-сухому стані необхідно взяти:

$$\frac{1698,11}{0,88} = 1929,7 \text{ кг.}$$

Якщо прийняти до уваги, що вихід деревної целюлози сульфатного способу варіння осики складає 49,5% [460], то за вологості вихідної сировини 12 % необхідну вагу деревини для одержання 1 т первинного волокна з вологістю 8 % розраховують за формулою:

$$m_{\text{дер.пов.сух}} = \frac{m_{\text{ПВпов.сух}} \cdot K_{\text{сухПВ}} \cdot 100\%}{V_{\text{ПВ}} \cdot 0,88}, \quad (7.3)$$

де $m_{\text{ПВпов.сух}}$ – маса первинного волокна з деревини у повітряно-сухому стані, кг;

$K_{\text{сухПВ}}$ – коефіцієнт сухості первинного волокна;

$V_{\text{ПВ}}$ – вихід первинного волокна, %.

Тоді маса деревини складає:

$$\frac{1000 \cdot 0,92 \cdot 100\%}{49,5 \cdot 0,88} = 2112,0 \text{ кг.}$$

А це на 10 % більше, ніж у випадку соломи ріпаку. Вартість 1 т соломи ріпаку 1 500 грн, в той час як вартість 1 т деревини складає 2 340 грн [461]. Різниця у вартості, близько 36 %. Якщо прийняти до уваги, що вартість вибіленої сульфатної целюлози з листяних порід деревини складає на сьогодні 47 000 грн, очевидним є факт, що вартість первинного волокна з НДРС буде меншою. З огляду на різницю у вартості вихідної сировини, орієнтована вартість 1 т первинного волокна з НДРС буде 27 780 грн.

Витрата сировинних матеріалів та їхня вартість на виробництво 1 т первинного волокна з НДРС представлена в табл. 7.2.

Враховуючи те, що оцтову кислоту можна повністю регенерувати в процесі переробки відпрацьованих розчинів і повернути на виробництво, наступні партії первинного волокна будуть дешевшими. Варто передбачити необхідність поповнення можливих втрат оцтової кислоти з промивними водами у кількості 5 % від загальної кількості. Орієнтована вартість регенерації варильної кислоти – 5000 грн. Тоді вартість сировинних матеріалів наступних партій целюлози буде такою, як показано в табл. 7.3.

Таблиця 7.2 – Вартість та витрата сировинних матеріалів на виробництво одиниці готової продукції – 1 т первинного волокна одержаного з соломи НДРС надощтовим способом делігніфікації

| Сировина/ реагент | Кількість, кг | Вартість одиниці, грн | Загальна вартість, грн |
|----------------------|------------------|--------------------------|---------------------------|
| НДРС | 1699 | 1,5 | 2548,5 |
| Оцтова кислота | 8325,1 | 72,0 | 599497,8 |
| Пероксид гідрогену | 2752,4 | 33,0 | 90828,54 |
| Вода | 5302,0 | 0,03038 | 161,07 |
| Загальна сума | | | 693 035,91 |

Таблиця 7.3 – Вартість та витрати сировинних матеріалів на виробництво наступних партій первинного волокна з соломи НДРС надощтовим способом делігніфікації

| Сировина/ реагент | Кількість, кг | Вартість одиниці, грн | Загальна вартість, грн |
|------------------------|---------------|--------------------------|---------------------------|
| НДРС | 1699 | 1,5 | 2548,5 |
| Оцтова кислота | 41,6 | 72,0 | 2995,2 |
| Пероксид гідрогену | 2752,4 | 33,0 | 90828,54 |
| Вода | 5302 | 30,38 | 58,32 |
| Витрати на регенерацію | - | - | 3000 |
| Загальна сума | | | 99430,56 |

Перевагою надощтового процесу є те, що у результаті варіння, крім первинного целюлозного волокна, також можна одержати лігнін, фурфурол та ксилозу. На 1 т целюлози з НДРС в залежності від умов варіння можна отримати 390-400 кг лігніну,

115-121 кг фурфуролу та 50-59 кг ксилози [462, 463]. Вартість зазначених речовин на сьогоднішній день складає відповідно 6-10 \$/кг, 45-50 \$/кг та 10-15 \$/кг.

Приблизна собівартість продуктів надоцтового варіння стебел НДРС представлена в табл. 7.4.

Реалізацією побічних продуктів можна одержати додаткову фінансову вигоду.

Таблиця 7.4 – Орієнтована собівартість продуктів надоцтового варіння стебел НДРС, грн

| Первинне целюлозне волокно за 1 т | Лігнін за 1 кг | Фурфурол за 1 кг | Ксилоза за 1 кг |
|--------------------------------------|-------------------|---------------------|--------------------|
| 25 000,00 | 130,00 | 200,00 | 80,00 |

Результати розрахунку економічного ефекту ТОВ «Агрофірма» від впровадження способу утилізації соломи злакових та олійних культур (ДОДАТОК В) свідчать про те, що за умов інвестування в обладнання 2 703 000 грн, за реалізації целюлозного продукту, лігніну, фурфуролу та ксилози, одержаних з 50 т соломи, коефіцієнт окупності інвестицій складає 47 %, а термін окупності інвестицій складає менше 2 років [12].

Схема технології одержання карбонізованих матеріалів є традиційною і передбачає використання системи піролізного обладнання. Капітальні витрати на облаштування даного виробництва в системі, наприклад, ТОВ «Жидачівський целюлозно-паперовий комбінат» складають 2 400 000 грн. Експлуатаційні витрати, які враховують амортизаційні відрахування на основні фонди, вартість сировинних та енергетичних ресурсів, заробітну плату персоналу, витрати на поточний ремонт ті заміну деталей та обладнання, що швидко зношується, складають 1 073 194 грн. За умов переробки 50 тис. т соломи злакових і олійних культур на рік собівартість виробництва 1 т карбонізованого матеріалу складає 183 грн. Вартість промислових вуглецевих сорбентів досить сильно варіюється в широкому діапазоні, в залежності від типу матеріалу, що використовується для піролізу.

7.7 Техніко-економічне обґрунтування реалізації розроблених технологій очищення підсіткових вод від процесів переробки вторинного волокна

Розрахунок виконано з урахуванням цін на сировинні ресурси станом на 23 липня 2022 року. За основу прийнято технологію локального водоочищення на ПрАТ «Київський картонно-паперовий комбінат». Продуктивність стічної води визначається за продуктивністю КРМ. Добова продуктивність складає 500 т/доб. Тоді годинна продуктивність: $500/22,5 = 22,2$ т/год. Якщо витрати підсіткових вод на 1 т готової продукції складають 45 м^3 , тоді витрата підсіткових вод на годину – $22,2 \cdot 45 \approx 1000 \text{ м}^3/\text{год}$.

Капітальні витрати на реконструкцію системи локального очищення визначаються за формулою:

$$K_p = V_{\text{буд}} + V_{\text{обл}} + V_{\text{д}} - V_{\text{р}} + O_{\text{л}} \pm O_{\text{с}},$$

де $V_{\text{буд}}$ – витрати на переобладнання будівель та споруд, грн;

$V_{\text{обл}}$ – витрати на придбання нового обладнання з урахуванням витрат на транспортування та монтажні роботи, грн;

$V_{\text{д}}$ – витрати на демонтаж будівель та споруд, грн;

$V_{\text{р}}$ – фінансова вигода від реалізації обладнання та матеріалів із демонтованих будівель та споруд, грн;

$O_{\text{л}}$ – залишкова вартість обладнання, що ліквідується та реалізується, грн;

$O_{\text{с}}$ – збільшення (+) або зменшення (-) вартості нормованих оборотних коштів та оборотних фондів, грн.

Для ефективною реалізації локального очищення підсіткових вод від виробництва макулатурного картону (рис. 7.1), розраховано кількість основного та допоміжного обладнання, враховуючи продуктивність стічних вод та коефіцієнт нерівномірності відведення стічної води від джерела утворення. Результати розрахунків, технічні характеристики обладнання та їхня вартість з урахуванням транспортних витрат та витрат на монтаж представлені в табл. 7.5. В таблиці також представлені як амортизаційні витрати основних фондів, включаючи залишкову вартість будівлі та амортизаційні відрахування на неї.

Таблиця 7.5 – Розрахунок капітальних витрат на реконструкцію системи локального водоочищення в цеху з виробництва картону тарного макулатурного та суми амортизаційних відрахувань основних фондів

| Об'єкти | Технічні характеристики | Вартість одиниці обладнання*, грн | Кількість одиниць, шт | Загальна вартість, грн | Балансова вартість основних фондів, грн | Амортизаційні витрати, грн/рік |
|------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------|------------------------|---|--------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Будівля цеху | | | | | 2388956 | 119447,8 |
| Демонтаж обладнання | - | 20 000 | 1 | 20 000 | | |
| Реалізація обладнання | - | 70 000 | 1 | 70 000 | | |
| Загалом | | | | 90 000 | | |
| Дисковий вакуум-фільтр | Q = 15-25 т/год; P = 6 кВт | 1 800 000 | 1 | 1 800 000 | 1 800 000 | 180 000 |
| Бак системою дозування | V=1 м ³ P = 3 кВт | 838 700 | 2 | 1 677 400 | 1 677 400 | 100 644 |
| Флотатор напірний | Q = 1056 м ³ /год; D = 13,4 м; t = 10 хв | 2 600 000 | 1 | 2 600 000 | 2 600 000 | 260 000 |

Продовження табл. 7.5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|--|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| Басейн перемішу- вальний | $V=1090 \text{ м}^3$; $t = 3 \text{ хв}$ $P = 8 \text{ кВт}$ | 500 000 | 1 | 500 000 | 500 000 | 50 000 |
| Бак флотопіни | $V=5 \text{ м}^3$ | 300000 | 1 | 300000 | 300000 | 30000 |
| Фільтр з зернистим завантажен- ням швидкий | $V = 6 \text{ м/год}$; $\omega = 16 \text{ дм}^3/\text{с}$; $n = 2$; $t = 0,1$ год | 1 350 000 | 2 | 2 700 000 | 2 700 000 | 216 000 |
| Фільтр-прес шнековий | $Q = 1 \text{ м}^3/\text{год}$; P $= 11 \text{ кВт}$; | 1 620 000 | 1 | 1 620 000 | 1 620 000 | 1 458 000 |
| Бак очищеної води | $L=15,5 \text{ м}$; $B=$ 10 м ; $H = 7 \text{ м}$ | 100 000 | 2 | 200 000 | 200 000 | 16 000 |
| Насос | $Q = 1250$ $\text{м}^3/\text{год}$; $P = 160 \text{ кВт}$; $D = 460 \text{ мм}$ | 240 000 | 4 | 960000 | 960000 | 67 200 |
| Насос | $Q = 216$ $\text{м}^3/\text{год}$; $P = 40 \text{ кВт}$; $D = 300 \text{ мм}$ | 180 000 | 1 | 180 000 | 180 000 | 12 600 |
| Система трубопроводів | | 1 200 000 | 1 | 1 200 000 | 1 200 000 | 60 000 |

Продовження табл. 7.5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|---|---|---|-------------------|---|------------------|
| Резерв на непередбачені затрати і витрати, 10% від повної вартості реконструкції | | | | 1 373 740 | | |
| Загалом | | | | 13 737 400 | | |
| Повна вартість | | | | 15 111 140 | | |
| Сума амортизаційних відрахувань | | | | | | 2 569 892 |

Вартість одиниці обладнання* - наведена з урахуванням транспортних витрат 1 % від вартості обладнання та витрат на монтаж 10 % від вартості обладнання.

Капітальні витрати складають: $15\,111\,140 - 9\,000 = 15\,021\,140$ грн.

Розрахунок вартості сировинних матеріалів виконується з урахування продуктивності підсіткових вод. Річна витрата на коагулянт та флокулянт, які необхідні для очищення надлишкових стічних вод та зневоднення флотопіни складає 1831250,0 грн.

Важливою складовою експлуатаційних витрат та собівартості очищених підсіткових вод у виробництві картону тарного з макулатури є енергетичні витрати. Запланована до споживання кількість електроенергії розраховується з урахуванням максимальної потужності одиниці обладнання, ефективного часу його роботи, коефіцієнт збільшення потужності обладнання. Загальні річні витрати електроенергії оцінюються в 1 163 280 грн/рік.

Кошторис витрат на утримання та експлуатацію системи локального водоочищення в цеху виробництва картону тарного з макулатури представлено в табл. 7.6.

Таблиця 7.6 – Кошторис експлуатаційних витрат

| Стаття витрат | Витрати, грн |
|--|------------------|
| 1. Заробітна плата працівників: | |
| - основна | 2 269 389 |
| - нарахування на з/п | 499 266 |
| 2. Енергоресурси | 41 163 280 |
| 3. Матеріали | 1 831 250 |
| 4. Амортизаційні витрати | 2 569 892 |
| 5. Поточний ремонт інструментів | 178 669 |
| 6. Зношування малоцінного та швидкозношуваного інструменту, витрати на відновлення | 96 860 |
| Разом | 8 608 606 |

Річна собівартість очищених підсіткових вод розраховується на підставі калькуляції за окремими статтями. Результати представлені в табл. 7.7.

Таблиця 7.7 – Калькуляція собівартості очищення підсіткових вод

| Стаття калькуляції | Витрати на річну програму, грн/рік |
|--|------------------------------------|
| 1. Сировина та матеріали, грн | 1 831 250 |
| 2. Енерговитрати, грн | 1 163 280 |
| 3. Заробітна плата, грн | 2 269 389 |
| 4. Нарахування, грн | 499 266 |
| 5. Витрати на утримання та експлуатацію обладнання, грн | 8 608 606 |
| 6. Загальнозаводські витрати, грн | 77 438 |
| Загальна собівартість очищених підсіткових вод, грн | 14 449 138 |

Тоді **собівартість** очищених підсіткових вод буде **1851 грн/1000 м³**.

У випадку організації системи локального очищення підсіткових вод від виробництва туалетного паперу з макулатури капітальні витрати зменшуються на суму вартості дискового вакуум-фільтра. Розраховані значення капітальних та експлуатаційних витрат, а також собівартості очищених стічних вод складатимуть відповідно 13 041 140 грн, 8 425 606 грн та 1837 грн/1000 м³. Ефективного очищення підсіткових вод від виробництва картону для гофрування з макулатури можна досягти використанням похилого сита на першій стадії для механічного уловлювання волокна. Тоді значення капітальних та експлуатаційних витрат, а також собівартості очищених стічних вод складатимуть відповідно 14 471 000 грн, 8 555 604 грн та 1861 грн/1000 м³.

Використання очищених підсіткових вод в технологічному процесі виготовлення картону тарного з макулатури дозволить зменшити об'єми використання підготовленої природної води на підприємствах паперової галузі та зменшити як навантаження на водні об'єкти навколишнього середовища за рахунок зменшення скидів стічних вод, так і зменшення собівартості картонно-паперової продукції, що виробляється.

У випадку необхідності організації локального очищення підсіткових вод паперових виробництв від залишкових концентрацій барвників реконструкція не передбачає демонтажу діючих відстійників, а лише доукомплектування системи перемішувальним басейном, бункером сипучих матеріалів з системою дозування сорбенту, барабанний сепаратор для відділення відпрацьованого сорбенту, фільтр-пресом для зневоднення відпрацьованого сорбенту та сушаркою для його висушування (за необхідності), а також баком очищених підсіткових вод. В даному випадку з формули розрахунку капітальних витрат виключаються складові, які враховують витрати на демонтаж будівель та споруд, а також фінансову вигоду від реалізації обладнання та матеріалів із демонтованих будівель та споруд.

Вихідні дані для розрахунку капітальних затрат на реконструкцію системи локального водоочищення в цеху з виробництва забарвлених видів паперу та картону та суми амортизаційних відрахувань основних фондів представлені в табл. 7.8.

Таблиця 7.8 – Розрахунок капітальних витрат на реконструкцію системи локального водоочищення в цеху з виробництва забарвлених видів паперу та картону та суми амортизаційних відрахувань основних фондів

| Об'єкти | Технічні характеристики | Вартість одиниці обладнання*, грн | Кількість одиниць, шт | Загальна вартість, грн | Балансова вартість основних фондів, грн | Амортизаційні витрати, грн/рік |
|--|---|-----------------------------------|-----------------------|------------------------|---|--------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Будівля цеху | | | | | 2388956 | 119447,8 |
| Бункер сипучих матеріалів з системою дозування | V=3 м ³ P = 7 кВт | 1 300 000 | 1 | 1 300 000 | 1 300 000 | 78 000 |
| Басейн перемішувальний | V=500 м ³ ; t = 3 год; P = 8 кВт | 250 000 | 2 | 500 000 | 500 000 | 50 000 |
| Батарея гідроциклонів з колектором | Q = 250 м ³ /год; D = 100 мм; Роб.тиск = 0,4 мПа | 1 420 000 | 4 | 5 680 000 | 5 680 000 | 568 000 |
| Шнековий транспортер | P = 0,5 кВт | 125 000 | 1 | 125 000 | 125 000 | 12 500 |
| Стрічковий транспортер | P = 0,4 кВт | 150 000 | 1 | 150 000 | 150 000 | 1 5000 |

Продовження табл. 7.8

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|-----------|---|-------------------|-----------|----------------|
| Насос | Q = 1250 м ³ /год; P = 160 кВт; D = 460 мм | 240 000 | 1 | 240 000 | 240 000 | 16 800 |
| Фільтр-прес | Q = 1 м ³ /год; P = 5 кВт; | 1 300 000 | 1 | 1 300 000 | 1 300 000 | 11 700 |
| Резерв на непередбаче ні затрати і витрати, 10% від повної вартості реконструкці ї | | | | 929 500 | | |
| Загалом | | | | 9 295 000 | | |
| Повна вартість | | | | 10 224 500 | | |
| Сума амортизаційних відрахувань | | | | | | 976 748 |

Вартість одиниці обладнання* - наведена з урахуванням транспортних витрат 1 % від вартості обладнання та витрат на монтаж 10 % від вартості обладнання.

Капітальні витрати складають 10 224 500 грн. Розрахунок вартості сировинних матеріалів виконується з урахування, що витрата сорбенту складає 50 кг/1000 м³ підсіткових вод. Річна витрата на сорбент, необхідний для очищення надлишкових підсіткових вод від синтетичних барвників, складає 7 762 500,0 грн. Загальні річні витрати електроенергії оцінюються в 943 000 грн/рік.

Кошторис витрат на утримання та експлуатацію системи локального водоочищення в цеху виробництва забарвлених видів паперу та картону представлено в табл. 7.9.

Таблиця 7.9 – Кошторис експлуатаційних витрат

| Стаття витрат | Витрати, грн |
|--|-------------------|
| 1. Заробітна плата працівників: | |
| - основна | 2 269 389 |
| - нарахування на з/п | 499 266 |
| 2. Енергоресурси | 943 000 |
| 3. Матеріали | 7 762 500 |
| 4. Амортизаційні витрати | 976 748 |
| 5. Поточний ремонт інструментів | 131 000 |
| 6. Зношування малоцінного та швидкозношуваного інструменту, витрати на відновлення | 80 350 |
| Разом | 12 662 253 |

Вихідні дані для розрахунку собівартості очищених підсіткових вод представлені в табл. 7.10.

Таблиця 7.10 – Калькуляція собівартості очищення підсіткових вод

| Стаття калькуляції | Витрати на річну програму, грн/рік |
|--|------------------------------------|
| 1. Сировина та матеріали, грн | 7 762 500 |
| 2. Енерговитрати, грн | 943 000 |
| 3. Заробітна плата, грн | 2 269 389 |
| 4. Нарахування, грн | 499 266 |
| 5. Витрати на утримання та експлуатацію обладнання, грн | 976 748 |
| 6. Загальнозаводські витрати, грн | 127 348 |
| Загальна собівартість очищених підсіткових вод, грн | 12 578 250 |

Тоді **собівартість** очищених на локальній системі підсіткових вод за запропонованою технологією буде **1620 грн/1000 м³**.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 7

В розділі наведено ресурсоефективні схеми технологій водоочищення, переробки вторинного та первинного волокна.

1. Розроблено схеми технологій очищення підсіткових вод від виробництва картону тарного з макулатури, паперу санітарно-гігієнічного призначення з макулатури та паперу для гофрування з макулатури. Запропоновані технічні рішення забезпечують ефективне локальне очищення, що дозволяє повторно використовувати очищену воду в технологічному процесі виготовлення картонно-паперової продукції для заміни підготовленої природної води. Вловлене під час локальної очистки волокно також запропоновано повторно використовувати в технологічному процесі виготовлення цільової продукції.

2. Ефективним з точки зору техніко-економічної оцінки є використання у приготуванні композиції паперової маси 20 % скопу у поєднанні з катіонним крохмальним клеєм КРОХАМ. Такий підхід дозволяє забезпечити відчутну економію на подальше поводження зі скопом, зокрема на етапах його зневоднення, транспортування та перероблення.

3. Розроблена схема використання біосорбентів в технології очищення підсіткових вод, що містять синтетичні барвники. Виконано розрахунок як собівартості одержання карбонізованого вуглецевого сорбенту на основі лігніну, так і собівартості очищення підсіткових вод з використанням сорбентів на основі компонентів рослинної сировини.

4. Значна фінансова економія застосування очищених підсіткових вод також підтверджена відповідними техніко-економічним обґрунтуванням. Крім позитивного екологічного ефекту, який полягає в економії водних ресурсів у технологічних процесах виготовлення паперу та картону, запропоноване технологічне рішення забезпечує створення систем раціонального водокористування.

5. Для реалізації локального очищення підсіткових вод у виробництві картону тарного з макулатури за розробленою технологією капітальні витрати складають 15 021 140 грн, експлуатаційні витрати – 8 608 606 грн, собівартість очищених підсіткових вод – 1851 грн/1000 м³. У випадку реалізації запропонованих технологій локального водоочищення у виробництві паперу санітарно-гігієнічного призначення та паперу для гофрування з макулатури, капітальні та експлуатаційні витрати є дещо нижчими, як і собівартість очищених підсіткових вод, що пов'язано з відмінностями у апаратурному оформленні зазначених технологій.

ВИСНОВКИ

У результаті виконаних теоретичних та експериментальних досліджень створено та поглиблено наукові основи ресурсоефективних комплексних технологій очищення підсіткових вод виробництва картонно-паперової продукції для забезпечення раціонального водокористування та ресурсозбереження на підприємствах целюлозно-паперової галузі.

1. Встановлено взаємозв'язок між ефективністю освітлення підсіткових вод і використанням скопу та допоміжних хімічних реагентів для водоочищення у виробництві макулатурного картону і показано, що важливим фактором, який впливає на якість підсіткових вод та готової продукції є співвідношення витрат зазначених компонентів. Показано, що з використанням катіонних флокулянтів з витратою 0,025 - 0,100 % від маси а.с.с. та за вмісту скопу до 20 % показники якості підсіткових вод сягають максимальної ефективності, механічна міцність картону вища, ніж у випадку застосування чисто макулатурної маси зі скопом.

2. У результаті детального вивчення ефективності освітлення підсіткової води в залежності від компонентного складу макулатурної суспензії, встановлено наступну закономірність: за використання катіонних крохмалів і катіонних флокулянтів в дозах від 1,0 % та 0,1 % відбувається значне зниження концентрації вуглеводів в підсіткових водах до менше ніж 20 мг/дм³ та підвищення показників якості картону за рахунок істотного покращення утримання маси на сітці та збільшення швидкості її фільтрування.

3. Встановлено, що компоненти макулатурної маси по різному впливають на ефективність процесів флокуляції та коагуляції підсіткових вод. За використання коагулянтів і флокулянтів крохмали ефективно видаляються з води навіть за невеликих доз реагентів (2-10 мг/дм³) і не впливають на каламутність освітленої на локальних очисних спорудах води, незважаючи на значну їхню концентрацію в підсіткових водах. Ефективність коагулянтів зростає з переходом від сульфату алюмінію до гідроксохлоридів алюмінію. Мінеральні наповнювачі, що

використовуються у виробництві картонно-паперової продукції, утворюють у воді стійкі суспензії та погано видаляються за використання коагулянтів і флокулянтів, незалежно від типу і дози реагенту. Зниження їхньої концентрації у воді відбувається під час оброблення реагентами з наступним фільтруванням.

4. Встановлено, що обробка нативного кукурудзяного крохмалю епоксипропілтриетаноламонійхлоридом дозволяє отримати катіонний крохмаль з вмістом нітрогену 1,7-3,5 %, який характеризується високою ефективністю у зменшенні каламутності підсіткових вод і покращенні властивостей макулатурного картону. Крім того, одержаний крохмаль покращує утримання маси на сітці під час формування полотна і за здатністю зменшувати каламутність підсіткових вод перевищує відомі катіонні флокулянти.

5. Показано, що під час флотаційного очищення попередньо відстоюної води можна досягти високої ефективності процесу освітлення підсіткових вод з використанням коагулянтів і флокулянтів. Цей метод по своїй ефективності істотно перевищує відстоювання у видаленні мінеральних наповнювачів. Застосовуючи фільтрування на насипних фільтрах можна отримати освітлену воду з вмістом завислих речовин 3-8 мг/дм³, яка придатна до використання в технологічних процесах виробництва паперу та картону.

6. Оцінено ефективність освітлення підсіткових вод за використання в композиції картону первинного целюлозного волокна з НДРС. Одержані результати свідчать про те, що первинне волокно з НДРС є цілком придатним для заміни вторинного волокна у виробництві картону тарного, що має позитивний вплив на зменшення обсягів утворення забруднених стічних вод, а також волокнисто-неорганічних відходів водоочищення.

7. Доведено ефективність використання способів хімічного модифікування для підвищення сорбційної ємності неволокнистих рослинних відходів агропромислового комплексу щодо синтетичних барвників для їх поглинання з підсіткових вод. Одержані результати свідчать про те, що матеріали на основі рослинної сировини проявляють максимальну сорбційну здатність до катіонних

барвників за значень рН 6 та вище. Сорбційна ємність змінюється в широких межах в залежності від хімічного складу та структури сорбентів і може сягати 60 мг/г.

8. Експериментально встановлено, що надоцтовий лігнін як продукт переробки відпрацьованих варильних розчинів виявляє сорбційну здатність щодо катіонних барвників за рахунок високого вмісту в ньому різних аліфатичних та ароматичних оксигеновмістних функціональних груп, які виступають активними центрами сорбції катіонних забруднювачів з підсіткових вод.

9. У результаті карбонізації надоцтового лігніну одержано вуглецеві сорбенти з питомою поверхнею 87,13-374,32 м²/г та об'ємом пор 0,026-0,472 см³/г, що характеризуються мікропористою структурою і можуть ефективно використовуватися в технологіях водоочищення. Одержані сорбційні матеріали характеризуються високою сорбційною ємністю щодо синтетичних катіонних барвників, яка сягає 325 мг/г, що свідчить про перспективність їхнього використання для вирішення екологічних проблем забруднення водних об'єктів навколишнього середовища середньомолекулярними токсикантами.

10. Запропоновано способи утилізації відходів водоочищення у складі неорганічних та органічних композитів. Додавання скопу у кількості 20 % до складу епоксикомпозитів дозволяє підвищити стійкість органічних композитів до дії агресивних середовищ таких, як ацетон, етилацетат, концентрований пероксид гідрогену, 20 % розчин нітратної кислоти та морська вода. Використання скопу у кількості 1 % від маси цементного тіста прискорює терміни його тужавлення, як початку, так і кінця, та не має негативного впливу на показники міцності.

11. Розроблено комплексні технології водоочищення підсіткових вод паперових виробництв і наведено їхнє техніко-економічне обґрунтування. Показано, що ефективна реалізація системи локального очищення у виробництві картону тарного макулатурного можлива за капітальних витрат на переоснащення виробничого цеху на рівні 13-15 млн грн, розрахована собівартість очищення підсіткових вод за цих умов складає 1620-1851 грн/1000 м³. Економічний ефект від впровадження запропонованих комплексних технологій полягає у їх сумарному позитивному впливі на підвищення ефективності очищення підсіткових вод,

збільшення частки використання скопу у виробництві картонно-паперової продукції, зменшення вимоїв дрібного волокна, економії на флокулянтах на зневоднення скопу та економії на його вивезення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Галиш В.В. Вивчення процесів очищення підсіткових вод для повторного використання в целюлозно-паперовій промисловості / В.В. Галиш, Я.В. Радовенчик, М.Д. Гомеля, В.М. Радовенчик // Вісник Хмельницького національного університету. Серія: «Технічні науки». – 2022. – №5. (297). – С.128-133.
2. Галиш В.В. Вуглецеві сорбенти з пероцтового лігніну / В.В. Галиш, І.М. Дейкун, І.М. Трус, В.М. Радовенчик, М.Д. Гомеля // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія. Екологія та ресурсозбереження. – 2022. – №3. – С. 69-76.
3. Барбаш В.А., Галиш В.В., Дейкун І.М., Вплив пероцтової делігніфікації на лігноцелюлозний комплекс біомаси / В.А. Барбаш, В.В. Галиш, І.М. Дейкун // Питання хімії та технічної технології. – 2022. – №4. – С. 3-10.
4. Галиш В.В., Дейкун І.М. Ресурсозберігаюча технологія одержання картонно-паперової продукції / В.В. Галиш, І.М. Дейкун // Вісник Хмельницького національного університету. Серія: «Технічні науки». – 2021. – №3, (297). – С.112-115.
5. Біосорбенти для очистки стічних вод / В.В. Галиш, І.М. Трус, В.М. Радовенчик, М.Д. Гомеля // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2021. – №3. – С. 51–57.
6. Сорбційні властивості органосольвентного лігніну щодо метилового синього / В.В. Галиш, Н.В. Соколовська, А.А. Ніколайчук, І.В. Трембус // Вісник НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського». – 2020. – №2(19). – С. 47-58.
7. Фосфорилювання шкаралуп волоських горіхів для підвищення ефективності очищення водних розчинів / А. Ковальчук, Т. Почечун, В. Галиш, І. Трус // Технічні науки та технології. – 2018. – №2. – С. 236-244.
8. Мукало Є.О., Галиш В.В. Одержання й властивості сорбентів із рослинних відходів / Є.О. Мукало, В.В. Галиш // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2017. – №1 (16). – С. 90-95.

9. Structural characterization of by-product lignins from organosolv rapeseed straw pulping and their application as biosorbents / V. Halysh, M. Skiba, A. Nesterenko et al. // *Journal of Polymer Research*. – 2022. – №29. – Article number: 510.
10. Application of sludge from paper production and additional chemical substances in the production of packaging cardboard / V. Halysh, I. Trus, I. Radovenchik et al. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2022. – – 2022. – № 5/6(119). – P. 22-29.
11. Starch modification to ensure resource savings and environmental safety in the production cardboard from waste paper / V. Halysh, I. Trus, M. Tverdokhlib et al. // *Journal of Ecological Engineering*. – 2022. – № 23(11). – P. 68-75.
12. The technical and economic feasibility for the production of cellulose from non-wood – agricultural residues / V. Halysh, I. Deykun, A. Nikolaichuk et al. // *Ecological Engineering & Environmental Technology*. – 2022. – № 23(6) . – P. 99-103.
13. Feasible Technology for Agricultural Residues Utilization for the Obtaining of Value-Added Products / I. Trembus, A. Hondovska, V. Halysh et al. // *Ecological Engineering and Environmental Technology*. – 2022. – № 23(2). – P. 1 – 8.
14. Sugarcane bagasse and straw as low-cost lignocellulosic sorbents for the removal of dyes and metal ions from water / V. Halysh, O. Sevastyanova, S. Pikus et al. // *Cellulose*. – 2020. – 27(14) . – P.8181-8197.
15. Halysh V.V., Skiba M.I. Chemical composition and sorption properties of lignocellulosic complexes of fruit seed shells and walnut shells / V.V. Halysh, M.I Skiba // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2021. – №1 . – P. 16–23.
16. Spent biosorbents as additives in cement production / V. Halysh, I. Trus, A. Nikolaichuk et al. // *Journal of Ecological Engineering*. – 2020. – №21 (2). – P. 131-138.
17. Halysh V., Trus I., Gomelya M. et al. Utilization of modified biosorbents based on walnut shells in the processes of wastewater treatment from heavy metal ion / V. Halysh, I. Trus, M. Gomelya et al. // *Journal of Ecological Engineering*. – 2020. – №21 (4). – P. 128-133.

18. Trembus I., Halysh V. Wheat straw solvolysis delignification / Trembus I., Halysh V. // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2019. - №54(5). – P. 986-992.
19. Effect of oxidative treatment on composition and properties of sorbents prepared from sugarcane residues / V. Halysh, O. Sevastyanova, D. M. de Carvalho et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2019. – №139. – 111566.
20. Low-temperature method for manufacturing of cellulose from wheat straw / I.V. Trembus, N.V. Sokolovska, V.V. Halysh et al. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2019. – № 1. – P. 116-122.
21. Deykun I. Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking / I. Deykun, V. Halysh, V. Barbash // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2018. – №53. – P. 833-839.
22. Walnut shells as a potential low-cost lignocellulosic sorbent for dyes and metal ions / V. Halysh, O. Sevastyanova, A.V. Riazanova et al. // *Cellulose*. – 2018. – Vol. 25, № 8. – P. 4729–4742.
23. Trembus I.V. Trophimchuk Ju.S. Galysh V.V. Preparation of pulp from sunflower stalks using peroxy acids / I.V. Trembus, Ju.S. Trophimchuk, V.V. Galysh // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2018. № 2. – P. 122–127.
24. Development of effective technique for the disposal of the prunus armeniaca seed shells / Halysh V., Trembus I., Deykun I. et al. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2018. Vol. 1, № 10. – P. 4–9.
25. Трус І.М., Галиш В.В., Гомеля М.Д. Розробка методів переробки осадів та відпрацьованих біосорбентів для створення маловідходних технологій очищення води. – К.: Кондор-Видавництво, 2023. – 115. с.
26. Trembus I., Halysh V. SECTION 5. Resource-saving technology in chemical processing of lignocellulosic raw materials / I. Trembus, V. Halysh // *Resource- and energy-saving technologies in the chemical industry : Scientific monograph*. Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2022. 272 p. (P. 102-116)

27. Трус І.М., Воробйова В.І., Галиш В.В., Скиба М.І. Розробка поліфункціональних матеріалів для ресурсозберігаючих екологічно безпечних технологій : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор». – 2021. – 216 с.
28. . Трус І.М., Галиш В.В., Скиба М.І. та ін. Нові високоефективні методи очищення води від розчинних та нерозчинних поліутантів : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2020. – 272 с.
29. Галиш В.В., Трус І.М., Радовенчик Я.В. та ін. Комплексні технології сорбційного очищення води від йонів важких металів : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2020. – 152 с.
30. Trembus I., Halysh V. Organosolv pulping of wheat straw / I. Trembus, V. Halysh // Relevant Issues of Development and Modernization of the Modern Science: the Experience of Countries of Eastern Europe and Prospects of Ukraine. – 2018. – P. 359 – 380.
31. Галиш В.В., Дейкун І.М. Спосіб одержання целюлозного продукту. Патент на корисну модель № 148739. – Опубл. 08.12.2021, бюл. №49.
32. Галиш В.В., Дейкун І.М. Спосіб одержання волокнистої маси для виготовлення паперу для друку. Патент на корисну модель № 151590. – Опубл. 17.08.2022, бюл. №33.
33. Галиш В.В., Трус І.М., Гомеля М.Д., Радовенчик В.М. Спосіб утилізації біосорбентів рослинного походження в складі цементів загальнобудівельного призначення. Патент на корисну модель № 149831. – Опубл. 15.09.021, бюл. №37.
34. Галиш В.В., Білявський С.О., Сарахман Р.Б. Спосіб одержання сорбентів зі шкаралуп волоських горіхів. Патент на корисну модель № 132298. – Опубл. 25.052.2019, бюл. №4.
35. Ковальчук А.І., Почечун Т.П., Галиш В.В., Трус І.М. Спосіб одержання рослинних сорбентів. Патент на корисну модель №134509. – Опубл. 27.05.2019, бюл. №10.
36. Halysh V.V., Gomelya M.D. Starch modification for efficient paper production / V.V. Halysh, M.D. Gomelya // Ukrainian Conference with International Participation “CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE” and Workshop

“MICROWAVES AND NANOPARTICLES FOR REAL-TIME DETECTION OF HUMAN PATHOGENS”. – 19-20 October 2022. – Kyiv, Ukraine. – P. 75.

37. Halysh V.V. Processing of lignocellulosic complex of annual and fast-growing plants / V.V. Halysh // Ukrainian Conference with International Participation “CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE” and Workshop “MICROWAVES AND NANOPARTICLES FOR REAL-TIME DETECTION OF HUMAN PATHOGENS”. – 19-20 October 2022. – Kyiv, Ukraine. – P. 76.

38. Halysh V., Deykun I. Liquid waste of organosolvent delignification of rape straw / V. Halysh, I. Deykun // XXII Міжнародна науково-практична конференція ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО, 20-21 травня, 2021. – Київ, Україна. – 2021. – С. 119-122.

39. Kryvosheiev A. Reduction of wastewater turbidity in the production of paper and cardboard / A. Kryvosheiev, A. Vozovich, V. Halysh // Збірник тез VII Міжнародна науково-практичної конференції «ЧИСТА ВОДА. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ, ПРИКЛАДНІ ТА ПРОМИСЛОВІ АСПЕКТИ», 25-26 листопада 2021. – Київ, Україна. – 2021. – С. 41-44.

40. Ганжук А. Скоп паперових виробництв як наповнювач полімерних матеріалів / А. Ганжук, В. Галиш, Д. Старокадомський // Збірник тез доповідей XIII Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 25-27 березня 2020. – Вінниця, Україна. – 2020. – С. 160.

41. Утилізація твердих відходів виробництва паперу та картону у складі полімерних матеріалів / А.М. Ганжук, В.В. Галиш, Д.Л. Старокадомський, М.Д. Гомеля // XXI Міжнародна науково-практична конференція ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО, 21-22 травня 2020. – Київ, Україна. – 2020. – С. 139-141.

42. Сорбція метиленового синього органосольвентним лігніном / Н.В.Соколовська, Галиш В.В., А.А. Ніколайчук, І.В. Трембус // XXI Міжнародна науково-практична конференція ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО, 21-22 травня 2020. – Київ, Україна. – 2020. – С. 231-233.

43. Sokolovska N. Agricultural residues delignification / N. Sokolovska, V. Halysh, I. Trembus // XVIII міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання", 21-22 травня 2020. – Київ, Україна. – 2020. – С. 139-141.

44. Очистка стічних вод паперових виробництв методом коагуляції / С. Гарбарчук, В. Костюченко, О. Бортнік, А. Ганжук, В. Галиш // Збірник тез VI Міжнародна науково-практичної конференції «ЧИСТА ВОДА. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ, ПРИКЛАДНІ ТА ПРОМИСЛОВІ АСПЕКТИ», 14-15 листопада 2019. – Київ, Україна. – 2019. – С. 80.

45. Утилізація скопу паперових виробництв / А. Ганжук, С. Гарбарчук, В. Галиш, Д. Старокадомський // Збірник тез VI Міжнародна науково-практичної конференції «ЧИСТА ВОДА. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ, ПРИКЛАДНІ ТА ПРОМИСЛОВІ АСПЕКТИ», 14-15 листопада 2019. – Київ, Україна. – С. 81.

46. Дослідження хімічного складу рослинних відходів агропромислового комплексу / А. Гондовська, С. Горяной, А. Гусол, В. Галиш // XX Міжнародна науково-практична конференція ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО, 28 листопада 2018. – Київ, Україна. – 2018. – С. 49-50.

47. Halysh V. Influence of delignification conditins of solid agricultural wastes on the composition of spent solutions / V. Halysh, I. Deykun, I. Trembus // Book of abstract Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface", 23-24 May 2018. – Kyiv, Ukraine. – 2018. – P. 64.

48. Halysh V. Chemical composition of spent liquors after peracid delignification of plant waste of agriculture / V. Halysh, I. Deykun, I. Trembus // Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference "INTERNATIONAL TRENDS IN SCIENCE AND TECHNOLOGY", 16 March 2018. – Warsaw, Poland. – 2018. – P. 47-49.

49. Попередження забруднення стічних вод при виробництві картону тарного макулатурного / А. Атаманчук, А. Ковальчук, Т. Почечун, В. Галиш // XV міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання", 28 листопада 2018. – Київ, Україна. – 2018. – С. 125-126.

50. Оцінка придатності використання твердих рослинних відходів для хімічної переробки / А. Коваленко, А. Атаманчук, А. Гондовська, В. Галиш // XV міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання", 28 листопада 2018. – Київ, Україна. – 2018. – С. 147-148.

51. Мукало Є.О., Галиш В.В. Сорбція барвників на лігноцелюлозних сорбентах / Є.О. Мукало, В.В. Галиш // Збірник тез доповідей X Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнарод. участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27-29 березня 2017. – Вінниця, Україна. – 2017. – С. 270.

52. Білявський С.О. Окисно-органосольвентне модифікування рослинних відходів / Білявський С.О. Сарахман Р.Б. Галиш В.В. // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 1-2 грудня 2016. – Харків, Україна. – 2016. – С. 11-12.

53. Production volume of paper and cardboard worldwide from 2008 to 2018 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.statista.com/statistics/270314/global-paper-and-cardboard-production/>

54. State Of The Global Paper Industry 2018 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://environmentalpaper.org/wp-content/uploads/2018/04/StateOfTheGlobalPaperIndustry2018_FullReport-Final-1.pdf

55. Pulp and Paper Industry in 2020 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2021/07/Key-Stats-2020-FINAL.pdf>

56. Paper and paperboard market: Demand is forecast to grow by nearly a fifth by 2030 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://futureenviro.es/en/papel-y-carton-se-pronostica-que-la-demanda-crezca-en-casi-un-quinto-para-2030/>

57. Асоціація «Укрпапір» [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://chytomo.com/v-ukraini-khochut-zminyty-umovy-zaborony-importu-paperovoi-produktsii-z-rosii/>

58. Pivnenko K. Waste paper for recycling: Overview and identification of potentially critical substances / K. Pivnenko, E. Eriksson, T. F. Astrup // *Waste management*. – 2015. – № 45. – P. 134-142.
59. Vieira M.G.A., Rocha S.C.S. Drying conditions influence on physical properties of recycled paper / M.G.A. Vieira, S.C.S. Rocha // *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. – 2007. – № 46(10). – P. 955-963.
60. Salam A. A novel cellulose nanocrystals-based approach to improve the mechanical properties of recycled paper / A. Salam, L.A. Lucia, H. Jameel // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2013. – № 1(12). – P. 1584-1592.
61. Nanofibrillated cellulose as an additive for recycled paper / L.C.Viana, D.C. Potulski, G.I.B.D. Muniz et al. // *Cerme*. – 2018. – № 24. – P. 140-148.
62. Life cycle assessment of the waste hierarchy–A Danish case study on waste paper / J. H. Schmidt, P. Holm, A. Merrild, P. Christensen // *Waste management*. – 2007. – № 27(11). – P. 1519-1530.
63. Rahman M. O. A critical review on waste paper sorting techniques / M. O. Rahman, A. Hussain, H. Basri // *International journal of environmental science and technology*. – 2014. – № 11. – P. 551-564.
64. Примаков С.П., Барбаш В.А. Технологія паперу і картону: Навчальний посібник для ВУЗів. – Київ: ЕКМО. – 2002. – 396 с.
65. Clark D.A. Mineralstoffe und chemikalien erhohen den wert des papiers / D.A. Clark // *Paper Osterr*. – 1999. – №1. – P. 3-11.
66. Kamali M., Khodaparast Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment / M. Kamali, Z. Khodaparast // *Ecotoxicology and environmental safety*. – 2015. – № 114. – P. 326-342.
67. Mosio-Mosiewski J., Babicki R. Possibility of paper sizing with rosin glues in neutral medium / J. Mosio-Mosiewski, R. Babicki // *Folia Forestalia Polonica. Series B-Drzewnictwo*. – 1995. – № 26. – P. 161-168.
68. Pat. 4842691 USA, D 21H03/02. Sizing agents in neutral range and sizing methods using the same / N. Nakajimo, O. Toshiaki, I. Atsusli. - Print. 27.06.89.

69. Rostek P.C., Wortley B.N. Coping with carbonate: neutral pH rosin sizing / P.C. Rostek, B.N. Wortley // *Pulp, and Pap. Can.* – 1991. – №92(6). – P.60-62.
70. Ehrhardt S.M., Gast J.C. Cationic dispersed rosin sizes / *Papermakers Conf., Chicago, Ill., Apr. 11-13, 1988.: Proc.* – Atlanta (Ga), 1988. – P.181 - 187.
71. Wortley B. Bounding with poly aluminium chloride makes neutral rosin sizing possible / B. Wortley // *Pulp and Paper.* – 1990. – № 64(11). – P. 131-133.
72. Hemer B. Neutral sizing system allows fast easy conversion for acid machines / B. Hemer // *Pulp and Paper.* – 1990. – №64(1). – P.141-145.
73. Chemical and biological characterization of paper: A case study using a proposed methodological approach / S. Manente, A. Micheluz, R. Ganzerla et al. // *International Biodeterioration & Biodegradation.* – 2012. – № 74. – P. 99-108.
74. Water Consumption Reduction Strategies In Recycled Paper Production Companies In Iran / O. Ramezani, H. Kermanian, Z. Razmpour, M. Rahmaninia // *In НАІСТА.* – 2011. – P. 865 – 877.
75. Використання модифікованого крохмального клею у виробництві флютингу / Л.П. Антоненко, О.В. Ховренко, В.Г. Плосконос, В.М. Ліновецька // *Вісник Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження.* – 2012. – №2. – С. 73–78.
76. Wei Y. Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives / Y. Wei, F. Cheng, H. Zheng // *Carbohydrate Polymers.* – 2008. – № 74(3). – P. 673-679.
77. Гомеля М.Д. Нові модифіковані крохмалі для виробництва паперу та картону / М.Д. Гомеля, О.С. Коваль, Т.А. Шаблій // *Наукові вісті НТУУ “КПІ.* – 2005. – № 3. – С. 137–142.
78. Допоміжні хімічні речовини [Електронний ресурс] : навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавр за освітньою програмою «Промислова екологія та ресурсоефективні чисті технології» спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / А. А. Остапенко, О. М. Мовчанюк ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 1,71 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 112 с.

79. Özden Ö., Sönmez S. Starch usage in paper industry / Ö. Özden, S. Sönmez // *Research and Reviews in Engineering*. – 2019. – 207.
80. Антоненко Л.П. Вплив вмісту азоту в крохмальних клеях на показники якості флюотінгу / Л.П. Антоненко, О.О. Івашкевич, В.Г. Плосконос // *Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2013. – №1. – С. 68–73.
81. Starch retrogradation: A comprehensive review / S. Wang, C. Li, L. Copeland et al. // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2015. – № 14(5). – P. 568–585.
82. Mahlow S. Starch phosphorylation: insights and perspectives / S. Mahlow, S. Orzechowski, J. Fettke // *Cellular and molecular life sciences*. – 2016. – № 73(14). – P. 2753 – 2764.
83. Prado H.J., Matulewicz M.C. Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications / H.J. Prado, M.C. Matulewicz // *European Polymer Journal*. – 2014. – № 52. – P. 53–75.
84. Flocculation and antimicrobial properties of a cationized starch / Z. Liu, M. Huang, A. Li, H. Yang // *Water research*. – 2017. – № 119. – P. 57–66.
85. Preparation and thermal stability of carboxymethyl starch/quaternary ammonium salts complexes / V. Balsamo, F. López-Carrasquero, E. Laredo et al. // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – № 83(4). – P. 1680–1689.
86. Starch and its derivatives for paper coatings: A review / H. Li, Y. Qi, Y. Zhao et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – № 135. – P. 213–227.
87. Антоненко Л.П., Задніпрянець Ю.М. Використання модифікованого крохмалю в целюлозно-паперовій промисловості / Л.П. Антоненко, Ю.М. Задніпрянець // *Вісник Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут*. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2012. – №1. – С. 87–90.
88. Maurer H.W. Starch in the paper industry / H.W. Maurer // *Starch*. – 2009. – № 65. – P. 7 – 713.

89. Agricultural residues (wastes) for manufacture of paper, board, and miscellaneous products: Background overview and future prospects / Y. Fahmy, T.Y.A. Fahmy, F. Mobarak et al. // *International Journal of ChemTech Research*. – 2017. – №10(2). – P. 424-448.
90. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose, and lignin: an overview / J. Perez, J. Munoz-Dorado, R T.-D.-L.ubia, J. Martinez // *International Microbiology*. – 2012. – № 5. – P. 53–63.
91. Variation in the chemical composition of wheat straw: the role of tissue ratio and composition / S.R. Collins, N. Wellner, I. Martinez Bordonado et al. // *Biotechnol Biofuels*. – 2014. – №7 (1). – P. 121.
92. Trivedi P., Fardim P. Recent advances in cellulose chemistry and potential applications / P. Trivedi, P. Fardim // *Production of materials from sustainable biomass resources. Biofuels and Biorefinerie*. – 2019. – P. 99-115.
93. Sjostrom E. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Elsevier. – 1993. – 278 p.
94. Барбаш В.А., Дейкун І.М. *Хімія рослинних полімерів. Навч. посібник. 2-ге видання, переробл. і доповн.* - Київ: Каравела, 2018. – 440 с
95. Lignin engineering / R. Vanholme, K. Morreel, J. Ralph, W.Boerjan // *Current opinion in plant biology*. – 2008. – № 11(3). – P. 278-285.
96. Variability of biomass chemical composition and rapid analysis using FT-NIR techniques / L. Liu, X.P. Ye, A.R. Womac, S. Sokhansanj // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – № 81. – P. 820–829.
97. Larsen S.U. Straw yield and saccharification potential for ethanol in cereal species and wheat cultivars / S.U. Larsen, S. Bruun, C. Lindedam // *Biomass & Bioenergy*. – 2012. – № 45. – P. 239–250.
98. Das H., Singh S.K. Useful byproducts from cellulosic wastes of agriculture and food industry—a critical appraisal / H. Das, S.K. Singh // *Critical reviews in food science and nutrition*. – 2004. – № 44(2). – P. 77-89.

99. Pilot scale dilute acid pretreatment of rice straw and fermentable sugar recovery at high solid loadings / M. Kapoor, S. Soam, R. Agrawal et al. // *Bioresource Technology*. – 2017. – № 224. – P. 688-693.
100. Bioethanol production from rice straw: An overview / P. Binod, R. Sindhu, R. R. Singhanian et al. // *Bioresource Technology*. – 2010. – № 101. – P. 4767–4774.
101. Evaluation of pretreatment methods for enzymatic saccharification of wheat straw for bioethanol production / S.-P. Govumoni, S. Koti, S.-Y. Kothagouni et al. // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – № 91(2). – P. 646–650.
102. Tofanica B.M., Puitel A.C. Optimization and design of alkaline pulping of rapeseed (*Brassica napus*) stalks / B.M. Tofanica, A.C. Puitel // *Chemical Engineering Communications*. – 2019. – № 206(3). – P. 378-386.
103. Review processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview / S.A.T.H.Y. Chandrasekhar, K.G. Satyanarayana, P.N. Pramada et al. // *Journal of materials science*. – 2003. – № 38. – P. 3159-3168.
104. Jiménez L., Rodríguez A. Valorization of agriculture residues by fractionation of their components / L. Jiménez, A. Rodríguez // *The Open Agricultural Journal*. – 2010. – № 4. – P. 125-134.
105. Ethanol-acetone pulping of wheat straw. Influence of the cooking and the beating of the pulps on the properties of the resulting paper sheets / L. Jiménez, I. Pérez, F. López, et al. // *Bioresource Technology*. – 2002. – № 83(2). – P. 139-143.
106. Soda-anthraquinone pulping of palm oil empty fruit bunches and beating of the resulting pulps / L. Jiménez, L. Serrano, A. Rodríguez, R. Sánchez // *Bioresource Technology*. – 2009. – № 100. – P. 1262-1267.
107. Bamboo as an emerging resource for worldwide pulping and papermaking / Z. Chen, H. Zhang, Z. He et al. // *BioResources*. – 2019. – № 14. – P. 3-5.
108. Lipophilic extractives from several nonwoody lignocellulosic crops (flax, hemp, sisal, abaca) and their fate during alkaline pulping and TCF/ECF bleaching / G. Marques, J.C. del Río, A. Gutiérrez // *Bioresource Technology*. – 2010. – № 101(1). – P. 260-267.

109. Evaluation of hemp root bast as a new material for papermaking / C. Miao, L.F. Hui, Z. Liu, X. Tang // *BioResources*. – 2014. – № 9. – P. 132-142.
110. Alternative raw materials and pulping process using clean technologies / L. Jiménez, A. Rodríguez, A. Pérez et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2008. – № 28. – P. 11-16.
111. Almacenamiento de materias primas en la fabricación de pastas celulósicas / L. Jiménez, V. Angulo, L. Serrano et al. // *Ingeniería Química*. – 2008. – № 458. – P. 154-159.
112. Agricultural residues (wastes) for manufacture of paper, board, and miscellaneous products: Background overview and future prospects / Y. Fahmy, T.Y.A. Fahmy, F. Mobarak et al. // *International Journal of ChemTech Research*. – 2017. – № 10(2). – P. 424-448.
113. Barbash V. Peracetic acid pulp from annual plants / V. Barbash, V. Poyda, I. Deykun // *Cellulose Chemistry and Eechnology*. – 2011. – № 45 (9). – P. 613–618.
114. Methods for characterizing plant fibers / N. Cruthers, D. Carr, B. Niven et al. // *Microscopy research and technique*. – 2005. – № 67(5)Ю – P. 260-264.
115. Bousios S., Worrell E. Towards a Multiple Input-Multiple Output paper mill: Opportunities for alternative raw materials and sidestream valorisation in the paper and board industry / S. Bousios, E. Worrell // *Resources, Conservation & Recycling*. – 2017. – №125. – P. 218–232.
116. TAPPI Standards. TAPPI Test Methods. Atlanta. – 1997.
117. Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning / C. Cara, E. Ruiz, M. Ballesteros et al. // *Fuel*. – 2008. – № 87. – P. 692-700.
118. Rice straw pulp obtained by using various methods / A. Rodríguez, A. Moral, L. Serrano et al. // *Bioresource Technology*. – 2008. – № 99. – P. 2881-2886.
119. Biochemical characterization of wheat straw cell wall with special reference to bioactive profile / T. Tufail, F. Saeed, M. Imran et al. // *International Journal of Food Properties*. – 2018. – № 21 (1). – P. 1303-1310.

120. Pretreatment: an alternative in second-generation ethanol from wheat straw / D. Salvachua, A. Prieto, M. Lopez-Abelairas, et al. // *Bioresource Technology*. – 2011. – № 102. – P. 7500–7506.
121. Delignification of rapeseed straw using innovative chemo-physical pretreatments / M. Brahim, S. El Kantar, N. Boussetta et al. // *Biomass and Bioenergy*. – 2016. – № 95. – P. 92–98.
122. Cellulose recovery from agri-food residues by effective cavitation treatments / F. Verdini, E. C. Gaudino, G. Grillo et al. // *Applied Sciences*. – 2021. – № 11. – P. 4693.
123. Fedoseyeva L.M., Myznikova O.A. Study of the polysaccharid complex *Lavatera Thuringiaca L.*, growing in Altai Krai / L.M. Fedoseyeva, O.A. Myznikova // *Bulletin of Medical Science*. – 2017. – № 4(8). – P. 32–35.
124. Evaluation of annual plants (*Amaranthus caudatus L.*, *Atriplex hortensis L.*, *Helianthus tuberosus L.*) for pulp production / M. Fiserova, J. Gigac, J. Gigac et al. // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2006. – № 40(6). – P. 405–412.
125. Ashori A. Nonwood fibers. A potential source of raw material in papermaking / A. Ashori // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2006. – № 45(10). – P. 1133–1136.
126. Biochemical pulping of wheat straw / P. Bajpai, S.P. Mishra, O.P. Mishra et al. // *TAPPI Journal*. – 2004. – №3(8). – P. 3-6.
127. Evaluation of pulp and paper making characteristics of elephant grass (*Pennisetum purpureum Schum*) and switchgrass (*Panicum virgatum L.*) / I.C. Madakadze, T.M. Masamvu, T. Radiotis et al. // *African Journal of Environmental Science and technology*. – 2010. – № 4(7). – P. 465–470.
128. Munawar S.S. Characterization of the morphological, physical, and mechanical properties of seven nonwood plant fiber bundles / S.S. Munawar, K. Umemura, S. Kawai // *Journal of Wood Science*. – 2007. – № 53. – P. 108-113.
129. COVID-19: Challenges and perspectives for the pulp and paper industry worldwide / K. Liu, H. Wang, H. Liu et al. // *BioResources*. – 2020. – № 15(3). – P. 4638–4641.

130. Upgrading of recycled paper with oil palm fiber soda pulp / W.D. Wanrosli, Z. Zainuddin, S. Roslan // *Industrial Crops and Products*. – 2005. – № 21(3). – P. 325–329.
131. The change of swelling of pulp fibres under recycling / A. Geffert, J. Geffertova, N. Številová, B. Seman // *Solid State Phenomena*. – 2015. – № 244. – P. 161–167.
132. Selected grass plants as biomass fuels and raw materials for papermaking, part II / D. Danielewicz, B. Surma-Ślusarska, G. Żurek et al. // *Pulp and paper properties. BioResources*. – 2015. – № 10(4). – P. 8552–8564.
133. . Multiple industrial uses of non-wood pine products / A.N. Franciele, F. De Costa, Jr. A.T. de Araújo et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2019. – № 130. P. 248–258.
134. El-Sayed. Non-wood fibers as raw material for pulp and paper industry / E.S.A. El-Sayed, M. El-Sakhawy, M. Sakhawy // *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. – 2020. - № 35(2). – P. 215–230.
135. Non-wood fibers: relationships of fiber properties with pulp properties / T. Ferdous, Y. Ni, M.A. Quaiyyum, M.N. Uddin, M.S. Jahan // *ACS omega*. – 2021. – № 6(33). – P. 21613–21622.
136. Pulping and papermaking properties of pati (Typha) / M.S. Jahan, I.M. Khalidul, D.A.N. Chowdhury // *Industrial Crops and Products*. – 2007. – № 26 (3). – P. 259–264.
137. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps / I. González, S. Boufi, M.A. Pélach et al. // *BioResources*. – 2012. – № 7(4). – P. 5167-5180.
138. Novel concepts of dissolving pulp production / H. Sixta, M. Iakovlev, L. Testova et al. // *Cellulose*. – 2013. – № 20(4). – P. 1547-1561.
139. Abd El-Sayed E.S. Non-wood fibers as raw material for pulp and paper industry / E.S. Abd El-Sayed, M. El-Sakhawy, M.A.M. El-Sakhawy // *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. – 2020. – № 35(2). – P. 215–230.
140. Optimum operating conditions for brewer's spent grain soda pulping / S.I. Mussatto, G. Dragone, G.J. Rocha et al. // *Carbohydrate Polymers*. – 2006. – № 64(1). – P. 22-28.

141. Soda pulping of hardwoods catalyzed by anthraquinone and methyl substituted anthraquinones / R.C. Francis, S.J. Shin, S. Omori et al. // *Journal of wood chemistry and technology*. – 2006. – № 26(2). – P. 141-152.
142. Feng Z.N., Alen R.J. Soda AQ-pulping of wheat straw / Z.N. Feng, R.J. Alen // *Appita Journal*. – 2001. – № 54(2). – P. 217-220.
143. Effect of organosolv and soda pulping processes on the metals content of non-woody pulps / M. González, L. Cantón, A. Rodríguez, J. Labidi // *Bioresource Technology*. – 2008. – № 99. – P. 6621-6625.
144. Soda pulping of sunflower stalks. Influence of process variables on the resulting pulp / F. López, M.E. Eugenio, M.J. Díaz et al. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2005). – № 11(3). – P. 387-394.
145. Soda pulping of rapeseed straw / F. Potůček, B.I.J.A.Y. Gurung, K. Hájková // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2014. – № 48(7-8). – P. 683-691.
146. Pande H., Roy D.N. Delignification kinetics of soda pulping of kenaf / H. Pande, D.N. Roy // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 1996. – № 16(3). – P. 311-325.
147. Comparison of various pulping process for production pulp from vine shoots / L. Jiménez, V. Angulo, E. Ramos et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2006. – № 23. – P. 122-130.
148. Yue F. Low temperature soda-oxygen pulping of bagasse / F. Yue, K.L. Chen, F. Lu // *Molecules*. – 2016. – № 21(1). – P. 85.
149. Soda-AQ pulping of residues from oil palm industry / A. Rodríguez, R. Sánchez, M.E. Eugenio et al. // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2010. – № 44(7-8). – P. 239-248.
150. Detailed Modeling of Kraft Pulping Chemistry / O. Fearon, S. Kuitunen, K. Ruuttunen et al. // *Delignification. Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – № 59(29). – P. 12977-12985.
151. Influence of the operating conditions on the properties of paper sheets obtained by kraft pulping of olive tree wood / F. López, J. Ariza, I. Pérez, L. Jiménez // *Bioresource Technology*. – 2000. – № 72. – P. 147-151.

152. Comparison of various pulping process for production pulp from vine shoots / L. Jiménez, V. Angulo, E. Ramos et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2006. – № 23. – P. 122-130.
153. Deniz I. Optimisation of wheat straw *Triticum* drum kraft pulping / I. Deniz, H. Kırcı, S. Ates // *Industrial Crops and Products*. – 2004. – №19(3). – P. 237-243.
154. Xiao C. Lignin from rice straw Kraft pulping: Effects on soil aggregation and chemical properties / C. Xiao, R. Bolton, W.L. Pan // *Bioresource technology*. – 2007. – № 98(7). – P. 1482-1488.
155. Studies on *Hibiscus cannabinus* and *Hibiscus sabdariffa* as an alternative pulp blend for softwood: An optimization of kraft delignification process / D. Dutt, J.S. Upadhyay, B. Singh, C.H. Tyagi // *Industrial Crops and Products*. – 2009. – №29(1). – P. 16-26.
156. Pydimalla M. Influence of temperature on kraft pulping of whole bagasse and depithed bagasse / M. Pydimalla, B.R. Muthyala, R.B. Adusumalli // *Sugar Tech*. – 2019. – № 21(6). – P. 1003-1015.
157. Annergren G., Germgard U. Process aspects for sulfite pulping / G. Annergren, U. Germgard // *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*. – 2014. – № 67(4). – P. 270-276.
158. Annergren G., Germgard U. Process aspects for sulfite pulping / G. Annergren, U. Germgard // *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*. – 2014. – № 67(4). – P. 270-276.
159. The Effect of Sodium Borohydride on Alkaline Sulfite–Anthraquinone Pulping of Pine (*Pinus pinea*) Wood / E. Gumuskaya, E. Erisir, H. Kırcı, N. Misir // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – № 50(13). – P. 8340-8343.
160. Košíková B., Fišerová M. Influence of molybdate compounds in sulphite pulping and oxygen delignification / B. Košíková, M. Fišerová // *WOOD RESEARCH*. – 2004. – № 49. – P. 2.
161. Ralph J. Lignin structure and its engineering / J. Ralph, C. Lapierre, W. Boerjan // *Current opinion in biotechnology*. – 2019. – № 56. – P. 240-249.

162. Pre-treatment of lignocellulosic feedstocks using biorenewable alcohols: towards complete biomass valorisation / C.S. Lancefield, I. Panovic, P.J. Deuss et al. // *Green Chemistry*. – 2017. – № 19(1). – P. 202-214.
163. Alkaline sulfite anthraquinone and methanol pulping of bamboo (*Gigantochloa scortechinii*) / A. Moradbak, P.M. Tahir, A. Z. Mohamed, R.B. Halis // *BioResources*. – 2016. – № 11(1). – P. 235-248.
164. Barbash V. Ammonia-sulfite-ethanol pulp from wheat straw / V. Barbash, I. Trembus, V. Shevchenko // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2014. – № 48(3-4). – P. 345-353.
165. Influence of process variables in the ethanol pulping of olive tree trimmings / L. Jiménez, I. Pérez, J.C. García, A. Rodríguez // *Bioresource Technology*. – 2001. – № 78. – P. 63-69.
166. Барбаш В.А. Обґрунтування методології оцінювання ефективності процесів делігніфікації рослинної сировини / В.А. Барбаш // Наукові вісті Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут. – 2011. – № 5. – P. 146-151.
167. Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks / S. Caparrós, J. Ariza, F. López et al. // *Bioresource technology*. – 2008. – № 99(5). – P. 1368-1372.
168. Akguuml M., Tozluoğlu A. Alkaline-ethanol pulping of cotton stalks / M. Akguuml, A. Tozluoğlu // *Scientific Research and essays*. – 2010. – № 5(10). – P. 1068-1074.
169. Organosolv pulping of wheat straw by use of acetone-water mixtures / L. Jiménez, M.J. de la Torre, J.L. Bonilla, J.L.Ferrer // *Process Biochemistry*. – 1998. – № 33(1). – P. 229-238.
170. Барбаш В. А. Ресурсозберігаючі технології перероблення стебел міскантуса / В.А. Барбаш, В.О. Зінченко, І.В. Трембус // Наукові вісті Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут. – 2012. – № 5. – P. 118-124.
171. Барбаш В.А., Трембус І.В. Обґрунтування методики визначення вмісту холоцелюлози в недеревній рослинній сировині / Барбаш В.А., Трембус І.В. // Наукові

вісті Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут. – 2012. – № 1. – P. 132-136.

172. Tomkinson J. Delignification of maize stems by peroxymonosulfuric acid, peroxyformic acid, peracetic acid, and hydrogen peroxide. 1. physicochemical and structural characterization of the solubilized lignins / J. Tomkinson, W. Zhu, S.Q. Wang // Journal of agricultural and food chemistry. – 2000. – № 48(4). – P. 1253-1262.

173. Suchy M., Argyropoulos D.S. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review / M. Suchy, D.S. Argyropoulos // Tappi Journal. – 2002. – №1(2). – P. 1-18.

174. Kinetic studies and optimization of abies wood fractionation by hydrogen peroxide under mild conditions with TiO₂ catalyst / B.N. Kuznetsov, I.G. Sudakova, N.V. et al. // Reaction kinetics, mechanisms and catalysis. – 2017. – № 120. – P. 81-94.

175. Трембус І.В., Соколовська Н.В. Делігніфікація пшеничної соломи в системі CH₃COOH–H₂O–H₂O₂ / І.В. Трембус, Н.В. Соколовська // Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe East European Scientific Journal. – 2018. – № 2(30). – С. 61–66.

176. Одержання волокнистих напівфабрикатів із стебел міскантуса / В.А. Барбаш, Т.С. Микитюк, Р.В. Меньків, І.В. Трембус // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 6(6 (66)). – С. 52-56.

177. Seisto A., Poppius-Levlin K. Formic acid/ peroxyformic acid pulping of birch-delignification selectivity and zero-span strength / A. Seisto, K. Poppius-Levlin // Nordic Pulp & Paper Research Journal. – 1997. – № 12(3). – P. 155-161.

178. Kuznetsov B.N. New catalytic methods for obtaining cellulose and other chemical products from megetable biomass / B.N. Kuznetsov // III International Conference «Catalysis: fundamentals and applications». – 2002. – P. 517 – 526.

179. Self-generated peroxyacetic acid in phosphoric acid plus hydrogen peroxide pretreatment mediated lignocellulose deconstruction and delignification / D. Tian, Y. Chen, F. Shen et al. // Biotechnology for Biofuels. – 2021. – № 14. – P. 1-13.

180. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass / B.N. Kuznetsov, S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov et al. // *Catalysis Today*. – 2002. – № 75(1-4). – P. 211-217.
181. Springer E.L. Delignification of aspen wood using hydrogen peroxide and peroxymonosulfate / E.L. Springer // *TAPPI Journal*. – 1990. – № 73(1). – P. 175-178.
182. Catalytic properties of TiO₂ in wood delignification by acetic acid-hydrogen peroxide mixture / B.N. Kuznetsov, S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, O.V. Yatsenkova // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2008. – № 94. – P. 311-317.
183. Vázquez G. Kinetics of acid-catalysed delignification of Eucalyptus globulus wood by acetic acid / G. Vázquez, G. Antorrena, J. González // *Wood Science and Technology*. – 1995. – № 29(4) . – P. 267-275.
184. Pazukhina G.A., Shabanova I.P. Delignification of spruce wood by peracetic acid-isobutyl alcohol-water system / G.A. Pazukhina, I.P. Shabanova // *In Sixth European workshop on lignocellulosics and pulp: advances in lignocellulosics chemistry towards high quality processes and products*. – Bordeaux. – 2000. – pp. 511-513.
185. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic acid–hydrogen peroxide–water» media / S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, B.N. Kuznetsov et al. // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2003. – № 11. – P. 141-147.
186. Physicochemical characteristics of polysaccharides from catalytic and noncatalytic acetic acid-peroxide delignification of larch wood / A.I. Chudina, Y.N. Malyar, I.G. Sudakova et al. // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2021. – P. 1-10.
187. Laka M., Chernyavskaya S. Obtaining microcrystalline cellulose from softwood and hardwood pulp / M. Laka, S. Chernyavskaya // *BioResources*. – 2007. – № 2(3). – P. 583-589.
188. Kadla J.F., Chang H.M., Jameel H. The reactions of lignins with hydrogen peroxide at high temperature. Part I. The oxidation of lignin model compounds / J.F. Kadla, H.M. Chang, H. Jameel // *Holzforschung*. – 1997. – № 51(5). – P. 428-434.

189. Фізична хімія: підручник / Л.С. Воловик, С.Г. Ковалевська, В.В. Манка та ін.: за ред. Проф. В.В. Манка. – К.: Фірма «ІНКОС». Центр навчальної літератури. – 2007. – 196 с.
190. Masel R.I., John W. Chemical kinetics and catalysis. New York: Wiley-Interscience. – 2001. – 952 с.
191. Maes C., Delcour J.A. Alkaline hydrogen peroxide extraction of wheat bran non-starch polysaccharides / C. Maes, J.A. Delcour // *Journal of Cereal Science*. – 2001. – № 34(1). – P. 29-35.
192. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications / S.S. Lin, M.D. Guroi // *Environmental science & technology*. – 1998. – №32(10). – P. 1417-1423.
193. Optimized methods for obtaining cellulose and cellulose sulfates from birch wood / B.N. Kuznetsov, S.A. Kuznetsova, V.A. Levdansky et al. // *Wood Science and Technology*. – 2015. – № 49. – P. 825-843.
194. Oxidative delignification: The roles of lignin reactivity and accessibility / Q. Ma, K. Hirth, U.P. Agarwal, J.Y. Zhu // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – № 363. – P. 132351.
195. Vazquez G. Kinetics of acid – catalysed delignification of Eucalyptus globules wood by acetic acid / G. Vazquez, G. Antorrena, J. Gonzalez // *Wood Science and Technology*. – 1995. – №29. – С. 267 – 275.
196. M. S. Jahan. Organic acid pulping of rice straw. I: cooking / M. S. Jahan, Z.Z. Lee, Y. Jin // *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*. – 2006. – №30. – С. 231 – 239.
197. Taşar Ş., Özer A.A comparative study of hemicellulose isolation with hot water, alkaline, and delignification methods from tea leaf brewing waste / Ş. Taşar, A. Özer // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2022. – № 12(7). – P. 2501-2514.
198. Young R.A. Organic acid pulping of wood part 1: an overview of application / R.A. Young, J.L. Davis, E.B. Wiseman, K.W. Baierl // *ISWPC Vancouver BC*. – 1985. – P. 169 – 172.
199. Kuznetsova S.A. Wood pulping in organic solvents in the presence of oxidizing reagents and catalysts / S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, B.N. Kuznetsov // *Proc. Sixth*

European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. – Bordeaux France & – 2000. – P. 421 – 425.

200. Evidence for room temperature delignification of wood using hydrogen peroxide and manganese acetate as a catalyst / M. Lucas, S.K. Hanson, G.L. Wagner et al. // *Bioresource technology*. – 2012. – № 119. – P. 174-180.

201. Chen Reaction mechanisms in delignification of pine Kraft-AQ pulp with hydrogen peroxide using Mn (IV)-Me4DTNE as catalyst / Chen, E.A. Capanema, H.S. Gracz // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2003. – № 51(7). – P. 1932-1941.

202. Pan X–J. Atmospheric acetic acid pulping of rice straw. II. Behavior of ash and silica in rice straw during atmospheric acetic acid pulping and bleaching / X-J. Pan, Y. Sano // *Holzforschung*. – 1999. – №53. – P. 49 – 53.

203. Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments / R.C. Sun, J. Tomkinson, P.L. Ma, S.F. Liang, // *Carbohydrate Polymers*. – 2000. – № 42(2). – P. 111-122.

204. Fang J.M. Isolation and characterization of hemicelluloses and cellulose from rye straw by alkaline peroxide extraction / J.M. Fang, R.C. Sun, J. Tomkinson // *Cellulose*. – 2000. – № 7. – P. 87-107.

205. Catalytic organosolv fractionation of willow wood and wheat straw as pretreatment for enzymatic cellulose hydrolysis / W.J. Huijgen, A.T. Smit, J.H. Reith, H.D. Uil // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2011. – № 86(11). – P. 1428-1438.

206. Xue–Jun Pan. Acetic acid pulping of wheat straw under atmospheric pressure / Xue–Jun Pan, Yoshihiro Sano // *The Japan Wood Research Society*. – 1998. – C. 319 – 325.

207. Organic compounds in paper-mill process waters and effluents / S. Lacorte, A. Latorre, D. Barcelo et al. // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2003. – № 22(10). – P. 725–737.

208. Treatment of pulp and paper mill wastewater by solar photo-Fenton process / G. Ginni, S. Adishkumar, J. Rajesh Banu, N. Yogalakshmi, // *Desalination and Water Treatment*. – 2014. – № 52(13-15). – P. 2457–2464.

209. Olejnik K. Water consumption in paper industry - reduction capabilities and the consequences. In: Atimtay, A.T., Sikdar, S.K. (Eds.), *Security of Industrial Water Supply and Management*. Dpringer, Netherlands. – 2011. – P. 113–129.
210. Woods to goods: water consumption analysis for papermaking industry in China. / Y. Man, Y. Han, Y. Wang et al. // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – № 195. – P. 1377–1388.
211. Žarković D.B. Simple and cost-effective measures for the improvement of paper mill effluent treatment—A case study / D.B. Žarković, Ž.N. Todorović, L.V. Rajaković, // *Journal of Cleaner Production*. – 2011. – № 19(6-7),. – P. 764–774.
212. Jung H., Kappen J. Water in the paper industry / H. Jung, J. Kappen // *Professional Papermaking*. – 2014. – № 2. – P. 11–13.
213. Olanrewaju S., Gustavo M. Pulp and paper mill effluent management / S. Olanrewaju, M. Gustavo // *Water Environment Research*. – 2014. – № 86. – P. 1535 – 1544.
214. Stetter A. Water circuits. In: Holik, H. (Ed.), *Handbook of Paper and Board*. Wiley, Verlag. – 2006. – P. 208–218.
215. Liang H., Hu, X. A quick review of the applications of nano crystalline cellulose in wastewater treatment / H. Liang, X. Hu // *Journal of Bioresources and Bioproducts*. – 2016. – № 1(4). – P. 199–204.
216. Nasser M.S. Characterization of floc size and effective floc density of industrial papermaking suspensions / M.S. Nasser // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – № 122. – P. 495–505.
217. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment / G. Crini // *Progress in Polymer Science*. – 2005. – № 30(1). – P. 38–70.
218. Jiuhui Q.U. Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review / Q.U. Jiuhui // *Journal of Environmental Sciences*. – 2008. – № 20(1). – P. 1–13.
219. Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters / F. Arena, R. Di Chio, B. Gumina et al. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2015. – № 431. – P. 101–109.

220. Oturan M.A., Aaron J.J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review / M.A. Oturan, J.J. Aaron // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2014. – № 44(23). – P. 2577–2641.
221. Fane A.G. Synthetic membranes for water purification: status and future / A.G. Fane, R. Wang, M.X. Hu // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – № 54(11). – P. 3368–3386.
222. Pendergast M.M., Hoek E.M. A review of water treatment membrane nanotechnologies / M.M. Pendergast, E.M. Hoek // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – № 4(6). – P. 1946–1971.
223. Microbial biotechnology for decolorization of textile wastewaters / M. Imran, D.E. Crowley, A. Khalid et al. // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. – 2015. – № 14(1). – P. 73–92.
224. Prospects for biological nitrogen removal from anaerobic effluents during mainstream wastewater treatment / J. Delgado Vela, L.B. Stadler, K.J. Martin et al. // *Environmental Science & Technology Letters*. – 2015. – № 2(9). – P. 234–244.
225. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment / R. Yang, H. Li, M. Huang et al. // *Water research*. – 2016. – № 95. – P. 59–89.
226. Dao V.H. Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications / V.H. Dao, N.R. Cameron, K. Saito // *Polymer Chemistry*. – 2016. – № 7(1). – P. 11–25.
227. Matilainen A. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review / A. Matilainen, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – №. 159(2). – P. 189–197.
228. Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer / D.J. Joo, W.S. Shin, J.H. Choi et al. // *Dyes and Pigments*. – 2007. – № 73(1). – P. 59–64.
229. Bolto B., Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment / B. Bolto, J. Gregory // *Water Research*. – 2007. – № 41(11). – P. 2301–2324.

230. Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation / M.A.A. Razali, Z. Ahmad, M.S.B. Ahmad, A. Ariffin // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – № 166(2). – P. 529–535.
231. Dao V.H. Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications / V.H. Dao, N.R. Cameron, K. Saito // *Polymer Chemistry*. – 2016. – № 7(1). – P. 11–25.
232. Guibal E. Chitosan interactions with metal ions and dyes: dissolved-state vs. solid-state application / E. Guibal, E. Touraud, J. Roussy, // *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. – 2005. – № 21(6). – P. 913–920.
233. Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach / F. Renault, B. Sancey, P.M. Badot, G. Crini // *European Polymer Journal*. – 2009. – № 45(5). – P. 1337–1348.
234. Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties / J.P. Wang, S.J. Yuan, Y. Wang, H.Q. Yu // *Water Research*. – 2013. – № 47(8). – P. 2643–2648.
235. Properties and flocculation efficiency of highly cationized starch derivatives / D.O. Krentz, C. Lohmann, S. Schwarz et al. // *Starch-Stärke*. – 2006. – № 58(3-4). – P. 161–169.
236. Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted cellulose from *Phyllostachys heterocycla*: an efficient and eco-friendly flocculant / H. Liu, X. Yang, Y. Zhang et al. // *Water Research*. – 2014. – № 59. – P. 165–171.
237. Cationic cellulose betainate for wastewater treatment / K. Sievänen, J. Kavakka, P. Hirsilä et al. // *Cellulose*. – 2015. – №. 22(3). – P. 1861–1872.
238. Blanco A., Hermosilla D., Negro C. Water reuse within the paper industry. In: Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D.D., Kummerer, K. (Eds.), *Wastewater Reuse and Current Challenges*. Springer, Cham. – 2015. – P. 213–237.
239. Miranda R., Blanco A., Negro C. Accumulation of dissolved and colloidal material in papermaking - Application to simulation / R. Miranda, A. Blanco, C. Negro // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – № 148. – P. 385–393.

240. Paris J. Systems approach to system closure in integrated newsprint mills / J. Paris // *Pulp and Paper Canada*. – 2000. – № 101. – P. 34–42.
241. Fatta-Kassinou D., Dionysiou D. Wastewater reuse and current challenges / D. Fatta-Kassinou, D. Dionysiou // *The Handbook of Environmental Chemistry*. – 2016. – № 44. – P. 1–257.
242. Hubbe M. Water and papermaking: whitewater components / M. Hubbe // *Paper Technology*. – 2007. – № 48. – P. 31 – 40.
243. Zwain H.M., Dahlan I. Biological treatment of recycled paper mill wastewater using modified anaerobic inkling-baffled bioreactor (MIAB-R). In: *Wastewater Engineering: Advanced Wastewater Treatment Systems*. – 2014. – P. 71 – 86.
244. Buildup of dissolved solids in a paperboard mill with water closure / A. Mittal, J. Iribarne, K.G. Rajan, S. Chatterjee // *Progress in Paper Recycling*. – 2006. – № 15. – P. 19 – 32.
245. Kim Y.H. Removal of organics and calcium hardness in liner paper wastewater using UASB and CO₂ stripping system / Y.H. Kim, K. Han, W.K. Lee // *Process Biochemistry*. – 2003. – № 38. – P. 925 – 931.
246. Duong T.D. Competitive sorption of Na⁺ and Ca²⁺ ions on unbleached kraft fibres - a kinetics and equilibrium study / T.D. Duong, K.L. Nguyen, M. Hoang // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – № 301. – P. 446 – 451.
247. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters / L.W.H. Pol, P.N.L. Lens, A.J.M. Stams, G. Lettinga // *Biodegradation*. – 1998. – № 9. – P. 213 – 224.
248. Cathie K. The effect of packaging adhesives on wastepaper recycling-a review / K. Cathie // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 1994. – № 14. – P. 63 – 67.
249. Hubbe M. Measures to clean up process water / M. Hubbe // *Paper Technology*. – 2007. – № 48. – P. 23 – 30.
250. Moo-Young H.K. Pulp and paper effluent management / H.K. Moo-Young // *Water Environment Research*. – 2007. – № 79. – P. 1733 – 1741.

251. Tetteh E.K., Rathilal S. Application of organic coagulants in water and wastewater treatment / E.K. Tetteh, S. Rathilal // *Organic Polymers*. – 2019. – № 1. – P. 1–18.
252. Косогіна І.В. Коагуляційний реагент з відходів глиноземних виробництв / І.В. Косогіна, І.М. Астрелін, Н.В. Стасюк // *Праці Одеського політехнічного університету*. – 2013. – №3. – С. 281 – 285.
253. Трус І.М. Застосування алюмінієвих коагулянтів для очищення стічних вод від сульфатів при їх пом'якшенні / І.М. Трус, В.М. Грабітченко, М.Д. Гомеля // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2012. – №10 (60). – С. 13 – 17.
254. Шаблій Т.О. Розробка коагулянтів для інтенсифікації освітлення стічних вод картонно-паперових виробництв / Т.О. Шаблій // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2013. – № 1(6(61)). – P. 41 – 44.
255. Birjandi N. Treatment of wastewater effluents from paper-recycling plants by coagulation process and optimization of treatment conditions with response surface methodology / N. Birjandi, H. Younesi, N. Bahramifar // *Applied Water Science*. – 2016. – № 6. – P. 339 – 348.
256. Starch wastewater treatment technology / T. Cai, H. Lin, Z. Liu et al. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2019. – № 358. – P. 1 – 6.
257. Sahu O.P., Chaudhari P.K. Review on chemical treatment of industrial wastewater. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* / O.P. Sahu, P.K. Chaudhari // 2013. – № 12. – P. 241 – 257.
258. Gray S.R., Ritchie C.B. Effect of organic polyelectrolyte characteristics on floc strength / S.R. Gray., C.B. Ritchie // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – № 273(1-3). – P. 184 – 188.
259. Razali M.A.A. Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polydadmac induced flocculation with polyacrylamide in the hybrid system / M.A.A. Razali, Z.A. Ahmad, A. Ariffin // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – № 166. – P. 529 – 535.

260. Analysis of odors from flocculant polymers / S. Dentel, P.P. Griffin, M. Turkmen, M. Abu-Orf // Proceedings of the Water Environment Federation. – 2002. – P. 1 – 9.
261. Stickies: management and control / S.K. Chakrabarti, P. Verma, S. Tripathi, R. Varadhan // IPPTA – Indian Pulp & Paper Technical Association. – 2011. – №23. – P. 101 – 107.
262. Application of chitin/chitosan and their derivatives in the papermaking industry / Z. Song, G. Li, F. Guan, W. Liu // Polymers. – 2018. – № 10. – P. 1 – 14.
263. Teng T.T. Coagulation-flocculation method for the treatment of pulp and paper mill wastewater / T.T. Teng, S.S. Wong, L.W. Low // The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection. Elsevier, Netherlands. – 2014. – P. 239 – 259.
264. Gregory J., Barany S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures / J. Gregory, S. Barany // Advances in Colloid and Interface Science. – 2011. – № 169. – P. 1 – 12.
265. Sharma B.R. Flocculants- an ecofriendly approach / B.R. Sharma, N.C. Dhuldhoya, U.C. Merchant // Journal of Polymers and the Environment. – 2006. – № 14. – P. 195 – 202.
266. Leiknes T. The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: a review / T. Leiknes // Journal Of Environmental Sciences. – 2009. – № 21. – P. 8 – 12.
267. Stephenson R.J., Duff S.J.B. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent - I. Removal of carbon, colour and turbidity / R.J. Stephenson, S.J.B. Duff // Water Research. – 1996. – № 30. – P. 781 – 792.
268. Composition and Application of Soluble Products of Wheat Straw Catalytic Oxidative Delignification / B.N. Kuznetsov, I.G. Sudakova, N.V. Garyntseva, N.M. Ivanchenko // CHEMISTRY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. – 2011. – № 19(5). – P. 489-495.
269. Семененко Н.В., Трембус І.В. Вплив відпрацьованого щолоку на показники якості солом'яної целюлози одержаної в системі «оцтова кислота–вода–пероксид водню–етилловий спирт» / Н.В. Семененко, І.В. Трембус // Інтеграція освіти,

науки та бізнесу в сучасному середовищі: літні диспути: тези доп. II Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції, 17-18 серпня 2020 р.– Дніпро. – 2020. – 562 с., 431.

270. Recycling the liquid fraction of alkaline hydrogen peroxide in the pretreatment of corn stover / B.R.A. Alencar, A.L.S. Reis, R.D.F.R. de Souza et al. // *Bioresource technology*. – 2017. – № 241. – P. 928-935.

271. Characteristics of pollution from waste liquor of poplar pre-conditioning refiner chemical alkaline peroxide mechanical pulping / Z.Z. Yang, J. Zhang, M.Y. Zhang et al. // *BioResources*. – 2017. – № 12(1). – P. 457-468.

272. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin / J.J. Liao, N.H. Abd Latif, D. Trache et al. // *International journal of biological macromolecules*. – 2020. – № 162. – P. 985 – 1024.

273. A review for lignin valorization: Challenges and perspectives in catalytic hydrogenolysis / K. Ye, Y. Liu, S. Wu, J. Zhuang // *Industrial Crops and Products*. – 2021. – № 172. – P. 114008.

274. Elliott A., Mahmood T. Survey benchmarks generation, management of solid residues / A. Elliott, T. Mahmood // *Pulp and Paper*. – 2005. – № 79(12). – P. 49–55.

275. Zambare V.P., Christopher L.P. Integrated biorefinery approach to utilization of pulp and paper mill sludge for value-added products / V.P. Zambare, L.P. Christopher // *Journal of Cleaner Production* – 2020. – №274. – P. 122791.

276. Mahmood T., Elliott A. A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry / T. Mahmood, A. Elliott // *Water Research*. – 2006. – № 40(11). – P. 2093–2112.

277. Hovey G. Drying characteristics of biosludge from pulp and paper mills / G. Hovey, D.G. Allen, H. Tran // *TAPPI Journal*. – 2017. – № 16(08). – P. 465–473.

278. Conversion of paper sludge to ethanol in a semicontinuous solids-fed reactor / Z. Fan, C. South, K. Lyford et al. // *Bioprocess and Biosystems Engineering*. – 2003. – № 26(2). – P. 93–101.

279. Conversion of industrial paper sludge to ethanol: fractionation of sludge and its impact / H. Chen, Q. Han, K. Daniel et al. // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2014. – № 174(6). – P. 2096–2113.
280. The effect of papermaking sludge as an additive to biomass pellets on the final quality of the fuel / M. Matúš, P. Križan, L'. Šooš, J. Beniak // *Fuel*. – 2018. – № 219. – P. 196–204.
281. Investigation of pellet properties produced from a mix of straw and paper sludge / R. Nosek, S. Werle, A. Borsukiewicz et al. // *Applied Sciences*. – 2020. – № 10(16). – P. 5450.
282. Conversion of paper mill residuals to fermentable sugars / M. Alkasrawi, Z. Al-Hamamre, M. Al-Shannag et al. // *BioResources*. – 2016. – № 11(1). – P. 2287–2296.
283. Feasible process development and techno-economic evaluation of paper sludge to bioethanol conversion: South African paper mills scenario / C.L. Robus, L.D. Gottumukkala, E. Van Rensburg, J.F. Görgens // *Renewable Energy*. – 2016. – № 92. – P. 333–345.
284. Bioconversion of paper sludge to biofuel by simultaneous saccharification and fermentation using a cellulase of paper sludge origin and thermotolerant *Saccharomyces cerevisiae*TJ14 / J. Prasetyo, K. Naruse, T. Kato et al. // *Biotechnology for Biofuels*. – 2011. – № 4(1). – P. 1–13.
285. Bioconversion of kraft paper mill sludges to ethanol by SSF and SSCF / L. Kang, W. Wang, , Y.Y. Lee // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2010. – № 161(1). – P. 53–66.
286. Mesophilic batch anaerobic co-digestion of pulp and paper sludge and monosodium glutamate waste liquor for methane production in a bench-scale digester / Y. Lin, D. Wang, Q. Li, M. Xiao // *Bioresource Technology*. – 2011. – № 102(4). – P. 3673–3678.
287. Biogas production in the anaerobic digestion of paper sludge / C. Priadi, D. Wulandari, I. Rahmatika, S.S. Moersidik // *APCBEE Procedia*. – 2014. – № 9. – P. 65–69.
288. Mendes C.V. Valorization of residual streams from pulp and paper mills: pretreatment and bioconversion of primary sludge to bioethanol / C.V. Mendes, J.M. Rocha,

M.G.V. Carvalho // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – № 53(50). – P. 19398–19404.

289. Co-solvent pretreatment reduces costly enzyme requirements for high sugar and ethanol yields from lignocellulosic biomass / T.Y. Nguyen, C.M. Cai, R. Kumar, C.E. Wyman // *ChemSusChem*. – 2015. – № 8(10). – P. 1716–1725.

290. Technoeconomic analysis of biofuels: a wiki-based platform for lignocellulosic biorefineries / D. Klein-Marcuschamer, P. Oleskowicz-Popiel, B.A. Simmons, H.W. Blanch // *Biomass and Bioenergy*. – 2010. – № 34(12). – P. 1914–1921.

291. Development of a low-cost cellulase production process using *Trichoderma reesei* for Brazilian biorefineries / S. Ellilä, L. Fonseca, C. Uchima et al. // *Biotechnology for Biofuels*. – 2017. – № 10(1). – P. 1–17.

292. Improving enzymatic hydrolysis efficiency of corncob residue through sodium sulfite pretreatment / H. Chen, L. Jiang, Y. Cheng et al. // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2019. – № 103(18). – P. 7795–7804.

293. Enhancement of the enzymatic hydrolysis of fines from recycled paper mill waste rejects / B.C. Min, B.V. Bhayani, V.S. Jampana, B.V. Ramarao // *Bioresources and Bioprocessing*. – 2015. – № 2(1). – P. 1–10.

294. Additives enhancing enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass / J. Rocha-Martín, C. Martínez-Bernal, Y. Pérez-Cobas et al. // *Bioresource technology*. – 2017. – № 244. – P. 48–56.

295. Pribowo A. The adsorption and enzyme activity profiles of specific *Trichoderma reesei* cellulase/xylanase components when hydrolyzing steam pretreated corn stover / A. Pribowo, V. Arantes, J.N. Saddler // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2012. – № 50(3). – P. 195–203.

296. Cellulase recycling in biorefineries – is it possible? / D. Gomes, A.C. Rodrigues, L. Domingues, M. Gama // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2015. – № 99(10). – P. 4131–4143.

297. Bioconversion of paper mill sludge to bioethanol in the presence of accelerants or hydrogen peroxide pretreatment / R.N. Gurram, M. Al-Shannag, N.J. Lecher et al. // *Bioresource Technology*. – 2015. – № 192. – P. 529–539.

298. Zambare V.P., Christopher L.P. Integrated biorefinery approach to utilization of pulp and paper mill sludge for value-added products / V.P. Zambare, L.P. Christopher // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – № 274. – P. 122791.
299. Qi Y. Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties – A review / Y. Qi, K.B. Thapa, A.F.A. Hoadley // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – № 171. – P. 373–384.
300. Dewatering in biological wastewater treatment: A review / M.L. Christensen, K. Keiding, P.H. Nielsen, M.K. Jørgensen // *Water Research*. – 2015. – №82. – P. 14 -24.
301. Compression dewatering of municipal activated sludge: effects of salt and pH / M. Raynaud, J. Vaxelaire, J. Olivier et al. // *Water research*. – 2012. – № 46(14). – P. 4448–4456.
302. The influence of multivalent cations on the flocculation of activated sludge with different sludge retention times / H. Li, Y. Wen, A. Cao et al. // *Water Research*. – 2014. – № 55. – P. 225–232.
303. Interparticle interactions affecting the stability of sludge flocs / B.Q. Liao, D.G. Allen, G.G. Leppard et al. // *Journal of colloid and interface science*. – 2002. – № 249(2). – P. 372–380.
304. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering / E. Neyens, J. Baeyens, R. Dewil // *Journal of Hazardous Materials*. – 2004). – № 106(2-3). – P. 83–92.
305. Sheng G.P. Stability of sludge flocs under shear conditions: roles of extracellular polymeric substances (EPS) / G.P. Sheng, H.Q. Yu, X.Y. Li // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2006. – № 93(6). – P. 1095–1102.
306. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability / B.Q. Liao, D.G. Allen, I.G. Droppo // *Water research*. – 2001. – № 35(2) – P. 339–350.
307. Dewatering of pulp and paper mill biosludge and primary sludge / T. Meyer, P. Amin, D.G. Allen, H. Tran // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – № 6. – P. 6317–6321.
308. Characterization and feasibility assessment of recycled paper mill sludges for land application in relation to the environment / R. Abdullah, C.F. Ishak, W.R. Kadir, R.A.

Bakar // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2015. – № 12(8). – P. 9314–9329.

309. Dimensional instability of cement-bonded particleboard: The effect of surface coating / M.Z. Fan, P.W. Bonfield, J.M. Dinwoodie et al. // Cement and Concrete Research. – 2004. – № 34(7). – P. 1189–1197.

310. Cement bonded composites—a mechanical review / S. Frybort, R. Mauritz, A. Teischinger, U. Müller // BioResources. – 2008. – № 3(2). – P. 602–626.

311. Effect of saccharides on the hydration of ordinary Portland cement / K. Kochova, K. Schollbach, F. Gauvin, H.J.H. Brouwers // Construction and Building Materials. – 2017. – № 150. – P. 268–75.

312. Rashad A.M. Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition—a comprehensive overview / A.M. Rashad // Construction and Building Materials. – 2013. – № 41. – P. 303–318.

313. Influence of calcination and cooling conditions on pozzolanic reactivity of paper mill sludge / H.S. Jang, Y.T. Lim, J.H. Kang et al. // Construction and Building Materials. – 2018. – № 166. – P. 257–70.

314. Frias M. Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review / M. Frias, O. Rodriguez, M.I.S Rojas // Construction and Building Materials. – 2015. – № 74. – P. 37–48.

315. Influence of calcination and cooling conditions on pozzolanic reactivity of paper mill sludge / H.S. Jang, Y.T. Lim, J.H. Kang et al. // Construction and Building Materials. – 2018. – № 166. – P. 257–70.

316. Katheresan V. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review / V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau // Journal of environmental chemical engineering. – 2018. – № 6(4). – P. 4676-4697.

317. Rapid decolorization of anthraquinone and triphenylmethane dye using chloroperoxidase: Catalytic mechanism, analysis of products and degradation route / L. Liu, J. Zhang, Y. Tan et al. // Chemical Engineering Journal. – 2014. – № 244. – P. 9-18.

318. Koçyigit H., Uğurlu A. Biological decolorization of reactive azo dye by anaerobic/aerobic-sequencing batch reactor system / H. Koçyigit, A. Uğurlu // *Global NEST Journal*. – 2015. – № 17(1). – P. 210–219.

319. Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design / M.R. Sohrabi, A. Khavaran, S. Shariati, S. Shariati // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – № 10. – P. S3523-S3531.

320. Subramaniam R., Ponnusamy S.K. Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: optimization by response surface methodology / R. Subramaniam, S.K. Ponnusamy // *Water Resources and Industry*. – 2015. – № 11. – P. 64-70.

321. Kariyajjanavar P. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method / P. Kariyajjanavar, N. Jogttappa, Y.A. Nayaka // *Journal of hazardous materials*. – 2011. – № 190(1-3). – P. 952-961.

322. Hassan M.M., Carr C.M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents / M.M. Hassan, C.M. Carr // *Chemosphere*. – 2018. – № 209. – P. 201-219.

323. Gadekar M.R., Ahammed M.M. Coagulation/flocculation process for dye removal using water treatment residuals: modelling through artificial neural networks / M.R. Gadekar, M.M. Ahammed // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – № 57(55). – P. 26392-26400.

324. Nguyen T.A. Effective removal of sulfur dyes from water by biosorption and subsequent immobilized laccase degradation on crosslinked chitosan beads / T.A. Nguyen, C.C. Fu, R.S. Juang // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – № 304. – P. 313-324.

325. Subramaniam R., Ponnusamy, S.K. Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: optimization by response surface methodology / R. Subramaniam, S.K. Ponnusamy // *Water Resources and Industry*. – 2015. – № 11. – P. 64-70.

326. Kasiri M.B. Decolorization of organic dye solution by ozonation; Optimization with response surface methodology / M.B. Kasiri, N. Modirshahla, H. Mansouri // *International Journal of Industrial Chemistry*. – 2013. – № 4(1). – P. 1-10.

327. Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation using visible light / M.A.N. Khan, M. Siddique, F. Wahid, R. Khan // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2015. – № 26. – P. 370-377.

328. Biomimetic dynamic membrane for aquatic dye removal / W. Chen, J. Mo, X. Du, et al. // *Water research*. – 2019. – № 151. – P. 243-251.

329. Allen S.J., Koumanova B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption / S.J. Allen, B. Koumanova // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2005. – № 40(3). – P. 175-192.

330. Sheibani A. Removal of Fe (III) ions from aqueous solution by hazelnut hull as an adsorbent / A. Sheibani, M.R. Shishehbor, H. Alaei // *International Journal of Industrial Chemistry*. – 2012. – № 3(1). – P. 1-4.

331. Surovka D., Pertile E. Sorption of Iron, Manganese, and Copper from Aqueous Solution Using Orange Peel: Optimization, Isothermic, Kinetic, and Thermodynamic Studies / D. Surovka, E. Pertile // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2017. – № 26. – P. 795-800.

332. Saeed A. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption / A. Saeed, M. Sharif, M. Iqbal // *Journal of hazardous materials*. – 2010. – № 179(1-3). – P. 564-572.

333. Characteristic and mechanism of Cr (VI) biosorption by buckwheat hull from aqueous solutions / L. Kebin, W. Qinqin, D. Yan et al. // *Acta Chimica Sinica*. – 2012. – № 70(7). – P. 929-937.

334. Suteu D. Agriculture wastes used as sorbents for dyes removal from aqueous environments / D. Suteu, C. Zaharia, M. Badeanu // *Lucrari Stiintifice*. – 2010. – № 8. – P. 140-145.

335. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review / M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad // *Journal of hazardous materials*. – 2010. – № 177(1-3). – P. 70-80.

336. Sorption and cosorption of lead (II) and methylene blue on chemically modified biomass / Z. Ding, X. Hu, A.R. Zimmerman, B. Gao // *Bioresource technology*. – 2014. – № 167. – P. 569-573.

337. Макулатура паперова й картонна. Технічні умови : ДСТУ 3500:2019. – [Чинний від 2020–07–01]. – Київ : Держспоживстандарт України, 2019. – IV, 11 с. – (Національний стандарт України).

338. Лабораторний практикум з дисципліни «Технологія паперу та картону» [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології переробки деревини та рослинної сировини»/КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: Укл. Мовчанюк О.М., Плосконос В.Г. Електронні текстові данні (1 файл: 2,27 Мбайт). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 90 с.

339. Шаблій Т.О. Синтез коагулянтів для інтенсифікації процесів освітлення води / Т.О. Шаблій // Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2012. – №5(6 (59)). – С. 23-28.

340. Барбаш В.А. Методичні вказівки до лабораторних робіт з хімії рослинної сировини / В.А. Барбаш, Л.П. Антоненко, І.М. Дейкун // К: КФТП. – 2003. – 71 с

341. Гомеля М.Д., Мовчанюк О.М. Фільтрувальний матеріал для баромембранного очищення води / М.Д. Гомеля, О.М. Мовчанюк // Вісник Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. – №1. – С. 45-52.

342. Шаблій Т.О., Гомеля М.Д. Розробка катіонних флокулянтів для інтенсифікації процесів освітлення води / Т.О Шаблій., М.Д. Гомеля // Восточно-європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 4(6 (58)). – С. 48-52.

343. Очистка та рекуперація промислових викидів целюлозно-паперових виробництв: Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студ. спеціалізації – Хімічна технологія переробки деревини та рослинної сировини / Уклад.: Л.П. Антоненко, І.М. Дейкун, Р.І. Черьопкіна. - К.: ІВЦ Політехніка. – 2006. – 68 с.

344. Методичні вказівки до лабораторних робіт з хімії рослинної сировини і целюлози / В.А. Барбаш, Л.П. Антоненко, І.М. Дейкун. – К.:НТУУ «КПІ». – 2003. – 71 с.

345. T 257 cm-02 – Sampling and preparing wood for analysis. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). – 2002.

346. T 207 cm-99 – Technical Association of the Pulp and Paper Industry, (TAPPI). Water solubility of wood and pulp. – 1999.
347. T 204 cm-97 – Solvent extractives of wood and pulp. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). – 1997.
348. T 212 om-02 – One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, (TAPPI).– 2002.
349. LAP-010 – Standard method for the determination of extractives in biomass. Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure. Golden, CO, USA. – 1994.
350. T 222 om-02 – Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, (TAPPI). – 2002.
351. LAP-003 – Determination of acid-insoluble lignin in biomass. Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure., Golden, CO, USA. – 1995.
352. LAP-004 – Determination of acid-soluble lignin in biomass. Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure., Golden, CO, USA. – 1996.
353. LAP-002 – Determination of carbohydrates in biomass by high performance liquid chromatography. Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure., Golden, CO, USA. – 1996.
354. Kurschner K., Hoffer A. A new quantitative cellulose determination / K. Kurschner, A. Hoffer // Chemie in Unserer Zeit. – 1931. – №55. – P. 1811.
355. LAP-014 – Dilute acid hydrolysis procedure for determination of total sugars in the liquid fraction of the process samples. Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure. Golden, CO, USA. – 1996.
356. T 211 om-02 – Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, (TAPPI). – 2002.
357. LAP-005 – Standard method for ash in biomass. Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure. Golden, CO, USA. – 1994.
358. Хімічне перероблення недеревної сировини. Вибрані розділи. Лабораторний практикум. Ч. 1 [Електронний ресурс] : навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра за освітньою програмою «Хімічні технології переробки

деревини та рослинної сировини» спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: Р. І. Черьопкіна, І. В. Трембус, В. А. Барбаш. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,62 МБ). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 61 с.

359. Барбаш В.А. Інноваційні технології рослинного ресурсозбереження: Навчальний посібник. – Київ: Каравела, 2016. – 288 с.

360. T 220 sp-16 – Physical testing of pulp handsheets. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, (TAPPI). – 2001.

361. ISO 2759 – Картон. Метод визначення опору продавлюванню.

362. ISO 9895 – Папір і картон. Визначення опору стисканню.

363. ДСТУ ГОСТ ISO 287:2018 – Папір та картон. Визначення вологості продукції в партії.

364. ДСТУ ISO 535:2019 – Папір та картон. Визначення водопоглинання.

365. T 494 om-01 – Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus). Technical Association of the Pulp and Paper Industry, (TAPPI). – 2006.

366. T 452 om-08 – Brightness of pulp, paper and paperboard (directional reflectance at 457 Nm). Technical Association of the Pulp and Paper Industry, (TAPPI). – 2008.

367. Composition and structure of an antioxidant acetic acid lignin isolated from shoot shell of bamboo (*Dendrocalamus Latiforus*) / W. Gong, Z. Xiang, F. Ye, G. Zhao // Industrial Crops and Products. – 2016. – № 91. – P. 340 – 349.

368. Granata A., Argyropoulos D.S. 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a Reagent for the Accurate Determination of the Uncondensed and Condensed Phenolic Moieties in Lignins / A. Granata, D.S. Argyropoulos // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1995. – № 43(6). – P. 1538 – 1544.

369. Wójcik M., Stachowicz F. Influence of physical, chemical and dual sewage sludge conditioning methods on the dewatering efficiency / M. Wójcik, F. Stachowicz // Powder technology. – 2019. – № 344. – P. 96-102.

370. Утилізація осадів в виробництві картону. Відстоювання та фільтрування осадів, що містять волокно / М.Д. Гомеля, Т.В. Костюк, А.В. Овсяник та ін. // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2002. – №2. – С. 107 – 112.

371. Крисенко Т.В. Розробка реагентів для комплексних технологій очищення води та утилізації відходів. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. Київ. – 2004. – 181с.

372. Методичні вказівки по виконанню лабораторного практикуму з дисципліни «Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» для студентів спеціальності «Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» / В.А. Свідерський, В.Я. Круглицька, Л.І. Куш та ін. – Київ, КПІ. – 1997. – 75с.

373. Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічної технології: метод. вказівки до виконання лабораторних робіт для студ. напряму підготовки 6.051301 «Хімічна технологія» [Електронний ресурс] / [уклад. Бойко Т. В., Фоглер О.М., Абрамова А.О.]. – К: 2014. – 162 с.

374. Waste management from pulp and paper production in the European Union / M.C. Monte, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro // Waste management. – 2009. – № 29(1). – P. 293–308.

375. Coaggregation of mineral filler particles and starch granules as a basis for improving filler-fiber interaction in paper production / T. Li, J. Fan, W. Chen et al. // Carbohydrate polymers. – 2016. – № 149. – P. 20 – 27.

376. Le Corre D. Starch nanoparticles: a review / D. Le Corre, J. Bras, A. Dufresne // Biomacromolecules. – 2010. – № 11(5). – P. 1139–1153.

377. Bencheva S. Influence of flocculants on the precipitation of paper production white waters / S. Bencheva, D. Todorova, K. Todorova // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2008. – № 43(2). – P. 223–226.

378. Очищення від сульфатів вод з підвищеною мінералізацією і жорсткістю / В.В. Рисухін, Т.О. Шаблій, В.С. Камаєв, М.Д. Гомеля // Екологічна безпека. – 2011. – № 2. – С. 70-75.

379. Примаков С.П., Барбаш В.А. Технологія паперу і картону [Текст]: Навчальний посібник для вузів.– К.: ЄКМО, 2002. – 396 с.
380. Черьопкіна Р.І., Денисенко А.М. Хімічне перероблення обгорток качанів кукурудзи на волокнисті напівфабрикати / Р.І. Черьопкіна, А.М. Денисенко // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2021. – №1. – С. 63–73.
381. Барбаш В.А. Одержання й використання волокнистих напівфабрикатів із сорго багаторічного / В.А. Барбаш, І.М. Дейкун, Н.А. Когутенко // Вісник Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2012. – № 1. – С. 83-87.
382. Черьопкіна Р.І. Напівфабрикати із недеревної сировини для виготовлення паперу / Р.І. Черьопкіна, І.В. Трембус, І.М. Дейкун // Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design. Technical Science Series. – 2020. – № 148(4). –С. 140–148.
383. Трембус І., Семененко Н. Одержання целюлози із пшеничної соломи у двоступеневій системі оцтова кислота–пероксид водню–вода–етиловий спирт / І. Трембус, Н. Семененко // Технічні науки та технології. – 2020. – № 4 (22). – С. 210 – 221.
384. Sridach W. The environmentally benign pulping process of non-wood fibers / W. Sridach // Suranaree Journal of Science & Technology. – 2010. – № 17(2).
385. Formic acid based organosolv pulping of bamboo (*Phyllostachys acuta*): Comparative characterization of the dissolved lignins with milled wood lignin / M.F. Li, S.N. Sun, F. Xu, R.C. Sun // Chemical Engineering Journal. – 2012. – №. 179. – P. 80 – 89.
386. Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study / H.M. Hernández-Hernández, J.J. Chanona-Pérez, A.Vega et al. // Industrial Crops and Products. – 2016. – №. 86. – P. 163 – 172.
387. Pereira H. Wood chemistry in relation to quality / H. Pereira, J. Graça, J.C. Rodrigues // Wood quality and its biological basis. – 2003. – № 3. – P. 53-83.
388. Montgomery, D. C. Design and analysis of experiments. 9th Edition [Text] / D. C. Montgomery // New York: JohnWiley & Sons. – 2017. – 630 p.

389. Sampson W.W. Materials properties of paper as influenced by its fibrous architecture / W.W. Sampson // *International materials reviews*. – 2009. – № 54(3). – P. 134-156.
390. Correlation between PSD and adsorption of anionic dyes with different molecular weights on activated carbon / J.E. Aguiar, J.C.A. de Oliveira, P.F.G. Silvino et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – № 296. – P. 125–131.
391. Biodegradation of methylene blue from aqueous solution by bacteria isolated from contaminated soil / H. Eslami, S. Sedighi Khavidak, F. Salehi et al. // *Journal of Advances in Environmental Health Research*. – 2017. – № 5(1). – P. 10–15.
392. Photocatalytic degradation of organic dyes using composite nanofibers under UV irradiation / A. Salama, A. Mohamed, N.M. Aboamera et al. // *Applied Nanoscience*. – 2018. – № 8(1). – P. 155–161.
393. Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters / C. Minero, P. Pellizzari, V. Maurino et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – № 77(3-4). – P. 308–316.
394. Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs) / A. Salima, K.S. Ounissa, M. Lynda, B. Mohamed // *Procedia engineering*. – 2012. – № 33. – P. 38–46.
395. Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes / M.S. Mahmoud, J.Y. Farah, T.E. Farrag // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2013. – № 22(1). – P. 211–216.
396. Removal of cesium through adsorption from aqueous solutions: a systematic review / M. Abtahi, Y. Fakhri, M. Sarafraz et al. // *Journal of Advances in Environmental Health Research*. – 2018. – № 6(2). – P. 96–106.
397. Kartel M., Galysh V. New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption / M. Kartel, V. Galysh // *Chemistry Journal of Moldova*. – 2017. – №. 12(1). – P. 37–44.

398. Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent / L. Liu, Z.L. Gao, X.P. Su et al. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2015. – № 3. – P. 432-442.
399. Adsorption of metal ions onto the chemically modified agricultural waste/ P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, R.V. Abhinaya et al. // *Clean–Soil, Air, Water*. – 2012. – № 40(2). – P. 188-197.
400. Bodirlau R., Teaca C.A. Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides. *Romanian Journal of Physics*. – 2009. – № 54(1-2). – P. 93-104.
401. Novel method for the preparation of lignin-rich nanoparticles from lignocellulosic fibers / A. Rangan, M.V. Manchiganti, R.M. Thilaidankan et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2017. – № 103. – P. 152-160.
402. Autohydrolysis and organosolv process for recovery of hemicelluloses, phenolic compounds and lignin from grape stalks / D.A.N.I.L.A. Amendola, D.M. De Faveri, I. Egües et al. // *Bioresource Technology*. – 2012. – № 107. – P. 267–274.
403. Cellulose and hemicellulose recovery from oil palm empty fruit bunch (EFB) fibers and production of sugars from the fibers / S. Palamae, P. Dechatiwongse, W. Choorit et al. // *Carbohydrate polymers*. – 2017. – № 155. – P. 491–497.
404. Lignin from Eucalyptus spp. kraft black liquor as biofuel / A. Dieste, L. Clavijo, A.I. Torres et al. // *Energy & Fuels*. – 2016. – № 30(12). – P. 104941–0498.
405. Design of a combined ionosolv-organosolv biomass fractionation process for biofuel production and high value-added lignin valorisation / M. Chen, F. Malaret, A.E. Firth et al. // *Green Chemistry*. – 2020. – № 22(15). – P. 5161–5178.
406. Characterization of lignin derived from water-only flowthrough pretreatment of Miscanthus / D.D. Laskar, J. Zeng, L. Yan et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2013. – № 50. – P. 391–399.
407. Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids / J. Ralph, K. Lundquist, G. Brunow et al. // *Phytochemistry Reviews*. – 2004. – № 3(1). – P. 29–60.

408. Fractionation, characterization, and economic evaluation of alkali lignin from saw industry waste / M. Nivedha, M. Manisha, M. Gopinath et al. // *Bioresource Technology*. – 2021. – № 335. – P. 125260.
409. Structural characterization of sugarcane lignins extracted from different protic ionic liquid pretreatments / T.C. Pin, V.M. Nascimento, A.C. Costa // *Renew Energy*. – 2020. – № 161. – P. 579–592.
410. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact / D. Bajwa, G. Pourhashem, A. Ullah, S. Bajwa // *Industrial Crops and Products*. – 2019. – № 139. – P. 111526.
411. Buranov A.U., Mazza G. Lignin in straw of herbaceous crops/ A.U. Buranov, G. Mazza // *Industrial Crops and Products*. – 2008. – № 28(3). – P. 237–259.
412. Some physical properties of Acetosolv lignins from bagasse / N. Shukry, S.M. Fadel, F.A. Agblevor, S.F. El-Kalyoubi // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – № 109. – P. 434–444.
413. Unmasking the structural features and property of lignin from bamboo / J.L. Wen, B.L. Xue, F.Xu et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2013. – № 42. – P. 332 – 343.
414. Composition and structure of an antioxidant acetic acid lignin isolated from shoot shell of bamboo (*Dendrocalamus Latiforus*) / W. Gong, Z. Xiang, F. Ye, G. Zhao // *Industrial Crops and Products*. – 2016. – № 91. – P. 340–349.
415. Biopolymers-based nanocomposites: Membranes from propionated lignin and cellulose for water purification / L. Manjarrez Nevárez, L. Ballinas Casarrubias, O.S. Canto et al. // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – № 86(2). – P. 732–741.
416. Fast fractionation of technical lignins by organic cosolvents / Y.Y. Wang, M. Li, C.E. Wyman et al. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – № 6(5). – P. 6064 – 6072.
417. Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification / O. Gordobil, R. Moriana, L. Zhang et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2016. – № 83. – P. 155–165.

418. Pu Y. Application of quantitative ^{31}P NMR in biomass lignin and biofuel precursors characterization / Y. Pu, S. Cao, A.J. Ragauskas // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – №4(9). – P. 3154–3166.
419. Carrott P., Carrott M.R. Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review / P. Carrott, M.R. Carrott // *Bioresource Technology*. – 2007. – № 98. – P. 2301–2312.
420. On the structure of softwood kraft lignin / C. Crestini, H. Lange, M. Sette, D.S. Argyropoulos // *Green Chemistry*. – 2017. – № 19. – P. 4104–4121.
421. Vishtal A.G., Kraslawski A. Challenges in industrial applications of technical lignins / A.G. Vishtal, A. Kraslawski // *BioResources*. – 2011. – № 6. – P. 3547–3568.
422. Wawrzkievicz M. Enhanced removal of hazardous dye form aqueous solutions and real textile wastewater using bifunctional chitin/lignin biosorbent / M. Wawrzkievicz, P. Bartczak, T. Jesionowski // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2017. – № 99. – P. 754–764.
423. Pareek N. Adsorption of proteins involved in hydrolysis of lignocellulose on lignins and hemicelluloses / N. Pareek, T. Gillgren, L.J. Jönsson // *Bioresource Technology*. – 2013. – №148. – P. 70–77.
424. Effects of pH and ionic strength on methylene blue removal from synthetic aqueous solutions by sorption onto orange peel and desorption study / M. Boumediene, H. Benaïssa, S. Molina, A. Merlin // *Journal of Materials and Environmental Science*. – 2018. – № 9(6). – P. 1700–1711.
425. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption / M.A. Islam, M.J. Ahmed, W.A. Khanday et al. // *Journal of Environmental Management*. – 2017. – № 203. – P. 237 – 244.
426. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials / S. Manna, D. Roy, P. Saha et al. // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2017. – № 107. – P. 346 – 356.
427. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption / M.A. Islam,

M.J. Ahmed, W.A. Khanday et al. // *Journal of Environmental Management*. – 2017. – № 203. – P. 237 – 244.

428. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials / S. Manna, D. Roy, P. Saha et al. // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2017. – № 107. – P. 346 – 356.

429. Suhas P.J.M. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review / P.J.M. Suhas, M.M.L. Carrott, R. Carrott // *Bioresource Technology*. – 2007. – № 98. – P. 2301–2312.

430. Rodriguez Correa C. Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon / C. Rodriguez Correa, T. Otto, A. Kruse // *Biomass and Bioenergy*. – 2017. – № 97. – P. 53–64.

431. Chatterjee S., Saito T. Lignin-derived advanced carbon materials / S. Chatterjee, T. Saito // *ChemSusChem*. – 2015. – № 8. – P. 3941–3958.

432. Abioye A.M., Ani, F.N. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review / A.M. Abioye, F.N. Ani // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – № 52. – P. 1282–1293.

433. Supercapacitors from activated carbon derived from banana fibers / V. Subramanian, C. Luo, A.M. Stephan et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – № 111. – P. 7527–7531.

434. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times / D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos // *Bioresource Technology*. – 2008. – №99. – P. 6809–6816.

435. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization / D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji // *Chemical Engineering Journal*. – 2008. – № 140. – P. 32–42.

436. Liu W-J. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions / W-J. Liu, H. Jiang, H-Q. Yu // *Green Chemistry*. – 2015. – №17. – P. 4888–4907.

437. Chu S. The pyrolysis chemistry of a β -O-4 type oligomeric lignin model compound / S. Chu, A.V. Subrahmanyam, G.W. Huber // *Green Chemistry*. – 2013. – № 15. – P. 125–136.
438. Lignin based activated carbon using H_3PO_4 activation / Z. Yang, R.H. Gleisner, D. Mann et al. // *Polymers*. – 2020. – № 12(12). – P. 2829.
439. Hameed B.H. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies / B.H. Hameed, A.M. Din, A.L. Ahmad // *Journal of hazardous materials*. – 2007. – № 141(3). – P. 819-825.
440. Yang J., Qiu K. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal / J. Yang, K. Qiu // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – № 165(1). – P. 209-217.
441. Liu X.J. Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue / X.J. Liu, M.F. Li, S.K. Singh, // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2021. – № 12. – P. 1434-1445.
442. Methylene blue adsorption onto swede rape straw (*Brassica napus* L.) modified by tartaric acid: Equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms / Y. Feng, H. Zhou, G. Liu et al. // *Bioresource technology*. – 2012. – № 125. – P. 138-144.
443. Lignin-derived sulfonated porous carbon from cornstalk for efficient and selective removal of cationic dyes / S. Zhu, J. Xu, Y. Kuang et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2021. – № 159. – P. 113071.
444. Adsorption capacity of activated carbon prepared by chemical activation of lignin for the removal of methylene blue dye / M.A. Bedmohata, A.R. Chaudhari, S.P. Singh, M.D. Choudhary // *International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS)*. – 2015. – № 2(8). – P. 1-13.
445. Preparation and characterization of activated carbon produced from rice straw by $(NH_4)_2HPO_4$ activation / P. Gao, Z.H. Liu, G. Xue et al. // *Bioresource technology*. – 2011. – № 102(3). – P. 3645-3648.
446. Conversion of industrial paper sludge to ethanol: fractionation of sludge and its impact / H. Chen, Q. Han, K. Daniel et al. // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2014. – № 174(6). – P. 2096–2113.

447. PreBranco R.H. Second generation bioethanol production: on the use of pulp and paper industry wastes as feedstock / R.H. PreBranco, L.S. Serafim, A.M. Xavier // *Fermentation*. – 2018. – № 5(1). – P. 4.
448. Wastes from pulp and paper mills-a review of generation and recycling alternatives / L. Simão, D. Hotza, F.Raupp-Pereira // *Cerâmica*. – 2018. – № 64. – P. 443–453.
449. Вплив азотвмісних сполук на процес помелу та фізико-механічні властивості цементу / Г.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. – 2014. – № 5/10 (71). – С. 26-29.
450. Fleysher A. Use of the admixture consisting of products of processed polymer fraction of municipal solid waste as a cement hardening accelerator / A. Fleysher, V. Tokarchuk, V. Sviderskiy // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2015. – № 4(6). – P. 23-29.
451. Frias M. Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review / M. Frias, O. Rodriguez, M.I. Rojas, // *Construction and Building Materials*. – 2015. – №74. – P. 37–48.
452. The impact of primary sludge from paper industry on the properties of hardened cement paste and mortar / J. Malaiskiene, O. Kizinievic, V. Kizinievic, R. Boris // *Construction and Building Materials*. – 2018. – № 172. – P. 553–561.
453. Cement type composite panels manufactured using paper mill sludge as filler / A.D. Cavdar, H. Yel, S. Boran, E. Pesman, // *Construction and Building Materials*. – 2017. – № 142. – P. 410–416.
454. Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash / H.S. Wong, R. Barakat, A. Alhahali et al. // *Cement and Concrete Research*. – 2015. – № 70. – P. 9–20.
455. Moisture damage resistance of hot-mix asphalt made with paper industry wastes as filler / A.R. Pasandin, I. Perez, A. Ramirez, M.M. Cano // *Journal of Cleaner Production*. – 2016. – № 112. – P. 853–862.

456. Cement type composite panels manufactured using paper mill sludge as filler / A.D. Cavdar, H. Yel, S. Boran, E. Pesman // *Construction and Building Materials*. –2017. – № 142. – P. 410–6.
457. The effect of dried paper-mill sludge on cement hydration / J. Malaiškienė, V. Banevičienė, R. Boris, V. Antonovič // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – № 138(6). – P. 4107–4118.
458. One-step peracetic acid pretreatment of hardwood and softwood biomass for platform chemicals production / C. Kundu, S.P. Samudrala, M.A. Kibria, S. Bhattacharya // *Scientific reports*. – 2021. – № 11(1). – P. 1-11.
459. Vila C. Recovery of lignin and furfural from acetic acid–water–HCl pulping liquors / C. Vila, V. Santos, J.C. Parajó // *Bioresource technology*. – 2003. – № 90(3). – P. 339-344.
460. Buyukkamaci N., Koken E. Economic evaluation of alternative wastewater treatment plant options for pulp and paper industry / N. Buyukkamaci, E. Koken // *Science of the total environment*. – 2010. – № 408(24). – P. 6070-6078.
461. Семененко Н.В. Окисно-органосольвентні технології перероблення стебел пшеничної соломи : дис. Для здобуття д-а філософії : 161 – хімічні технології та інженерія / Семененко Ніна Валеріївна. – Київ, 2020. – 180 с.
462. Rahman S.H.A. Production of xylose from oil palm empty fruit bunch fiber using sulfuric acid / S.H.A. Rahman, J.P. Choudhury, A.L. Ahmad // *Biochemical Engineering Journal*. – 2006. – № 30(1). – P. 97-103.
463. Rafiqul I.S.M. Production of xylose from Meranti wood sawdust by dilute acid hydrolysis / I.S.M. Rafiqul, A.M.M. Sakinah, M.R. Karim // *Applied biochemistry and biotechnology*. – 2014. – № 174(2). – P. 542-555.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А Результати досліджень

Таблиця А1 – Вплив тривалості надоцтової делігніфікації на білість волокнистих напівфабрикатів та на показники відпрацьованих розчинів (концентрація пероцтової кислоти 10,7 %, витрата каталізатора 1 % від маси а.с.с., температура варіння 95 °С)

| № | Тривалість варіння, год | Каталізатор | Білість волокнистого напівфабрикату, % | Характеристика відпрацьованого варильного розчину | |
|----|-------------------------|-------------|--|---|-----------------------------|
| | | | | Вміст сухих речовин, кг/м ³ | Зольність сухого залишку, % |
| 1 | 0,5 | – | 75,0 | 31,5 | 10,7 |
| 2 | 1,0 | – | 77,2 | 33,2 | 10,6 |
| 3 | 1,5 | – | 78,3 | 36,4 | 10,4 |
| 4 | 2,0 | – | 81,6 | 43,9 | 8,7 |
| 5 | 2,5 | – | 82,3 | 43,7 | 8,7 |
| 6 | 3,0 | – | 83,1 | 43,4 | 8,6 |
| 7 | 0,5 | Na_2WO_4 | 75,3 | 33,6 | 10,6 |
| 8 | 1,0 | Na_2WO_4 | 76,2 | 35,8 | 9,8 |
| 9 | 1,5 | Na_2WO_4 | 77,7 | 38,2 | 9,5 |
| 10 | 2,0 | Na_2WO_4 | 80,6 | 45,6 | 8,6 |
| 11 | 2,5 | Na_2WO_4 | 81,9 | 48,4 | 6,9 |
| 12 | 3,0 | Na_2WO_4 | 82,8 | 51,7 | 5,9 |
| 13 | 0,5 | Na_2MoO_4 | 76,1 | 32,5 | 9,9 |
| 14 | 1,0 | Na_2MoO_4 | 77,3 | 34,7 | 9,7 |
| 15 | 1,5 | Na_2MoO_4 | 76,5 | 36,5 | 9,1 |
| 16 | 2,0 | Na_2MoO_4 | 79,4 | 43,4 | 9,0 |
| 17 | 2,5 | Na_2MoO_4 | 81,7 | 47 | 7,3 |
| 18 | 3,0 | Na_2MoO_4 | 82,5 | 47,2 | 5,6 |
| 19 | 0,5 | Змішаний | 76,0 | 34,9 | 10,3 |
| 20 | 1,0 | Змішаний | 76,2 | 38 | 9,7 |
| 21 | 1,5 | Змішаний | 76,7 | 40,5 | 9,3 |
| 22 | 2,0 | Змішаний | 79,6 | 49,3 | 8,6 |
| 23 | 2,5 | Змішаний | 81,5 | 50,7 | 5,6 |
| 24 | 3,0 | Змішаний | 82,6 | 55,9 | 3,2 |

Таблиця А2 – Вплив тривалості надоцтової делігніфікації на білість волокнистих напівфабрикатів та на показники відпрацьованих розчинів (концентрація пероцтової кислоти 6,6 %, витрата каталізатора 1 % від маси а.с.с., температура варіння 95 °С)

| № | Тривалість варіння, год | Каталізатор | Білість волокнистого напівфабрикату, % | Характеристика відпрацьованого варильного розчину | |
|----|-------------------------|-------------|--|---|-----------------------------|
| | | | | Вміст сухих речовин, кг/м ³ | Зольність сухого залишку, % |
| 1 | 0,5 | – | 67,1 | 28,4 | 14,2 |
| 2 | 1,0 | – | 68,4 | 30 | 13,5 |
| 3 | 1,5 | – | 75,1 | 31 | 13,0 |
| 4 | 2,0 | – | 77,3 | 41,4 | 10,6 |
| 5 | 2,5 | – | 78,9 | 42,7 | 10,3 |
| 6 | 3,0 | – | 80,7 | 42,4 | 9,8 |
| 7 | 0,5 | Na_2WO_4 | 67,0 | 29,2 | 13,6 |
| 8 | 1,0 | Na_2WO_4 | 67,4 | 32,9 | 13,4 |
| 9 | 1,5 | Na_2WO_4 | 72,8 | 34,2 | 12,7 |
| 10 | 2,0 | Na_2WO_4 | 76,4 | 41,6 | 11,8 |
| 11 | 2,5 | Na_2WO_4 | 77,6 | 43,3 | 11,6 |
| 12 | 3,0 | Na_2WO_4 | 80,3 | 47,1 | 11,1 |
| 13 | 0,5 | Na_2MoO_4 | 68,3 | 30,3 | 13,9 |
| 14 | 1,0 | Na_2MoO_4 | 69,69 | 31,7 | 13,7 |
| 15 | 1,5 | Na_2MoO_4 | 71,5 | 35,5 | 12,6 |
| 16 | 2,0 | Na_2MoO_4 | 74,6 | 42,7 | 12,1 |
| 17 | 2,5 | Na_2MoO_4 | 77,2 | 43,5 | 11,0 |
| 18 | 3,0 | Na_2MoO_4 | 78,1 | 43,8 | 10,2 |
| 19 | 0,5 | Змішаний | 69,5 | 30,2 | 10,3 |
| 20 | 1,0 | Змішаний | 71,3 | 32,4 | 13,9 |
| 21 | 1,5 | Змішаний | 72,3 | 36,7 | 13,3 |
| 22 | 2,0 | Змішаний | 75,2 | 43 | 12,3 |
| 23 | 2,5 | Змішаний | 79,0 | 45,1 | 11,4 |
| 24 | 3,0 | Змішаний | 79,5 | 45,4 | 10,3 |

Таблиця АЗ – Результати очищення надлишкових підсіткових вод

| Показник | Показники води, мг/дм ³ | | | |
|---|------------------------------------|---|---|---|
| | Надлишкові підсіткові води | Підсіткові води після вловлювання волокна | Підсіткові води після флотаційного очищення | Підсіткові води після фільтрування через фільтр з зернистим завантаженням |
| Від виробництва картону макулатурного | | | | |
| Завислі речовини | 2700-3100 | 1000-1500 | 30-40 | 3-7 |
| ХСК | 400-450 | 200-250 | 100-150 | 70-80 |
| БСК ₅ | 230-280 | 140-170 | 50-90 | 4-7 |
| Хлориди | 20-35 | 20-35 | 25-40 | 25-40 |
| Сульфати | 220-250 | 150-180 | 100-120 | 100-120 |
| Амоній | 1-3 | 1-3 | 1-3 | 1-3 |
| Нітрати | 2-4 | 2-4 | 2-4 | 2-4 |
| Від виробництва паперу для гофрування з макулатури | | | | |
| Завислі речовини | 2200-2500 | 1000-1500 | 30-40 | 3-7 |
| ХСК | 400-450 | 200-250 | 100-150 | 70-80 |
| БСК ₅ | 210-250 | 140-170 | 50-90 | 4-7 |
| Хлориди | 20-35 | 20-35 | 25-40 | 25-40 |
| Сульфати | 220-250 | 150-180 | 100-150 | 100-150 |
| Амоній | 1-3 | 1-3 | 1-3 | 1-3 |
| Нітрати | 2-4 | 2-4 | 2-4 | 2-4 |
| Від виробництва санітарно-гігієнічного паперу з макулатури | | | | |
| Завислі речовини | 1900-2200 | - | 30-40 | 4-8 |
| ХСК | 380-410 | - | 100-150 | 80-90 |
| БСК ₅ | 200-230 | - | 50-90 | 4-7 |
| Хлориди | 20-35 | - | 25-40 | 25-40 |
| Сульфати | 220-250 | - | 100-150 | 120-150 |
| Амоній | 1-3 | - | 1-3 | 1-3 |
| Нітрати | 2-4 | - | 2-4 | 2-4 |
| Від виробництва забарвлених видів паперу та картону | | | | |
| Показник, одиниця вимірювання | Підсіткові води | Підсіткові води після видалення волокна | Очищені підсіткові води | |
| Завислі речовини, мг/дм ³ | 1900-2200 | 30-40 | 4-7 | |
| ХСК, мг/дм ³ | 380-410 | 100-150 | 40-70 | |
| Кольоровість, °КПШ | 560-600 | 230-250 | 25-30 | |
| Хлориди, мг/дм ³ | 20-35 | 25-35 | 25-35 | |
| Сульфати, мг/дм ³ | 220-250 | 100-150 | 100-150 | |

ДОДАТОК Б Економічний ефект



РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОГО ЕФЕКТУ від впровадження способу утилізації соломи злакових та олійних культур

1. Характеристика сировинної бази

Сільське господарство на сьогоднішній день є високорозвинутою галуззю, яка щороку продукує утворення значної кількості твердих відходів волокнистого характеру, більша частина з яких не знаходить подальшого використання і спалюється, що також негативно позначається на довкіллі. Об'єми утворення деяких видів відходів: солома – 0,8-1,5 т на 1 т зерна; зернові висівки – до 6 % від бункерної маси зерна та ін.

2. Можливі шляхи утилізації твердих рослинних відходів

Рослинні відходи, які є складним біополімерним комплексом, що містить компоненти полісахаридної та ароматичної природи, можуть бути представлені стеблом, листям, лушпинням, соломою, які відрізняються між собою хімічним складом та властивостями. Стебла та солома сільськогосподарських культур, завдяки високому вмісту целюлози, представляють інтерес для використання в целюлозно-паперовій промисловості з метою часткової заміни дорогої деревної целюлози, для часткової або повної заміни макулатури у виробництві картонно-паперової продукції.

3. Перспективи використання целюлози з соломи та стебел злакових та олійних культур

Останнє десятиліття вченими багатьох країн світу виконано великий обсяг експериментальних робіт з дослідження хімічного складу та властивостей різних рослинних матеріалів, в тому числі відходів та побічних продуктів сільського господарства. Для господарств, які продукують утворення рослинних відходів, актуальним є розробка ефективних способів утилізації з одержанням. Одним з ефективних способів переробки твердих рослинних відходів волокнистого характеру може бути їх хімічна обробка з отриманням целюлози. В порівнянні з

деревиною, вартість такої сировини є нижчою. Відповідно, вартість одержаних целюлозних продуктів також буде нижчою. Використання дешевої целюлози з соломи сільськогосподарських рослин матиме позитивний вплив на собівартість картонно-паперової продукції.

4. Основі етапи виробництва целюлози

Виробництво целюлози складається з наступних етапів:

- Підготовка сировини;
- Варіння;
- Промивання;
- Сушіння;
- Пакування.

5. Фінансові витрати

Вартість основного обладнання, що використовується для виробництва целюлози:

- дробарка – 50 тис. грн.;
- сортувалка – 80 тис. грн.;
- система водоочистки – 500 тис. грн.;
- варильний котел – 200 тис. грн.;
- баки реагентів – 100 тис. грн.;
- бак відпрацьованої розчину – 70 тис. грн.;
- бак води – 100 тис. грн.;
- роторний випарник – 70 тис. грн.;
- барабанний вакуум-фільтр – 200 тис. грн.;
- дистилятор з ректифікаційною колоною – 300 тис. грн.;
- сушильна камера – 300 тис. грн.;
- фасувально-пакувальний верстат – 150 тис. грн.

Вартість сировини, хімікатів, води та електроенергії (розраховано на переробку 1 т рослинних відходів):

- рослинні відходи – 0 тис. грн.;
- кислота оцтова – 310 тис. грн.;
- перекис водню – 90 тис. грн.;
- вода – 0,15 тис. грн.;
- електроенергія – 3 тис. грн.

6. Період окупності інвестицій

При виході целюлози 53%, з 1 т рослинних відходів (вологість 12%) можна отримати 466,4 кг цільового продукту. В таблиці наведено вихідні дані для розрахунку коефіцієнта окупності з урахуванням того, що на першу партію використовується свіжа оцтова кислота, а на наступну регенерована, та враховано закладено втрати органічної кислоти на рівні 40 кг які поповнюються свіжим реагентом. Витрати свіжої води на наступні партії оцінюються в 0,058 тис. грн. За основу прийнято, що кількість рослинних відходів, яка продукується, складає 50 т. Економічні показники виробництва та реалізації целюлозного волокна та побічних продуктів в табл. 1.

Таблиця 1 - Економічні показники виробництва та реалізації целюлозного волокна, лігніну, фурфуролу та ксилози

| ПОКАЗНИК | ЗНАЧЕННЯ |
|---|----------|
| Витрати на обладнання, тис. грн. | 2703,0 |
| Витрати на сировинні ресурси, тис. грн. на переробку першої партії соломи | 403,15 |
| Витрати, тис. грн. на переробку наступних партій соломи | 102,26 |
| Обсяги рослинних відходів, т | 50 |
| Загальний вихід целюлозного продукту, т | 23,32 |
| Загальний вихід лігніну, т | 9,09 |
| Загальний вихід фурфуролу, т | 2,68 |
| Загальний вихід ксилолу, т | 11,66 |
| Собівартість 1 т целюлозного продукту, грн. | 27 000 |
| Собівартість 1 т лігніну, грн. | 130 000 |
| Собівартість 1 т фурфуролу, тис. грн. | 230 000 |
| Собівартість 1 т ксилози, тис. грн. | 90 000 |
| Дохід з 1 т целюлози, тис. грн. | 30000 |
| Дохід з 1 т лігніну, тис. грн. | 145000 |
| Дохід з 1 т фурфуролу, тис. грн. | 237000 |
| Дохід з 1 т ксилози, тис. грн. | 105000 |

Коефіцієнт окупності інвестицій:

$$(30000-27000)*23,32+(140000-130000)*9,09+(235000-230000)*2,68+(105000-10000)*11,60/2703000*100=47\%$$

При реалізації целюлози, лігніну, фурфуролу та ксилози з 50 т соломи прибуток складатиме близько 111,7 тис. грн./рік. Тоді термін окупності:

$$(699\,600,00+1\,318\,050,00+635\,160,00+1\,224\,300,00)/2703000,00=1,43\text{ роки.}$$

Таким чином, період окупності інвестицій складає менше 2 років.



Від ТОВ «Дитятки»

М.В. Кучер

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського

В.М. Радовенчик

В.В. Галиш

ДОДАТОК В Акти випробувань та впроваджень

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з науково-педагогічної роботи
КПІ ім. Ігоря Сікорського
Олександр ЖУЧЕНКО

«05» _____ 2022 року

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ
Результатів дисертаційного дослідження
Доцента кафедри екології та технології рослинних полімерів
Інженерно-хімічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського
Галиш Віти Василівни
на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук



Комісія у складі:

Голова – декан інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського, д.т.н., проф. Євген ПАНОВ;

Члени комісії – завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського, д.т.н., проф. Микола ГОМЕЛЯ;

професор кафедри екології та технології рослинних полімерів інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського, д.т.н., проф. Тетяна ШАБЛІЙ;

доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського, к.т.н., доц. Ірина ДЕЙКУН

цим актом засвідчують, що результати дисертаційного дослідження здобувача наукового ступеня доктора технічних наук доцента кафедри екології та технології рослинних полімерів Віти ГАЛИШ використані при підготовці та викладанні лекційних курсів, а також практичних та лабораторних занять з дисциплін «Комплексна переробка рослинної сировини», «Основи фізичної та біохімічної конверсії лігноцелюлозних матеріалів» та «Очистка та рекуперация промислових викидів підприємств з переробки рослинної сировини», які вивчаються здобувачами вищої освіти першого (бакалаврського) та другого (магістерського) рівнів вищої освіти за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Голова комісії: д.т.н., проф. Євген ПАНОВ

Члени комісії: д.т.н., проф. Микола ГОМЕЛЯ
д.т.н., проф. Тетяна ШАБЛІЙ
к.т.н., доц. Ірина ДЕЙКУН

ЗАТВЕРДЖУЮ
 КЕРІВНИК
 ТОВ «БПК АТЛАНТ»
 Ю.В. Ковальчук

«20» травня 2020

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Ми, що підписалися нижче, представник ТОВ «БПК АТЛАНТ» і Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи В.В. Галиш використано під час розробки нормативно-технічної документації та виробництва експериментальної партії цементу з використанням добавок з лігноцелюлозних матеріалів – відпрацьованих біосорбентів. Експериментальна партія цементу виготовлена відповідно до розробленої співробітниками університету технології.

Одержані зразки цементу відповідають вимогам нормативної документації. Можна рекомендувати запропоновану добавку застосовувати у складі цементів, бетонів та будівельних сумішей у кількості не більше 1 мас. % як речовину, яка сприяє скороченню терміну тужавлення.

Керівник ТОВ «БПК АТЛАНТ»



Ю.В. Ковальчук

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського

В.М. Радовенчик

В.В. Галиш

АТ «ІНСТИТУТ ПАПЕРУ»
 Директор
Г.К. Зубарев



**Акт
випробування зразків картону тарного**

Ми, що нижче підписалися, представники від АТ «ІНСТИТУТ ПАПЕРУ» і Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», склали цей акт про випробування зразків картону тарного, виготовленого з використанням первинного целюлозного волокна з соломи ріпаку задля зменшення забрудненості підсіткових вод при виготовленні картону з макулатури в дисертації доцента Галиш В.В.

Технологія виробництва картону тарного марки КТ-1 масою 230 г/м² полягала у використанні в композиції макулатури марок МС-5Б-2, МС-6Б-3 та МС-8В-3 у рівних співвідношеннях з додаванням первинного целюлозного. Клей кукурудзяний додавали на етапі складання композиції. Витрата гідрофобізуючої добавки складала 1,5 % від маси абсолютно сухого волокна. Ступінь млива волокнистої маси – 35 °ШР. Зразки картону виготовлялися на листовідливому апараті ЛА-2.

Одержані зразки картону тарного з макулатури при додаванні первинного целюлозного волокна було випробувано відповідно до вимог нормативного документу у випробувальному центрі целюлози, паперу та картону АТ «ІНСТИТУТ ПАПЕРУ» акредитованому Національним агентством з акредитації України. Значення фізико-механічних показників наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Фізико-механічні показники зразків картону тарного з макулатури та первинного целюлозного волокна.

| № варіанту | Співвідношення макулатура:целюлоза | Показник | | | |
|------------|------------------------------------|----------------------------------|---|--|-------------------|
| | | Абсолютний опір продавлюванню, Н | Зусилля стиснення у поперечному напрямі, кН/м | Поверхнева вбирність води під час однічного змочування (Кобб ₆₀), г/м ² | |
| | | | | для поверхневого шару | для нижнього шару |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | 100:0 | 353,0 | 2,6 | 20-24 | 59-67 |
| 2 | 75:25 | 380,0 | 3,0 | | |
| 3 | 50:50 | 420,0 | 4,3 | | |
| 4 | 25:75 | 460,0 | 4,5 | | |
| 5 | 0:100 | 480,0 | 4,7 | | |
| 6 | Вимоги ТУ У 17.1-41085075-002:2017 | Не менше 430 | Не менше 3,4 | 20-45 | Не менше 70 |

Висновки:

1. Використання первинної целюлози з соломи ріпаку сприяє підвищенню фізико-механічних показників картону тарного. Збільшення частки первинного волокна дозволяє не лише одержати зразки з показниками міцності, що відповідають нормам ТУ У 17.1-41085075-002:2017.



2. Максимальних значень фізико-механічних показників, а саме абсолютного опору продавлювання та зусилля стиснення у поперечному напрямі досягнуто при використанні в композиції картону 75 % і більше первинного целюлозного волокна. Необхідні значення поверхневої вбирності під час однобічного змочування ($K_{обб_{60}}$) можна досягти шляхом поверхневого проклеювання.

3. Впровадження результатів дисертаційних досліджень сприяє покращенню показників міцності картону тарного при використанні у композиції первинного целюлозного волокна із соломи ріпаку, утриманню волокна на сітці при формуванні полотна та забезпечує зменшення обсягів утворення відходів виробництва.

Від АТ «ІНСТИТУТ ПАПЕРУ»


_____ А.А. Остапенко

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського


_____ М.Д. Гомеля

_____ В.В. Галиш



**Акт
випробування зразків картону тарного**

Ми, що нижче підписалися, представники від АТ «ІНСТИТУТ ПАПЕРУ» і Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», склали цей акт про випробування зразків картону тарного, виготовленого з використанням модифікованих крохмалей КРОХАМ, КРОХУР та КРОХМЕЛ як хімічно-допоміжних речовин, які запропоновані як зміцнюючі добавки для ефективного утримання дрібного волокна та зменшення забрудненості підсіткових вод при виготовленні картону з макулатури з використання скопу у композиції, а також надання гідрофобності продукту в дисертації доцента Галиш В.В.

Технологія виробництва картону тарного марки КТ-1 масою 230 г/м² полягала у використанні в композиції макулатури марок МС-5Б-2, МС-6Б-3 та МС-8В-3 у рівних співвідношеннях. Витрата скопу складала 20%. Зразки картону виготовлялися при додаванні клеїв на етапі складання композиції. Витрата зміцнюючих добавок складала 0,7-1,5 % від маси абсолютно сухого волокна. Ступінь млива волокнистої маси – 35 °ШР. Зразки картону виготовлялися на листовідливому апараті ЛА-2.

Одержані зразки картону тарного було випробувано відповідно до вимог нормативного документу у випробувальному центрі целюлози, паперу та картону АТ «ІНСТИТУТ ПАПЕРУ» акредитованому Національним агентством з акредитації України. Дані фізико-механічних показників наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Фізико-механічні показники зразків картону тарного марки КТ-1 масою 230 г/м², одержані при використанні модифікованих клеїв КРОХАМ (1), КРОХУР(2) та КРОХМЕЛ (3)

| № варіанту | Клей/вміст азоту, % / витрата клею, % | Показник | | | |
|------------|---------------------------------------|----------------------------------|---|--|-------------------|
| | | Абсолютний опір продавлюванню, Н | Зусилля стиснення у поперечному напрямі, кН/м | Поверхнева вбирність води під час одnobічного змочування (Кобб ₆₀), г/м ² | |
| | | | | для поверхневого шару | для нижнього шару |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | 1/1,7/0,7 | 356 | 3,4 | 31-35 | 69-73 |
| 2 | 1/1,7/1,0 | 392 | 3,8 | | |
| 3 | 1/1,7/1,5 | 402 | 4,7 | | |
| 4 | 1/3,5/0,7 | 364 | 3,5 | | |
| 5 | 1/3,5/1,0 | 422 | 3,9 | | |
| 6 | 1/3,5/1,5 | 452 | 4,8 | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----|---|--------------|--------------|-------|-------------|
| 7 | 2/3,6/0,7 | 322 | 3,4 | 26-32 | 60-68 |
| 8 | 2/3,6/1,0 | 333 | 3,6 | | |
| 9 | 2/3,6/1,5 | 360 | 3,9 | | |
| 10 | 2/11,4/0,7 | 348 | 4,2 | | |
| 11 | 2/11,4/1,0 | 359 | 5,4 | | |
| 12 | 2/11,4/1,5 | 372 | 5,6 | | |
| 13 | 3/6,1/0,7 | 323 | 3,3 | 29-38 | 68-75 |
| 14 | 3/6,1/1,0 | 375 | 4,5 | | |
| 15 | 3/6,1/1,5 | 407 | 4,9 | | |
| 16 | 3/19,1/0,7 | 345 | 4,3 | | |
| 17 | 3/19,1/1,0 | 382 | 5,1 | | |
| 18 | 3/19,1/1,5 | 439 | 6,0 | | |
| 19 | Вимоги ТУ У 17.1- 41085075- 002:2017 | Не менше 430 | Не менше 3,4 | 20-45 | Не менше 70 |


Висновки:

1. Використання модифікованих клеїв у всіх випадках сприяє підвищенню фізико-механічних показників картону тарного. Ефект особливо помітний при підвищенні втрат клеїв по відношенню до маси абсолютно-сухого волокна.
2. Збільшення вмісту азоту в клеях має позитивний вплив на показники міцності одержаних зразків картону.
3. Максимальне значення фізико-механічних показників, яке відповідає нормам ТУ У 17.1-41085075-002:2017, досягнуто при використанні модифікованих клеїв КРОХАМ та КРОХМЕЛ.
4. Впровадження результатів дисертаційних досліджень сприяє покращенню показників міцності картону тарного при використанні у композиції скопу та сприяє зменшенню обсягів утворення твердих та рідких відходів.

Від АТ «ІНСТИТУТ ПАПЕРУ»


_____ А.А. Остапенко

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського


_____ М.Д. Гомеля
_____ В.В. Галиш

Директор ІХП
ім. О.О.Чуйка
НАН України

д.х.н., професор,
академік НАН України

М.Т. Картель

«16» грудня 2021



Акт

випробування зразків карбонізованого лігніну

Ми, що нижче підписалися, представники від Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ і Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», склали цей акт про випробування зразків карбонізованого лігніну, одержаного шляхом карбонізування пероцтового лігніну, який отримали як побічний продукт процесу делігніфікації соломи ріпаку в дисертації доцента Галиш В.В.

Пероцтовий лігнін протягом 12 год висушували в сушильній шафі за температури 105 ± 5 °С. Потім одну частину лігніну обробляли 20 % розчином ортофосфорної кислоти (зразок 1), а іншу – 20 % розчином гідроксиду натрію (зразок 2). Обробку виконували за кімнатної температури протягом 12 годин при постійному перемішуванні. В усіх випадках співвідношення рідина : тверда речовина складав 5:1. Потім зразки лігніну висушували за температури 105 ± 5 °С протягом доби. Просочений лігнін та вихідний лігнін (зразок 3) карбонізували в інертній атмосфері за температури 400 °С.

Одержані зразки карбонізованих матеріалів були використані для сорбції метиленового синього. Одержані результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Сорбційна здатність карбонізованого лігніну.

| № | Зразок | Структурні характеристики | | | | Сорбційна ємність щодо метиленового синього, мг/г |
|---|----------|---------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------|---|
| | | БЕТ, м ² /г | Середній розмір пор, нм | Об'єм пор, см ³ /г | Середній діаметр пор, нм | |
| 1 | Зразок 1 | 374,3 | 4,421 | 2,57 | 2,82 | 175,3 |
| 2 | Зразок 2 | 191,7 | 3,961 | 0,31 | 2,57 | 255,7 |
| 3 | Зразок 3 | 87,1 | 2,191 | 0,03 | 1,19 | 325,2 |

Висновки:

1. Використання карбонізованого лігніну в процесах поглинання метиленового синього свідчить про високу ефективність сорбції катіонного барвника з водного розчину.

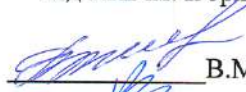

2. Максимальне значення сорбційної ємності досягнуто за використання матеріалу, одержаного карбонізацією лігніну, попередньо просоченого ортофосфорною кислотою.

3. Впровадження результатів дисертаційних досліджень сприятиме ефективному поглинанню катіонних барвників зі стічних вод різних виробництв, що використовують синтетичні барвники в технологічних процесах.

Від ІХП ім. О.О. Чуйка НАНУ


О.М. Бакалінська

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського


В.М. Радовенчик

В.В. Галиш

Директор ІХП
ім. О.О.Чуйка
НАН України
д.х.н., професор,
академік НАН України
М.Т. Картель



«18» жовтня 2021

Акт

випробування зразків епоксидних композитів

Ми, що нижче підписалися, представники від Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ і Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», склали цей акт про випробування зразків епоксидних композитів, одержаних з використанням скопу паперових виробництв як наповнювача в дисертації доцента Галиш В.В.

Сухий скоп паперових виробництв, який є багатотонажним відходом та до складу якого входить в основному неорганічна складова, що представлена мінеральними наповнювачами, що використовуються в процесах виробництва картонно-паперової продукції, подрібнювали в кульовому млині. В дослідженнях використовували фракцію з розмірами 0,5-1,0 мм. Подрібнений скоп висушували в сушильній шафі за температури 105 °С для видалення фізичної вологи, охолоджували та зберігали в ексікаторі. Підготовлений скоп змішували з епоксидною смолою Ероху520 до досягнення однорідної суміші та додавали затверджувач поліетиленполіамін при постійному механічному перемішуванні за кімнатної температури. Витрата скопу складала 5-20 мас.%. Співвідношення смола:затверджувач – 5:1. Після 3 діб від початку затвердіння зразки отриманих композитів піддавали термічній обробці за температури 65 °С протягом 5-7 годин для механічних випробувань або при 30 °С протягом не менше 5-7 днів для випробувань на набухання і стійкості до агресивних рідин. Випробування виконано у відділі композиційних матеріалів Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ.

Результати дослідження показників міцності наповнених та ненаповненого епоксикомпозитів наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Характеристика наповнених композитів у порівнянні з ненаповненим

| № прикладу | Технологічні параметри | | Показники якості | | | | | | | | | |
|------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------|--|----------------------------|-----------------------------|--------------|
| | | | Міцності | | | | | | Ступінь набухання, %/тривалості набухання, діб | | | |
| | Наповнювач | Витрата наповнювача, мас. % | Міцність на згин, МПа | Модуль пружності, Г*1000, МПа | Міцність на стискання, МПа | Модуль стискання, МПа | Стійкість до стирання, 1000/мг | Вогнестійкість, с | 55% розчин H ₂ O ₂ | 20% розчин азотної кислоти | Суміш ацетон:етилацетат 1:1 | Морська вода |
| 1 | + | 5 | 53,8 | 1,67 | 96,4 | 1,3 | 10 | 1 | 11/55 | 20/9 | 16/55 | 2,2/50 |
| 2 | | 10 | 51,5 | 1,78 | 94,3 | 1,3 | 10 | 1,5 | 10/55 | 20/9 | 14/55 | 2,1/50 |
| 3 | | 20 | 50,0 | 1,96 | 92,0 | 1,4 | 11 | 2 | 10/55 | 18/9 | 13/55 | 2,0/50 |
| 4 | - | - | 49,0 | 1,58 | 96,4 | 1,3 | 10 | 1 | 13/55 | 27/9 | 25/55 | 2,3/50 |

Висновки:

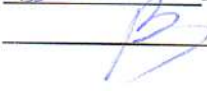
1. Використання скопу як наповнювача полімерного композиту свідчить про високу ефективність та перспективність такого способу утилізації відходів паперових виробництв.
2. В усіх випадках відбувається збільшення показників міцності епоксикомпозитів. Стійкість епоксикомпозитів до дії агресивних середовищ також підвищується.
3. Впровадження результатів дисертаційних досліджень сприятиме ефективній утилізації багатотонажних відходів процесів водоочистки паперових виробництв.

Від ІХП ім. О.О. Чуйка НАНУ

 Д.Л. Старокадомський

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського

 В.М. Радовенчик

 В.В. Галиш