

## АНОТАЦІЯ

*Семененко Н.В.* Окисно – органосольвентні технології перероблення стебел пшеничної соломи. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічна технологія та інженерія» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2020.

Світовий досвід виробництва целюлозно-паперової продукції свідчить про переважне використання деревини для одержання целюлози. Україна не має значних ресурсів деревини і проблема виробництва волокнистих напівфабрикатів за рахунок використання власних ресурсів волокнистої сировини, особливо відходів переробки зернових культур є дуже актуальною.

Виробництво целюлози потребує використання великої кількості хімікатів, значної тривалості процесів, характеризується шкідливими викидами в атмосферу і утворенням відпрацьованих варильних розчинів. Тому на сьогодні важливим є створення екологічно безпечних целюлозних виробництв.

*Мета дисертаційної роботи* полягає у розробці нових екологічно безпечних технологій одержання із пшеничної соломи окисно-органосольвентними способами делігніфікації целюлози, її використання в композиції пакувальних видів паперу та комплексне використання відпрацьованих щолоків.

Для досягнення вказаної мети було поставлено наступні задачі:

1. Дослідити вплив основних технологічних параметрів – співвідношення та концентрації делігніфікуючих реагентів, тривалості та температури варіння, вмісту каталізатора на показники якості солом'яної целюлози.

2. Одержати математичні моделі процесу окисно-органосольвентних варіннь пшеничної соломи з використанням методів математичного планування експерименту.

3. Визначити показники вибіркості розчинення лігніну для досліджених способів делігніфікації пшеничної соломи.

4. Дослідити паперотворні властивості одержаної окисно-органосольвентної солом'яної целюлози.

5. Розробити технології використання окисно-органосольвентної целюлози у виробництві обгорткового паперу, паперу для пакування харчових продуктів на автоматах та паперу – основи для харчового пергаменту.

6. Запропонувати шляхи використання відпрацьованих щолоків, утворених в процесі делігніфікації пшеничної соломи.

7. Дослідити сорбційну здатність окисно-органосольвентного лігніну.

**Об'єкт дослідження** – процеси одержання целюлози із пшеничної соломи, вилучення твердого залишку з відпрацьованих щолоків та виготовлення пакувальних видів паперу.

**Предмет дослідження** – визначення технологічних параметрів процесів одержання окисно-органосольвентної солом'яної целюлози, умов їх використання в процесах виготовлення пакувальних видів паперу, параметрів процесів переробки та утилізації відпрацьованих щолоків, промивних та підсіткових вод.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше:

- визначено залежність показників якості одержаної солом'яної целюлози від основних технологічних параметрів процесу делігніфікації пшеничної соломи різними окисно – органосольвентними способами варіння: співвідношення, витрати та концентрації делігніфікуючих реагентів, температури і тривалості процесу, використання каталізаторів –  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{TiO}_2$ ;

- розраховано вибірковість розчинення лігніну для досліджених окисно – органосольвентних способів одержання солом'яної целюлози;

- розроблено новий спосіб та визначено закономірності процесу отримання целюлози із пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – пероксид водню – етиловий спирт – вода» з використанням вольфрамату натрію в якості каталізатора;

- визначено умови та встановлено залежності між параметрами процесів вилучення з відпрацьованих щолоків окисного лігніну, визначено його сорбційні властивості;

- встановлено паперотворні властивості окисно-органосольвентної солом'яної целюлози та експериментально обґрунтовано композиційний склад паперу обгорткового, паперу для пакування харчових продуктів на автоматах та паперу – основи для харчового пергаменту з використанням солом'яної целюлози, показники якості яких задовольняють вимогам чинних стандартів.

*В першому розділі* дисертаційної роботи описано сучасний стан целюлозно – паперової промисловості. Показано особливості анатомічної, мікроскопічної будови та хімічного складу рослинної сировини. Описано окисно – органосольвентні способи делігніфікації рослинної сировини з використанням надкислот. Охарактеризовано шляхи застосування окисно – органосольвентної солом'яної целюлози та окисного лігніну у різних галузях промисловості. Обґрунтовано вибір напряму досліджень.

*У другому розділі* дисертаційної роботи наведено хімічний склад пшеничної соломи, яка використовувалася для проведення досліджень. Наведено методики варіння стебел пшеничної соломи, визначення паперотворних властивостей целюлози, виготовлення пакувальних видів паперу, дослідження складу відпрацьованих розчинів та сорбційної здатності окисного лігніну. Наведено методи та прилади контролю показників якості целюлози і картонно-паперової продукції, а також методи математичної обробки результатів досліджень.

*Третій розділ* присвячено розробленню режимів одержання солом'яної целюлози окисно-органосольвентними способами делігніфікації.

В якості способів делігніфікації рослинної сировини досліджено пероксомурашиний спосіб (МОК), варіння в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню (ОП) та варіння в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт (ОПС). Для інтенсифікації даних способів делігніфікації в якості каталізатора використовували оксид титану, вольфромат натрію та молібдат натрію.

За отриманими експериментальними даними проведено математичну обробку для встановлення оптимальних умов процесу делігніфікації. За допомогою методики скануючої електронної мікроскопії встановлено морфологічні особливості отриманої окисно – органосольвентної солом'яної целюлози. З лігнін – вуглеводної діаграми встановлено, що за збільшенням ефективності видалення лігніну із пшеничної соломи досліджені способи розташовуються в наступний ряд: ПОМК – ОП – ОПС.

Проведено аналіз промивних вод, утворених після ОПС варіння стебел пшеничної соломи. Встановлено, що за показниками якості їх можна повторно використовувати для технологічних потреб.

*Четвертий розділ* присвячено вивченню напрямків використання відпрацьованих розчинів. Показа можливість використання 10 % відпрацьованого щолоку у складі свіжого варильного розчину без суттєвого погіршення показників якості солом'яного ВНФ. Запропоновано схему регенерації компонентів варильного розчину після делігніфікації пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт», якою передбачено їх використання у замкненому циклі, що забезпечує суттєве скорочення витрат хімічних реагентів та об'ємів промислових відходів.

В *п'ятому* розділі досліджено паперотворні властивості одержаної целюлози в композиції пакувальних видів паперу: обгорткового, паперу для пакування харчових продуктів на автоматах, паперу – основи для пергаменту. Наведено загальну принципову технологічну схему процесу одержання

солом'яної целюлози в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт». Проведено техніко-економічне обґрунтування практичної реалізації отриманих результатів від впровадження ОПС способу одержання солом'яної целюлози. Показано, що термін повернення капіталовкладень не перевищує нормативні показники для галузі та становить 6,4 роки, очікуваний економічний ефект від впровадження запропонованого способу делігніфікації рослинної сировини становить близько 76,016 млн грн на рік.

За результатами досліджень опубліковано 16 наукових праць, з них 6 статей. З яких 1 стаття в журналі, що входить до міжнародної наукометричної бази Scopus, 2 статті у виданнях, які включено до наукометричних баз даних (з них 1 стаття у періодичному іноземному науковому виданні, що входить до Європейського Союзу), 3 статті у фахових журналах категорії Б. Видано 1 патент України на корисну модель та 9 тез доповідей конференцій. Результати досліджень доповідалися на науково-технічних конференціях, в тому числі 2 закордонні (країни: Болгарія, Австрія).

**Ключові слова:** пшенична солома, окисно – органосольвентні способи делігніфікації, вихід, вміст залишкового лігніну, целюлоза, селективність, каталізатор, рівняння регресії, оптимізація, відпрацьований щолок, сорбція, пакувальний папір

## ABSTRACT

*Semenenko Nina* - Oxidative - organosolvent technologies of processed wheat straw stems. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 « Chemical technology and engineering » - National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2020.

World experience in the production of pulp and paper products indicates the predominant use of wood for pulp. Ukraine does not have significant wood resources and the problem of production of fibrous semi-finished products through the use of its own resources of fibrous raw materials, especially waste from grain processing is very relevant.

Cellulose production requires the use of a large number of chemicals, a significant duration of processes, is characterized by harmful emissions into the atmosphere and the formation of spent cooking solutions. Therefore, today it is important to create environmentally friendly pulp mills.

To achieve this goal, the following tasks were set:

1. Investigate the influence of the main technological parameters - the ratio and concentration of delignifying reagents, duration and temperature of cooking, the catalyst content on the quality of straw cellulose.

2. To obtain mathematical models of the process of oxidative-organosolvent variations of wheat straw using the methods of mathematical planning of the experiment.

3. To determine the selectivity of lignin dissolution for the studied methods of delignification of wheat straw.

4. Investigate the paper-forming properties of the obtained oxidative-organosolvent straw cellulose.

5. To develop technologies for the use of oxidative-organosolvent cellulose in the production of wrapping paper, paper for packaging food products on machines and paper - the basis for food parchment.

6. Suggest ways to use waste liquors formed in the process of delignification of wheat straw.

7. Investigate the sorption capacity of oxidative-organosolvent lignin.

The object of research - the processes of obtaining cellulose from wheat straw, extraction of solid residue from waste liquor and production of packaging paper.

The subject of research is to determine the technological parameters of the processes of obtaining oxidative-organosolvent straw cellulose, the conditions of their use in the production of packaging paper, the parameters of the processing and disposal of waste liquids, washing and sieve water.

Scientific novelty of the obtained results.

For the first time:

- the dependence of quality indicators of the obtained straw cellulose on the main technological parameters of the process of delignification of wheat straw by different oxidative - organosolvent methods of cooking: ratio, consumption and concentration of delignificating reagents, temperature and duration of the process, use of catalysts -  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{TiO}_2$  ;

- the selectivity of lignin dissolution for the studied oxidative-organosolvent methods of straw cellulose production is calculated;

- developed a new method and determined the patterns of the process of obtaining cellulose from wheat straw in the system "acetic acid - hydrogen peroxide - ethyl alcohol - water" using sodium tungstate as a catalyst;

- the conditions are determined and the dependences between the parameters of the processes of extraction of oxidized lignin from the spent liquids are established, its sorption properties are determined;

- the paper-forming properties of oxidative-organosolvent straw cellulose were established and the compositional composition of wrapping paper, paper for packing food on vending machines and paper - bases for food parchment using straw cellulose, the quality indicators of which meet the requirements of current standards, was experimentally substantiated.

*The first section* of the dissertation describes the current state of the pulp and paper industry. Features of anatomical, microscopic structure and chemical composition of plant raw materials are shown. Oxidative - solvent methods of delignification of vegetable raw materials with the use of peracids are described. The ways of application of oxidative - organosolvent straw cellulose and oxidative lignin in various industries are described. The choice of research direction is substantiated.

*The second section* of the dissertation presents the chemical composition of wheat straw, which was used for research. Methods of cooking wheat straw stalks, determination of paper-forming properties of cellulose, production of packaging types of paper, research of composition of spent solutions and sorption capacity of oxidative lignin are given. Methods and devices for quality control of cellulose and cardboard and paper products, as well as methods of mathematical processing of research results are presented. The third section is devoted to the development of modes of producing straw cellulose by oxidative-organosolvent methods of delignification.

*The third section* is devoted to the development of modes for obtaining straw cellulose by oxidative-organosolvent methods of delignification.

Peroxoformic method (POF), cooking in the system acetic acid - water - hydrogen peroxide (AP) and cooking in the system acetic acid - water - hydrogen peroxide - alcohol (APA) were studied as methods of delignification of vegetable raw materials. Titanium oxide, sodium tungstate and sodium molybdate were used as catalysts for their intensification.

According to the obtained experimental data, mathematical processing was performed to establish the optimal conditions of the delignification process. The morphological features of the obtained oxidative - organosolvent straw cellulose were established by the method of scanning electron microscopy. From the lignin - carbohydrate diagram it is established that by increasing the efficiency of lignin removal from wheat straw, the studied methods are located in the following row: POF - AP - APA.



The analysis of the washing waters formed after APA of cooking of stalks of wheat straw is carried out. It is established that according to quality indicators they can be reused for technological needs.

*The fourth section* is devoted to the study of the use of waste solutions. Showed the possibility of using 10% of spent lye in the composition of fresh cooking solution without significant deterioration of the quality of straw pulp. A scheme for regeneration of cooking solution components after delignification of wheat straw in the system "acetic acid - water - hydrogen peroxide - ethyl alcohol" is proposed, which provides for their use in a closed cycle, which significantly reduces the consumption of chemical reagents and industrial waste.

*The fifth section* examines the paper-forming properties of the obtained cellulose in the composition of packaging types of paper: wrapping paper, paper for packaging food on vending machines, paper - bases for parchment. The general basic technological scheme of the process of obtaining straw cellulose in the system "acetic acid - water - hydrogen peroxide - ethyl alcohol" is given. Feasibility study of the practical implementation of the results obtained from the introduction of OPS method of obtaining straw pulp. It is shown that the payback period does not exceed the normative indicators for the industry and is 6.4 years, the expected economic effect from the introduction of the proposed method of delignification of vegetable raw materials is about 76.016 million UAH.

According to the research results, 16 scientific works have been published, including 6 articles. Of which 1 article in the journal, which is part of the international scientometric database Scopus, 2 articles in publications that are included in scientometric databases (including 1 article in a foreign periodical, which is part of the European Union), 3 articles in professional journals B. 1 patent of Ukraine for a utility model and 9 abstracts of conference reports were issued. The research results were presented at scientific and technical conferences, including 2 foreign ones (countries: Bulgaria, Austria).

**Keywords:** wheat straw, oxidative - organosolvent methods of delignification, yield, residual lignin content, cellulose, selectivity, catalyst, regression equation, optimization, spent liquor, sorption, packing paper

Список публікацій здобувача

Статті:

1. Трембус ІВ, Соколовська НВ (Семененко НВ). Солом'яна целюлоза в композиції пакувального паперу. Вісник НТУУ «КПІ». 2017; 1(16): 96-101. *(Особистий внесок дисертанки: досліджувала фізико-механічні показники одержаної пероксомурашиної солом'яної целюлози в композиції пакувальних видів паперу та брала участь у написанні статті)*

2. Соколовська НВ (Семененко НВ), Трембус ІВ, Галиш ВВ, Ніколайчук АА. Сорбційні властивості органо-сольвентного лігніну щодо метилового синього. Вісник НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського». 2020; 2(19): 47-58. *(Особистий внесок дисертанки: досліджувала сорбційну здатність окисно-органосольвентного лігніну та брала участь у написанні статті).*

3. Trembus I, Semenenko N. Oxidative-organosolvent delignification of wheat straw. Технічні науки та технології. 2020; 1(19): 250-256. *(Особистий внесок дисертанки: експериментально досліджувала окисно-органосольвентний спосіб одержання целюлози та її паперотворні властивості та брала участь у написанні статті)*

4. Barbash V, Trembus I, Sokolovska N (Semenenko N). Performic pulp from wheat straw. Cellulose chemistry and technology. 2018; 52(7-8): 673-680. (Scopus) *(Особистий внесок дисертанки: проводила дослідження основних технологічних параметрів (співвідношення варильних реагентів та їх концентрацію, температуру та тривалість варіння) окисно-органосольвентного способу делігніфікації січки пшеничної соломи в системі мурашина кислота-пероксид водню та брала участь у написанні статті)*

5. Трембус ІВ, Соколовська НВ (Семененко НВ). Делігніфікація пшеничної соломи в системі  $\text{CH}_3\text{COOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ . Wshodnioeuropejskie

Czasopismo Naukowe East European Scientific Journal. 2018; 2(30.2): 61-66. (Особистий внесок дисертанки: проводила дослідження основних технологічних параметрів (витрати та концентрацію окисника, температуру та тривалість варіння) окисно-органосольвентного способу делігніфікації січки пшеничної соломи в системі оцтова кислота-вода-пероксид водню, порівнювала досліджений спосіб з класичним пероксооцтовим варінням та брала участь у написанні статті)

6. Соколовська НВ (Семененко НВ), Конотопчик АВ, Трембус ІВ. Низькотемпературна делігніфікація пшеничної соломи пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти. Молодий вчений. 2019; 1(65): 282-286. (Особистий внесок дисертанки: проводила дослідження основних технологічних параметрів нового двоступеневого окисно-органосольвентного способу делігніфікації січки пшеничної соломи в системі оцтова кислота-вода-пероксид водню-етиловий спирт та брала участь у написанні статті)

Патент на корисну модель:

7. Барбаш ВА, Трембус ІВ, Соколовська НВ (Семененко НВ). Спосіб отримання окисно-органосольвентного волокнистого напівфабрикату. Деклараційний патент на корисну модель № 116587 від 25.05.2017. бюл. № 10, 2017 р. (Особистий внесок дисертанки: проводила патентний пошук найближчих аналогів, брала участь у підготовці патенту)

Тези доповідей:

8. Попадинець АВ, Соколовська НВ (Семененко НВ), Трембус ІВ. Окисно-органосольвентне варіння пшеничної соломи. Матеріали XIII міжнародної науково-практичної конференції (для студентів, аспірантів і молодих вчених) “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”; 2017 листопад 29-30; Київ. Київ 2017, с. 74-75 (Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез).

9. Попадинець АВ, Соколовська НВ (Семененко НВ), Трембус ІВ. Вплив вмісту відпрацьованих щолоків на показники якості солом'яної целюлози.

Матеріали XV міжнародної науково-практичної конференції (для студентів, аспірантів і молодих вчених) “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”; 2018 листопад 28-29; Київ. Київ 2018, с. 155-156 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

10. Соколовська НВ (Семененко НВ), Конотопчик АВ, Стечак ІА, Трембус ІВ. Папір із солом'яної целюлози. Матеріали науково-практичної конференції “Гуманітарні та природничі науки: актуальні питання”; 2019 жовтень 25-26; Івано-Франківськ. Івано-Франківськ 2019, с. 137-139 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

11. Sokolovska NV (Semenenko NV), Konotopchik AV, Trembus IV. The influence of the use of oxide-organosolvent spent liquor on the quality of pulp from straw. Матеріали VI міжнародна науково-практичної конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти”; 2019 листопад 14-15; Київ. Київ 2019, с. 55-57 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

12. Trembus I, Semenenko N, Tinytska Y. Microscopic investigation of oxidative-organosolvent straw cellulose. XV international scientific and practical conference “Modern science and practice”; 2020 may 4-5; Bulgaria. Bulgaria 2020, p. 53-55 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

13. Trembus I, Semenenko N, Tinytska Y. Prospects for the development of modern science and practice. XVI international scientific and practical conference “Prospects for the development of modern scientific and practical”; 2020 may 11-12; Austria. Austria 2020, p. 117-119 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

14. Семененко НВ, Свінцицький О, Трембус ІВ. Отримання солом'яної целюлози в системі «оцтова кислота-пероксид водню-етилловий спирт». Матеріали XVIII міжнародної науково-практичної конференції (для студентів,

аспірантів і молодих вчених) “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”; 2020 травень 21-22; Київ. Київ 2020, с. 153-155 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

15. Sokolovska N (Semenenko N), Halysh V, Trembus I. Agricultural residues delignification. Матеріали XVIII міжнародної науково-практичної конференції (для студентів, аспірантів і молодих вчених) “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”; 2020 травень 21-22; Київ. Київ 2020, с. 139-141 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

16. Соколовська НВ (Семененко НВ), Галиш ВВ, Ніколайчук АА, Трембус ІВ. Сорбція метиленового синього органосольвентним лігніном. Матеріали XXI міжнародної науково-практичної конференції “Екологія. Людина. Суспільство.”; 2020 травень 21-22; Київ. Київ 2020, с. 231-234 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).