

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інженерно-хімічний факультет

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

«На правах рукопису»

УДК 676.18

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ М. Д. Гомеля

«___» _____ 2022 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161-Хімічні технології та інженерія

**на тему: «Низькотемпературна окисна технологія перероблення стебел
пшеничної соломи»**

Виконала: студентка II курсу, групи ЛЦ-01мн

Тіницька Єлизавета Юріївна _____

Науковий керівник: доцент, к.т.н., доцент Трембус І.В. _____

Рецензент _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Рецензент _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студентка _____

Київ – 2022 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Інженерно-хімічний факультет
Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою
Спеціальність (спеціалізація) – 161 Хімічні технології та інженерія (Хімічні технології переробки деревини та рослинної сировини)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ М.Д. Гомеля

«__» _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студентки

Тіницькій Єлизаветі Юріївні

1. Тема дисертації: «Низькотемпературна окисна технологія перероблення стебел пшеничної соломи»,
науковий керівник дисертації: Трембус І.В., кандидат технічних наук, доцент, затверджені наказом по університету від «19» квітня 2022 р. № НС/19/2022.
2. Термін подання студентом дисертації: «10» червня 2022 р.
3. Об'єкт дослідження: процеси одержання із стебел пшеничної соломи окисно-органосольвентної целюлози, застосування відпрацьованих розчинів.
4. Предмет дослідження: технологічні параметри процесу одержання целюлози із стебел пшеничної соломи та використання відпрацьованих розчинів.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: дослідити хімічний склад стебел пшеничної соломи; розробити технологію одержання целюлози окисно-органосольвентною делігніфікацією із стебел соломи; одержати математичні моделі процесу окисно-органосольвентних варіантів пшеничної соломи; визначити показники вибіркості розчинення лігніну; запропонувати шляхи використання відпрацьованих щолоків, утворених в процесі делігніфікації пшеничної соломи.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: хімічний склад пшеничної соломи; умови проведення процесу делігніфікації; графічні залежності впливу каталізатора на показники якості целюлози; показники вибірковості розчинення лігніну; показники якості солом'яної целюлози, фізико-механічні характеристики; математичні моделі, кінетичні характеристики; лігнін-вуглеводна діаграма; ІЧ спектри окисного лігніну та солом'яної целюлози.

7. Орієнтовний перелік публікацій: За результатами дисертаційної роботи опубліковано шість наукових праць, з яких 4 тези доповідей на міжнародних конференціях, 1 стаття у фаховому виданні, 1 стаття у міжнародному науковому журналі.

8. Дата видачі завдання 1 лютого 2022 року

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Погодження теми магістерської дисертації та змісту магістерської дисертації	11.01.22- 15.01.22	
2.	Оформлення літературного огляду за темою дослідження, обґрунтування методики проведення досліджень	15.01.22- 12.02.22	
3.	Одержання органосольвентної целюлози з стебел пшеничної соломи	11.01.22- 20.02.22	
4.	Виконання математичної обробки отриманих експериментальних даних	20.02.22- 19.03.22	
5.	Визначення кінетичних характеристик процесу делігніфікації	22.03.22- 23.04.22	
6.	Визначення шляхів застосування відпрацьованих розчинів	10.04.22- 23.04.22	
7.	Оформлення магістерської дисертації, підготовка презентації	10.05.22- 11.06.22	

Студентка _____ Є.Ю.Тіницька

Науковий керівник дисертації _____ І.В. Трембус

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 108 стор., 22 рис., 13 табл., 66 першоджерел, 1 додаток

Актуальність теми: Відсутність сировинної бази є основним бар'єром для збільшення обсягів виробництва, розширення асортименту продукції вітчизняної паперової галузі та заміщення імпорту. Вступ України до СОТ дає усі підстави стверджувати, що існують об'єктивні передумови для подальшого розвитку вітчизняної ЦПП та збільшення випуску паперу і картону.

Технології окисно-органосольвентних варінь хвойної та листяної деревини достатньо широко висвітлені в літературі на відміну від одержання волокнистих напівфабрикатів із недеревної рослинної сировини (НДРС), насамперед, пшеничної соломи. Особливого розвитку набули варіння з використанням пероксокарбонових кислот. Ефективними каталізаторами окислення лігніну пероксидом водню є сполуки перехідних металів – хрому, молібдену, вольфромату. Пероксокарбонові кислоти, як і більшість гідропероксидів, хімічно нестабільні, головним чином внаслідок впливу домішок металів змінної валентності. Підвищення стабільності пероксокислот помітно ефективніше при додаванні лимонної кислоти. Тому такі окисно-органосольвентні технології є одним із перспективних напрямків одержання целюлози із недеревної рослинної сировини.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота пов'язана з виконанням ініціативної теми «Розробка інноваційних технологій рослинного ресурсозбереження», номер реєстрації 0116U006210, дата реєстрації 11.05.2016, термін дії з 04.2016 по 12.2021.

Мета і задачі дослідження. *Мета магістерської дисертаційної роботи* полягає у розробці нової екологічно безпечної технології одержання із пшеничної соломи окисно-органосольвентним способом делігніфікації целюлози і комплексне використання відпрацьованих розчинів.

Для досягнення вказаної мети було поставлено наступні задачі:

1. Дослідити вплив основних технологічних параметрів: тривалості і температури варіння та вмісту каталізатора на показники якості солом'яних волокнистих напівфабрикатів.
2. Одержати математичні моделі процесу окисно-органосольвентного варіння пшеничної соломи з використанням методів математичного планування експерименту.
3. Визначити показники вибіркості розчинення лігніну для дослідженого способу делігніфікації стебел пшеничної соломи.
4. Отримати кінетичні характеристики процесу делігніфікації рослинної сировини.
5. Проаналізувати відпрацьовані розчини та запропонувати шляхи їх використання.

Об'єкт дослідження – процеси одержання целюлози із пшеничної соломи, вилучення твердого залишку з відпрацьованих щолоків

Предмет дослідження – визначення технологічних параметрів процесу одержання окисно-органосольвентної солом'яної целюлози, параметрів процесів переробки та утилізації відпрацьованих щолоків.

Методи дослідження: Для визначення хімічного складу рослинної сировини, показників якості солом'яної целюлози використовували хімічні, фізико-хімічні та фізико-механічні методи аналізу.

Для одержання математичних залежностей показників якості окисно-органосольвентної солом'яної целюлози від її технологічних параметрів використовували метод повного факторного експерименту, а для пошуку оптимальних значень технологічних параметрів процесу одержання солом'яних

ВНФ – метод багатокритеріальної оптимізації з використанням узагальненої функції бажаності Харінгтона.

Інфрo – червоний спектр (ІЧ) окисногого лігніну реєстрували на спектрофотометрі “Specord M80” (“Carl Zeiss”, Німеччина) в діапазоні 300–4000 cm^{-1} .

Наукова новизна одержаних результатів: вперше показано можливість одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів окисно-органосольвентним способом делігніфікації стебел пшеничної в системі оцтова кислота-вода-пероксид водню-лимонна кислота. Встановлено вплив витрат делігніфікуючих реагентів, тривалості варіння та витрат каталізатору на показники якості одержаних ВНФ. Визначено умови та встановлено залежності між параметрами процесів вилучення з відпрацьованих щолоків окисного лігніну.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблена технологія одержання окисно-органосольвентних солом'яної целюлози дозволяє зменшити обсяги використання деревини в ЦПП; енергетичні витрати на підготовку рослинної сировини до варіння, на стадіях варіння і розмелювання ВНФ та зменшити екологічне навантаження на довкілля; частково замінити деревну целюлозу на солом'яні ВНФ в композиції масових видів картонно-паперової продукції.

Результати досліджень впроваджено у навчальний процес при викладанні курсу лекцій «Хімія деревини та синтетичних полімерів», «Технологія целюлози» та «Хімічна переробка недеревної рослинної сировини», при виконанні нових лабораторних робіт з курсу «Методи досліджень процесів одержання та переробки волокнистих напівфабрикатів», магістерських і дипломних робіт студентів спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія» кафедри екології та технології рослинних полімерів НТУУ «КПІ імені Ігоря сікорського».

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на міжнародних конференціях:

– XX міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання», Київ, 28-29 квітня 2021 р;

– VI international science conference on basic sciences, arts, business and education, internet technologies and society «Trends and directions of development of scientific approaches and prospects of integration of internet technologies into society», 23-26 february, 2021, Stockholm, Sweden;

– Proceedings of I international scientific and practical conference «Modern research in world science», 17-19 april, 2022, Lviv;

– XXI міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання», Київ, 27-28 квітня 2022 р.

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано шість наукових праць, з яких 4 тези доповідей на міжнародних конференціях, 1 стаття у фаховому виданні, 1 стаття у міжнародному науковому журналі.

СОЛОМА ПШЕНИЧНА, ПЕРОКСООЦТОВА КИСЛОТА, ДЕЛІГНІФІКАЦІЯ, ЦЕЛЮЛОЗА, ВИХІД, ЗАЛИШКОВИЙ ЛІГНІН, КАТАЛІЗАТОР, РІВНЯННЯ РЕГРЕСІЇ, ОПТИМІЗАЦІЯ, ВІДПРАЦЬОВАНИЙ ЩОЛОК

ABSTRACT

Master's dissertation: p. 108, fig. 22, tabl. 13, sources 66, addition 1.

Relevance of the topic: The lack of a production base is the main barrier for increasing the volume of production, expanding the assortment of domestic paper products and replacing imports. Ukraine's accession to the WTO gives all grounds to state that there are positive conditions for the further development of the domestic papermaking industry and increase in the production of paper and cardboard.

Technologies of oxidative-organosolvent brews of coniferous and deciduous wood are widely enough covered in the literature in contrast to obtaining fibrous semi-finished products from non-timber plant raw materials (RWS), first of all, wheat straw. Special development was given to peroxocarboxylic acid brews. Transition metal compounds such as chromium, molybdenum, and wolframate are effective catalysts for hydrogen peroxide oxidation of lignin. Peroxycarboxylic acids, like most hydroperoxides, are chemically unstable, mainly as a result of impurities of metals of variable valence. Increasing the stability of peroxy acids is noticeably more effective when citric acid is added. Therefore, such oxidation-organosolvent technologies are one of the promising directions for obtaining cellulose from non-timber plant raw materials.

Relation of the work to scientific programs, plans, topics. The dissertation work is related to the implementation of the initiative topic "Development of innovative technologies for plant resource conservation", registration number 0116U006210, registration date 11.05.2016, valid from 04.2016 to 12.2021.

Goals and objectives of the research. The goal of the master's dissertation work is to develop a new environmentally safe technology of obtaining from wheat straw by oxidative-organosolvent method of delignification of cellulose and integrated use of waste solutions.

To achieve the above goal, the following tasks were set:

1. To study the influence of the main technological parameters: the duration and temperature of brewing and catalyst content on the quality indicators of fibrous semi-finished products from straw.

2. To obtain mathematical models of the process of oxidation-organosolvent cooking of wheat straw, using the methods of mathematical planning of the experiment.

3. To determine lignin dissolution selectivity indices for the investigated method of wheat straw stalk delignification.

4. Obtain the kinetic properties of the process of delignification of vegetable raw materials.

5. Analyze the spent solutions and suggest ways to use them.

The object of the research - processes of obtaining pulp from wheat straw, extraction of the solid residue from spent lyes.

Subject of research - determining the technological parameters of the process of production of oxidative organosolvent straw pulp, parameters of the processes of processing and disposal of waste lyes.

Methods of research: To determine the chemical composition of plant raw materials, quality indicators of straw pulp we used chemical, physical and chemical and physical-mechanical methods of analysis.

To obtain mathematical dependences of quality indicators of oxidation-organosolvent straw pulp from its technological parameters we used the method of complete factor experiment, and to find the optimal values of technological parameters of the process of obtaining straw FSFP we used the method of multicriteria optimization using the generalized Harrington desirability function.

Infra-red spectrum (IR) of oxidized lignin was recorded on a spectrophotometer "Specord M80" ("Carl Zeiss", Germany) in the range of 300-4000 cm^{-1} .

Scientific novelty of the obtained results: the possibility of obtaining straw-fiber semi-finished products by oxidative-organosolvent method of wheat stalk delignification in the system acetic water-hydrogen peroxide-lemonic acid has been shown for the first time. The effect of delignifying reagent consumption, cooking time and catalyst consumption on the quality parameters of the obtained FSFPs has been

established. The conditions and dependencies between the parameters of the processes of extraction of oxidative lignin from spent lyes were determined.

Practical significance of the obtained results. The developed technology of obtaining oxidation-organosolvent straw-cellulose allows to reduce the use of wood in Pulp and paper industry; energy costs for the preparation of vegetable raw materials for brewing, at the stages of brewing and milling FSFP and reduce the ecological impact on the environment; partially replace wood pulp with straw FSFP in the composition of mass types of cardboard and paper products.

The results of the research are implemented in the educational process when teaching the course of lectures "Chemistry of wood and synthetic polymers", "Technology of cellulose" and "Chemical processing of non-wood plant raw materials", when performing new laboratory works on the course "Research methods of production and processing of fibrous semi and diploma works of students of specialty 161 "Chemical technology and engineering" of the department of ecology and technology of plant polymers National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute".

Approbation of the results of the dissertation. The main provisions of the dissertation work were presented and discussed at international conferences:

- XX International Scientific and Practical Conference of Students, Aspirants and Young Scientists "Resource-Environmental Technologies and Equipment", Kyiv, 28-29 June 2021;

- VI International Medium Conference based on scientific sciences, arts, business and education, Internet technologies and social science "Trends linking trends in scientific development and reflection on the development of Internet cultures in social life", February 23-26, 2021, Stockholm,

- Proceedings of the I International Scientific and Practical Conference "Modern research in world science", April 17-19, 2022, Lviv;

- The XXI International Scientific and Practical Conference of Students, Aspirants and Young Scientists "Resource and energy saving technologies and equipment", Kyiv, April 27-28, 2022.

Publications. According to the results of the dissertation work six scientific works were published, including 4 theses of reports at international conferences, 1 article in a special edition, 1 article in an international scientific journal.

WHEAT STRAW, PEROXOACETIC ACID, DELIGNIFICATION,
CELLULOSE, YIELD, RESIDUAL LIGNIN, CATALYST, REGRESSION
EQUATION, OPTIMIZATION, SPENT LIQUOR.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ОДИНИЦЬ.....	14	14
ВСТУП.....	15	15
1 ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА В ЦЕЛЮЛОЗНО-ПАПЕРОВІЙ ГАЛУЗІ.....	17	
1.1 Характеристика злакових культур.....	17	
1.1.1 Особливості мікроскопічної будови та хімічного складу сільськогосподарських рослин.....	19	
1.2 Делігніфікація рослинної сировини пероксикарбонними кислотами.....	23	
1.2.1 Каталізатори в окисно – органосольвентних варіннях.....	25	
1.3 Шляхи використання окисного лігніну.....	27	
1.4 Перспективи переробки пшеничної соломи для виробництва целюлози в Україні.....	28	
1.5 Вибір напрямку досліджень.....	32	
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	34	
2.1 Характеристика пшеничної соломи.....	34	
2.2 Методи досліджень.....	35	
2.2.1 Одержання солом'яної целюлози.....	35	
2.2.2 Дослідження відпрацьованих розчинів.....	36	
2.3 Методики та прилади контролю якості сировини та волокнистих напівфабрикатів	36	
2.4 Математична обробка результатів експерименту	37	
3 ОДЕРЖАННЯ СОЛОМ'ЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ В СИСТЕМІ ОЦТОВА КИСЛОТА-ВОДА-ПЕРОКСИД ВОДНЮ.....	39	
3.1 Вплив витрат каталізатора на якість целюлози.....	39	
3.2 Математична обробка результатів експерименту.....	45	
3.3 Визначення кінетичних характеристик процесу делігніфікації.....	48	
3.4 Лігнін вуглеводна діаграма.....	51	

4. ВИКОРИСТАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЩОЛОКІВ.....	53
4.1 Варіння з відпрацьованими щолоками.....	53
4.2 Інфрачервоне дослідження окисного лігніну та солом'яної целюлози.....	55
5 СТАРТАП ПРОЕКТ.....	57
6 ЗАХОДИ ЩОДО ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА....	72
6.1 Робота з шкідливими речовинами.....	73
6.2 Техніка безпеки при використанні пероксиду водню.....	74
6.3 Повітря робочої зони.....	75
6.4 Лабораторне освітлення.....	77
ВИСНОВКИ.....	80
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	82
ДОДАТОК ПУБЛІКАЦІЇ НА ТЕМУ МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ....	88

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ОДИНИЦЬ

- Абс. сух. сировина - абсолютно-суха сировина
- Абс. сух. целюлоза - абсолютно-суха целюлоза
- ВНФ - волокнистий напівфабрикат
- °ШР - градус Шоппер-Ріглера
- ЦРА- центробіжно-розмелювальний апарат
- ЛРК- лабораторний розмелювальний комплекс
- ЛА - листовідливний апарат
- СЖВ - смоли, жири, воски
- НДРС - недеревна рослинна сировина
- к.п.п. - кількість подвійних перегинів
- ІЧ – спектроскопія- інфрачервона спектроскопія
- Сл селективність
- СД ступінь делігніфікації
- СВВ ступінь вилучення вуглеводнів

ВСТУП

Целюлозно-паперова промисловість (ЦПП) України показала останніми роками досить позитивні результати зростання обсягів виробництва. При цьому резерви інтенсивного розвитку залишилися лише на середніх і малих підприємствах. Можливості нарощування обсягів виробництва на великих підприємствах за рахунок інтенсивних чинників практично вичерпані. Розвиток целюлозно-паперової промисловості в країні залежить, насамперед, від споживання її продукції. Виробничі потужності целюлозно-паперових підприємств України завантажені лише на 30 %, а близько 50 % картонно-паперової продукції імпортується в країну [1, 2]. На сьогодні продукція вітчизняних підприємств галузі на 80 % виробляється з вторинної сировини, що негативно впливає на її якість. Ця проблема обумовлена відсутністю власного виробництва целюлозних напівфабрикатів. Вирішити цю проблему можливо шляхом використання однорічних рослин і відходів сільського господарства для виробництва целюлозовмісних матеріалів різного призначення [3, 4].

За останні 20 років у світі суттєво змінилися принципи оцінювання способів отримання целюлози. Більш жорсткі вимоги до складу стоків і газоподібних викидів промислових підприємств поставило питання щодо необхідності відмови від технологій, які передбачають використання сполук хлору та сірки. Це стимулювало пошук альтернативних шляхів делігніфікації рослинної сировини, які були б більш екологічно безпечними. Проблему забруднення сірководнем, органічними сульфідами та іншими шкідливими сполуками не можливо вирішити тільки за рахунок удосконалення допоміжних процесів і обладнання (абсорбційного, випарного, промивного, содорегенераційного).

Одним із шляхів вирішення екологічної проблеми є розроблення принципово нових способів отримання целюлози. Насамперед це можуть бути каталітичні окислювальні способи делігніфікації рослинної сировини пероксидом водню в кислому середовищі [5, 6].

Ефективними каталізаторами окислення лігніну пероксидом водню є

сполуки перехідних металів – хрому, молібдену, вольфрамату. Вони взаємодіють з пероксидом водню з утворенням проміжних пероксокомплексів [7]. Пероксокарбонові кислоти, як і більшість гідропероксидів, хімічно нестабільні, головним чином внаслідок впливу домішок металів змінної валентності. Підвищення стабільності пероксокислот помітно ефективніше при додаванні лимонної кислоти [8, 9]. Тому такі окисно-органосольвентні технології є одним із перспективних напрямків одержання целюлози із недеревної рослинної сировини.

Метою магістерської дисертаційної роботи є розроблення ресурсозберігаючої та економічно вигідної каталітичної окисно-органосольвентної технології одержання целюлози із стебел пшеничної соломи.

1 ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА В ЦЕЛЮЛОЗНО-ПАПЕРОВІЙ ГАЛУЗІ

1.1 Характеристика злакових культур

Останніми роками в світовій целюлозно-паперовій промисловості розвивається напрямок отримання волокнистих напівфабрикатів (ВНФ) з недеревної рослинної сировини (НДРС). Вільні запаси деревини дуже обмежені в Україні. Вчені активно досліджують альтернативні джерела сировини для одержання целюлози. Потреба в дорогому імпорті сировини зумовлена невеликою кількістю лісів в Україні, несприятливими температурними умовами (поступова зміна клімату) та економічною недоцільністю будівництва та переобладнання підприємств на отримання волокнистих напівфабрикатів з деревної сировини. В Україні за рахунок потужного аграрного комплексу в першу чергу мають значення відходи сільського господарства [3].

Темпи вирубування лісів поступово зростають, що пов'язано з переробленням деревини на целюлозу, технологічні дрова, деревне вугілля і т. д. Якщо до початку Ери зблербства на Землі було 6 млрд. га лісів, то до теперішнього часу на Землі залишилося 4 млрд. га лісів, з них лише 1,5 млрд. га – "не займані" [4].

Потенційні ресурси недеревної рослинної сировини постійно поновлюються і становлять більше 1 млрд. т на рік. Запаси найперспективнішої сировини у світі становлять види (млн. т): солома пшенична – 550, рисова – 180, житня – 60, багаса – 55, тростина та бамбук – по 30. Щорічний приріст споживання недеревних видів рослинної сировини у 1,5 – 2 рази перевищує приріст споживання деревини [4].

Україна є сільськогосподарською країною і, звичайно, ця особливість в майбутньому збережеться, тому солома зернових культур завжди буде потенційною сировиною нашої країни.

Основною перевагою подібної рослинної сировини є її щорічна відновлюваність і можливість перероблення як відомими лужними способами делігніфікації, так і окисно-органосольвентними [5].

НДРС – льон, конопля, джут, кенаф, багасса, солома, очерет – є сировиною для виробництва різних целюлозно-паперових матеріалів в таких країнах як Китай, Індія, Єгипет [4].

Проводиться робота з удосконалення методів заготівлі, зберігання і транспортування, а також із розробкою нових ресурсозберігаючих і більш екологічно чистих способів одержання із неї волокнистих напівфабрикатів [6]. До такої сировини належить пшенична, житня, рисова солома, стебла конопель, кенафу, льону, бавовника, кукурудзи, соняшнику та ін. Пшенична солома викликає значний інтерес, оскільки за даними Міністерства аграрної політики, щорічний потенціал невикористаної соломи в Україні становить до 20 млн. т [10]. Закордоном, зокрема в Іспанії, Франції, Великій Британії та США, для виробництва волокнистих напівфабрикатів із недеревної рослинної сировини використовують як соломку хлібних злаків так і деякі технічні культури. У Китаї майже третину целюлозної продукції виробляють із рисової соломи [11]. Варто зазначити, що в однорічних рослинах і сільськогосподарських культурах найбільш цінною частиною для ЦПП є стебло. Вміст целюлози та довжина елементарних волокон в ньому найбільші, а вміст золи – найменший [11].

В залежності від способу переробки НДРС отриманий волокнистий напівфабрикат може бути використаний як для виробництва різних видів картону, пакувального паперу так і для виробництва писальних та друкарських видів паперу середніх та високих сортів [11].

З усіх видів недеревної рослинної сировини визнані придатними для отримання паперу й картону: солома злакових культур (пшенична, житня, рисова); стебла кукурудзи, олійних та інших технічних культур (бавовнику, льону-кучерявця, соняшнику, рицини, рапсу, хмелю, тютюну, картоплі, коксагизу); дикорослі рослини (очерет, осока, виноградна лоза, чагарникова верба), відходи перероблення льону, конопель і бавовни (закостричене коротке волокно, лляна та конопляна костриця) тощо.

За своїми властивостями всі ці види недеревної сировини можна поділити на дві групи. До першої відносяться волокна льону-довгунця, льону-кучерявця,

конопель, джуту, а також бавовняні та прядильні відходи з різним ступенем заокругленості. Усі ці види сировини містять 75-85 % целюлози, 1-2 % лігніну та мають міцне й довге волокно завдовжки до 10 мм і більше. Друга група включає інші вищезазначені види сировини, які містять від 35 до 52 % целюлози, 13-22 % лігніну, 18-27 % пентозанів. Довжина волокон в них коротша за волокна рослин першої групи [12].

Багато, щоб сировина мала достатньо високий вміст α -целюлози та низький вміст пентозанів. Структура волокна повинна бути такою, щоб забезпечити легкий доступ хімікатів до молекул целюлози; нецелюлозні домішки повинні розміщуватися в клітинах таким чином, щоб їх можна було легко видалити; вміст паренхімних клітин має бути низьким. Важливу роль в одержанні якісної целюлози відіграє також однорідність волокон і невисокий вміст лігніну та діоксиду кремнію [4].

1.1.1 Особливості мікроскопічної будови та хімічного складу сільськогосподарських рослин

Мікроскопічні дослідження показали, що однорічні рослини складаються з менш однорідних волокон у порівнянні з деревиною. Наприклад, стебла злакових культур, на відміну від деревини, захищені епідермісом, який складається з мертвих плоских лусчатих клітин з зубчатими краями. Під епідермісом розташовуються луб'яні волокна, їх кількість сягає до 50 %. Це довгі, тонкі стрічкоподібної форми клітини з загостреними кінцями, що нагадують за своєю формою волокна лібриформу листяної деревини. Середня довжина луб'яних волокон соломи змінюється від 1 до 1,5 мм, середнє співвідношення довжини до ширини становить $(50 - 100) : 1$. Саме такі волокна мають гарні паперотворні властивості. Водночас в недеревній рослинній сировині міститься до 50 % коротких клітин покривного шару – епідермісу, паренхімних, судинних, спіральних та інших клітин, які менш корисні з погляду виробництва волокнистих напівфабрикатів різного призначення [13-15].

Присутність цих клітин зменшує однорідність паперу та фізико-механічні характеристики [16, 17].

Для переважної більшості представників недеревної рослинної сировини середня довжина волокон наближається до довжини волокон деревини листяних порід. Але слід зазначити, що вона менша середньої довжини волокон хвойної деревини і деяких технічних культур (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Розміри рослинних волокон [16, 17]

<i>Сировина</i>	<i>Довжина l, мм</i>	<i>Ширина b, мкм</i>	<i>Відношення l до b</i>
Хвойні породи деревини	1,3 – 5,6	17 – 47	76 – 120
Листяні породи деревини	0,8 – 1,7	17 – 45	40 – 80
Стебла пшеничної соломи	0,3 – 2,0	10 – 17	20 – 110

Негативний вплив на фізико-механічні показники волокнистих напівфабрикатів мають менша довжина і товщина волокон недеревної рослинної сировини [16, 17, 18]. Наземна частина злакових культур складається з стебла, листя і колосу. Відносний вміст морфологічних частин рослин коливається в залежності від виду і сорту рослини, вегетативного періоду, місця вирощування та способу збору [18].

Основну частину елементів злакових культур складають вузькі товстостінні і тонкостінні волокна. Вони за своїми розмірами цілком відповідають вимогам перероблення рослинної сировини на різні види целюлозно-паперової продукції.

У соломи пшениці на поперечному зрізі провідні пучки розміщені двома колами – одне на периферії, а інше в основній паренхимі. На поперечному зрізі міжвузля соломини пшениці видно три системи тканин: епідермальну, основну і провідну (рис. 1.1).

В значній кількості зустрічаються клітини епідермісу, які відрізняються за формою і величиною. Характерними їх особливостями є наявність вічок,

поодиноких пор та зубчатих країв. Вони залишаються здерев'янілими після варіння, внаслідок чого збільшується засміченість паперу.

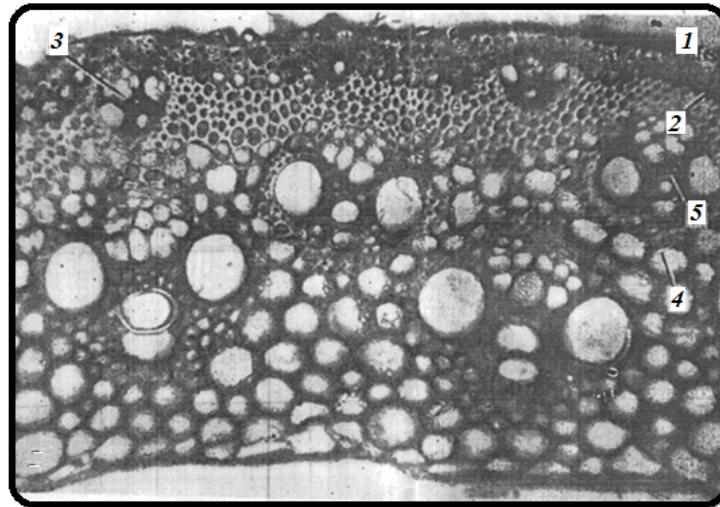


Рисунок 1.1 – Поперечний зріз соломини пшениці: 1 – епідерміс; 2 – склеренхіма; 3 – провідний пучок зовнішнього кільця; 4 – паренхіма; 5 – провідний пучок внутрішнього кільця

Для соломи пшениці характерне розташування провідних пучків двома колами. Під епідермісом є суцільний циліндр склеренхіми, в яку занурені провідні пучки зовнішнього кола. Тяжі волокон, розташованих з зовнішнього боку цих пучків, доходять до епідермісу. До центру від склеренхімного кільця розташована основна паренхіма, в яку занурені провідні пучки. Центральна частина паренхіми утворює серцевину соломини пшениці, яка перетворюється в міжвузля під час подовження стебла. Провідні пучки складаються з елементів флоєми, ксилеми та паренхіми і оточені кільцем склеренхіми [13]. Товщина стінок клітин і розмір порожнин варіюється від дуже широких до вузьких. Значну частину (30 %) складають судини трьох типів: пористі, із спіральними потовщеннями і з кільчатими потовщеннями. Під час варіння судини з кільчатими потовщеннями руйнуються і залишаються стійкіші до хімічних реагентів вторинні кільчаті потовщення. Крім судин зустрічаються трахеїди зі східчастими порами (рис. 1.2) [13].

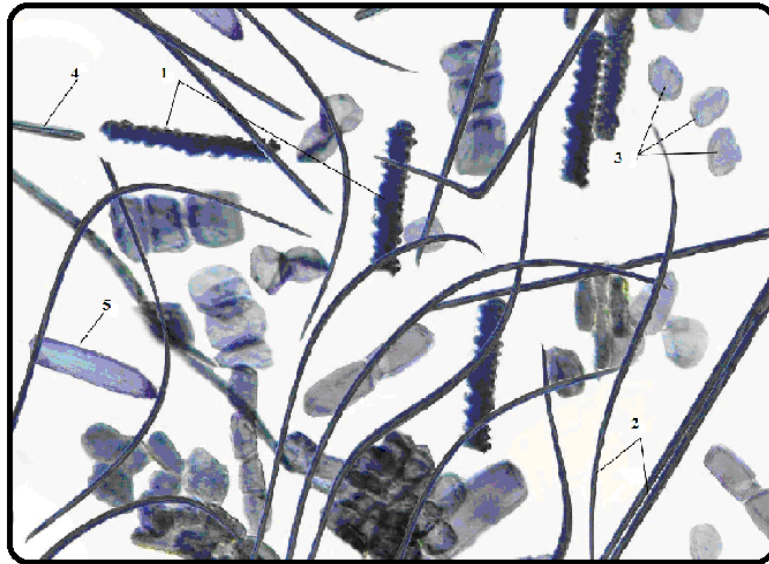


Рисунок 1.2 – Поперечний зріз стебла соломини пшениці: 1 – клітини епідермісу; 2 – скелеренхімні волокна; 3 – паранхімні клітини; 4 – здревянілі прозенхимні клітини; 5 – судина.

Великий відсоток становлять паренхімні клітини (рис. 1.2). Вони дуже різноманітні як за формою, так і за розмірами: від коротких у формі барилець до видовжених. Часто зустрічаються і перехідні форми [13].

За своїм хімічним складом різні морфологічні частини НДРС не рівзначні для целюлозно-паперової промисловості (табл. 1.2). У відходах сільського господарства найбільшу цінність і придатність для ЦПП являє собою стебло [19]. Вміст целюлози в ньому найбільший, а вміст золи – найменший. Інші морфологічні частини цих видів сировини (листя, суцвіття, колосся) менш цінні, а інколи і шкідливі, внаслідок високого вмісту золи. Перш за все це оксид кремнію, який призводить до великих технологічних ускладнень при виробництві ВНФ і знижує їхню якість [14, 16].

Таблиця 1.2 – Хімічний склад рослинної сировини, % [19]

Сировина	Целюлоза	Лігнін	Розчинність у		СЖВ	Пентозани	Зольність
			Воді	NaOH			
Ялина	46,1	28,5	7,3	18,3	2,93	10,7	0,18
Береза	41,0	21,0	2,2	11,2	1,8	28,0	0,47
Пшенична солома	44,3	16,5	10,1	38,4	5,22	26,7	6,65
Стебло	46,2	18,6	6,0	36,2	4,59	26,4	4,18
Листя	42,3	15,2	9,8	40,1	6,51	27,4	9,42
Колос	39,0	17,6	12,0	42,2	6,98	31,2	8,60

Велика кількість пентозанів у складі стебел пшениці дає підстави стверджувати, що волокнисті напівфабрикати з них добре розмелюються і мають хороші паперотворні властивості [17, 18].

1.2 Делігніфікація рослинної сировини пероксокарбовоними кислотами

Пропозиція використовувати високоселективні делігніфікуючі реагенти такі як пероксомурашина або пероксооцтова кислоти не для виділення з деревної сировини холоцеллюлози, а для варіння технічної целюлози, причому з утворенням цих кислот безпосередньо в самому варильному процесі, була висловлена і реалізована вченими Зільберглейтом М. А. і Резінковим В.М. в 1978 році [20]. Вченими було встановлено, що максимальна концентрація пероксооцтової кислоти (ПОК) і пероксомурашиної кислоти (ПОМК) відповідно рівні 4,5 і 12,5 % мас. при їх отриманні ацитильованням пероксиду водню крижаної оцтової кислоти (КК) в присутності 0,5 % об. H_2SO_4 як каталізатор або 80 % мурашиної кислоти (МК). Для успішної делігніфікації деревини такими пероксокислотами (ПОК), як пероксооцтова кислота (ПОК) і пероксомурашина кислота (ПОМК) достатня їх концентрація приблизно 4 і 10 % мас., відповідно. Вченими також було встановлено [20], що за високої концентрації пероксоикислот (2,5 – 4,0 % для ПОК і 8 – 12 % для ПОМК) і за температури (60 –

80 ° C), лімітуючою стадією делігніфікації є дифузійна, що має низьку енергію активації процесу (15 – 23 кДж / моль). За більш низьких температур і концентраціях варильного розчину процес делігніфікації характеризується значно вищою енергією активації 100 – 125 кДж / моль [20].

Зільберглейтом М.А. і Резніковим В.М. було встановлено, що протолігнін хвойних порід з точки зору його активності, у взаємодії з ПОК містить як би дві фракції, активність яких різниться в 3,5 рази, причому більш активна частина становить лише 25 % від усього протолігніну [20].

Спосіб MILOX був запропонований фінським вченими Сандкюстом і Поппіусом. В даному способі в двох з трьох (або в одній з двох) ступенів бере участь ПОМК або ПОК, що утворюються в умовах варіння при додаванні пероксиду водню в концентровану мурашину (85 - 97%) або оцтову (80 - 100%) кислоти [21].

Спочатку спосіб MILOX розроблявся з використанням тільки ПОМК, і лише в один ступінь. Пізніше, за необхідності скорочення витрат пероксиду водню вченими було запропоновано триступеневий спосіб варіння [21-24]. В такий спосіб делігніфікації вдалося отримати целюлозу, яка легко вибілюється, з трісок різних порід деревини.

Пероксокарбонові кислоти, як і більшість гідропероксидів, хімічно нестабільні, головним чином внаслідок впливу домішок металів змінної валентності. Розробники способу MILOX дослідили, що підвищення стабільності пероцтової кислоти помітно ефективніше при додаванні лимонної кислоти (0,3 % об., що становить 1,5 % від мас. абс. сух. деревини) [25-27].

В результаті MILOX способу варіння із застосуванням пероксомурашиної кислоти вдається отримати целюлозу з низьким значенням числа Каппа (для берези 3,5, для сосни 9 од. Каппа) і з виходом від 40 до 43 % від маси абс. сух. деревини, майже не залежних від витрат пероксиду водню [28-30].

Висока корозійна дія МК створює ряд серйозних проблем. Внутрішню поверхню варильного котла необхідно покривати тонкою плівкою цирконію, а інші вузли, що контактують з МК, виготовляти з високоякісної кислототривкої

сталі.

Автори роботи [31] запропонували проводити процес делігніфікації осики в системі пероцтова кислота-ізобутиловий спирт-вода за наступного режиму: попереднє просочення трісок пероцтовою кислотою за її концентрації 150 г/л, температури 50 °С, протягом 2 год (ГМ 5:1). Відбір 40 % відпрацьованої кислоти, з наступною її заміною на ізобутиловий спирт. Підйом температури до 90 °С становив 15 хв а процес варіння – 120 хв [31]. В результаті процесу делігніфікації отримують целюлозу з виходом 67,7 – 67,9 %, білістю 82,7 - 84,6 % і високими показниками механічної міцності. Присутність ізобутилового спирту у процесі делігніфікації деревини пероцтовою кислотою збільшує вихід целюлози на 1-2 % при зменшенні її жорсткості у 1,6 разів і збільшенні білості на 5,8 % [31].

1.2.1 Каталізатори в окисно – органосольвентних варіннях

Перспективні напрямки в розвитку технологій органосольвентних варінь рослинної сировини пов'язані, насамперед, з використанням окислювачів. Їх застосування дозволяє підвищити вміст целюлози в вихідному продукті.

В якості окислювачів, що здатні делігніфікувати деревену і недеревну рослинну сировину, використовують пероксид водню і озон. Ці реагенти є екологічно чистими. Процес делігніфікації, як правило, здійснюється в розчинах органічних кислот або спиртів.

В літературі [32] відомі способи отримання волокнистих напівфабрикатів варінням деревини в оцтовій кислоті в присутності пероксиду водню. В якості каталітичних добавок використовували пероксокомплекси перехідних елементів, таких як вольфрамат натрію або молібдат натрію. Каталітична схема делігніфікації включає в себе, при взаємодії H_2O_2 з Na_2WO_4 , утворення пероксокомплексу Na_2WO_8 . Такий комплекс сприяє процесу окислення оцтової кислоти в пероксооцтову з одночасною регенерацією Na_2WO_4 [32].

В роботі [33] наведено результати складу целюлозовмісного продукту, який отримано під час варіння соснової деревини в оцтовій кислоті з

використанням HCl (0,15 – 0,45 %), в якості каталізатора, за температури 115 та 130 °C. Целюлоза мала вихід 43,3 % та містила до 9,5 % залишкового лігніну.

В літературі є приклади варіння целюлозовмісної сировини в лужному варильному розчині в присутності органічних добавок, таких як етиленсульфід, пропіленсульфід, етиленімін, вінілацетат, вінілетилкетон і інші в кількості від 1 до 10 % від маси сухої сировини [34].

При додаванні нонілфенолу, резорцину або пірокатехіна в кількості 1 – 5 % від маси абс. сух. деревини спостерігалось зниження залишкового лігніну в целюлозному продукті за співвідношення етанол : добавка від 1 : 0,1 до 1 : 0,02 [35].

Аналогічний ефект спостерігається і в присутності добавки на основі оксиду алюмінію, взятого в кількості 15 – 30 % від маси абс. сухих трісок. Оксид алюмінію попередньо модифікували іонами металу, такими як магній, цинк, кальцій, кобальт, нікель, хром, залізо [32].

Є відомості [35] про використання за водно-етанольному варіння трісок різних порід деревини добавок суміші оксиду алюмінію і пальмітиновокислого алюмінію (або пропілат алюмінію) за їх витрат від 0,1 до 5,0 % від маси абс. сух. трісок. Співвідношення оксиду алюмінію до пальмітиновокислого алюмінію варіювалося від 1 : 0,04 до 1 : 0,4, а до пропілат алюмінію – від 1 : 0,008 до 1 : 0,08.

Спілкою вчених [33-35] було проведено дослідження з вивчення каталізу делігніфікації деревини в системі «пероксид водню – оцтова кислота – вода» з вольфраматом і молібдатом натрію (Na_2WO_4 і Na_2MoO_4) і фосфорновольфрамовою кислотою ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) [33]. Використання цих каталізаторів при варінні деревини в системі $\text{AsOH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 50 : 15 : 35$ дозволило в значній мірі поглибити процес делігніфікації. Дослідження проводилися за температури 80 °C, тривалістю 60 хв і гідромодуля 10 : 1. В якості вихідної сировини використовували тирсу ялиці. Результати досліджень показали, що вихід отриманої целюлози не знизився, як у випадку використання сірчаної

кислоти. З трьох згаданих каталізаторів найбільшу селективність процесу делігніфікації показали Na_2WO_4 і Na_2MoO_4 [33].

Вченими [36] було знайдено оптимальний склад варильного розчину, який забезпечив найкраще поєднання виходу целюлози та її показників міцності. За витрати каталізатора 5 % від маси абс. сух. деревини, масовій частці H_2O_2 в розчині 25 % і витраті H_2O_2 на варіння 35 – 40 % від маси деревини, ГМ 5 : 1, було отримано хвойну органосольвентну целюлозу з такими показниками міцності: розривна довжина 10 000 м, опір роздиранню 375 мН, опір зламу 800 к.п.п. Вихід целюлози становив – 70 % від маси абс. сух. деревини, вміст залишкового лігніну 4 % від маси сировини [36].

1.3 Шляхи використання окисного лігніну

Значущим фактором впровадження будь-якого нового способу виробництва волокнистих напівфабрикатів є розробка раціональної схеми використання відпрацьованих щолоків. Залежно від методу делігніфікації рослинної сировини, відпрацьовані розчини можуть бути застосовані повторно, направлені на хімічну переробку або регенерацію.

Одним із найпоширеніших способів використання відпрацьованого щолоку є його рецикл, а саме додавання в певній кількості до свіжого варильного [37].

З окисно – органосольвентних відпрацьованих щолоків можна вилучити лігнін з метою подальшого його застосування в суміжних галузях промисловості. Так як до складу лігніну входять гваяцилпропанові, сірінгілпропанові і п-оксіфенілпропанові структури [38]. За його окисної або відновлювальної деструкції утворюються ароматичні і фенольні сполуки, найбільш важливими з яких вважають ванілін, бузковий альдегід, п-гідроксибензальдегід, пирокатехин, пирогаллол, фенол [38].

Лігнін, який знаходиться у відпрацьованих щолоках використовується у виробництві різних композиційних матеріалів [39, 40]. Дослідниками показано можливість отримання композиційного матеріалу з відходів лігніну і поліетилену в якості термопластичного зв'язуючого. Такі матеріали можуть

використовуватися, наприклад, у виробництві будівельних виробів, облицювальних і теплоізоляційних матеріалів [39].

В літературі відомі приклади застосування лігніну як наповнювача в клей для взуття з метою економії самого клею, підвищення міцності і технологічних характеристик кінцевого виробу [41].

Вченими [42] було встановлено, що медичний препарат, під назвою поліфепан, який виготовлено на основі лігніну, має високі сорбційні властивості. Медичний лігнін має високу адсорбційну здатність по відношенню до різних мікроорганізмів - носіїв інфекційних захворювань [42].

Запропоновано застосовувати оцтово – кислотні лігніни, як ентеросорбент [43]. Адсорбційна активність зразків оцтово – кислотних лігнінів по метиленовому синьому і желатину у 2 рази перевершує активність промислового ентеросорбенту поліфепану [43].

Відомі дослідження [44] використання лігніну при отриманні антикорозійних матеріалів для захисту металевих поверхонь від корозії. Лігнін піддають спеціальній обробці 10 – 20 % – вим водним розчином солі (SnCl_4 , $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, LaCl_3 , ZrCl_3 , ZnCl_2 , $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, TiCl_4 , BiCl_3 і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) в автоклаві за температури 160 – 200 °С, гідромодуля 1:10 протягом 0,5 – 2 годин.

Лігнін також використовують для отримання адсорбентів різного призначення. Наприклад, активоване вугілля, що отримане з лігніну, застосовують для очищення води від органічних домішок [44].

1.4 Перспективи переробки пшеничної соломи в Україні

На ринку картонно-паперової продукції працює понад 380 підприємств. Основною продукцією цих підприємств є таро-пакувальні та санітарно-гігієнічні види паперу і картону, більше 95 % яких, випускається з макулатури [45].

Аналіз асортименту продукції, що випускається картонно-паперовою галуззю України показує, що потреба українського ринку в газетному папері задовольняється за рахунок власного виробництва лише на 25 %, в офсетному папері – на 10 %. В країні практично не випускається крейдований, мішковий і

жиро-непроникний папір, картон для пакування рідких харчових продуктів, папір для декоративного облицювання меблів, а також паперова продукція одноразового використання, така як посуд, упаковка для продуктів і напоїв, пакети, які в Європі прийшли на зміну поліетиленовим і повинні виготовлятися тільки з первинного волокна – целюлози. Для покриття річної потреби України в таких пакетах (5 млрд. штук) необхідно понад 80 000 т паперу. Щоб задовільнити попит на мішковий і пакувальний папір, знадобляться нові виробничі потужності обсягом до 120 000 т паперової продукції в рік [45].

Насамперед відсутність сировинної бази є основною перешкодою для збільшення обсягів виробництва, розширення асортименту продукції української паперової галузі. Тому необхідний пошук власної сировинної бази для вітчизняних підприємств целюлозно-паперової промисловості та, відповідно, збільшення обсягів виробництва газетного, офсетного і пакувального видів паперу.

З огляду на потенціал ринку, а також залежність його гравців від імпортерів продукції і сировинних напівфабрикатів, одним з напрямків розвитку картонно-паперової галузі України є створення підприємств з виробництва сировини (целюлози, механічної маси) з соломи однорічних рослин (пшениця, жито, ріпак та інші).

Технологічні можливості переробки соломи, як сировини, для целюлозно-паперової промисловості дозволяють організувати виробництво двох основних первинних напівфабрикатів – целюлози і хіміко-термомеханічної маси (ХТММ). Отримана з соломи целюлоза використовується в основному для виробництва газетного і друкарського паперу, що не містить або зі зниженим вмістом деревного волокна, а також для поліпшення фізико-механічних властивостей різних видів паперу. Механічно отримані волокна ХТММ широко застосовуються у виробництві різних видів технічного паперу і складових гофрокартону: флютингу (паперу для гофрування) і лайнера (плоских шарів гофрокартону) [46].

Основні типи паперу та можливий відсоток заміни деревної целюлози на солом'яну при виготовленні масових видів паперу і картону наведено в табл. 1.3 [45].

Таблиця 1.3 – Види паперу і можливий відсоток заміни целюлози з деревини [45]

Вид паперу	Основні вимоги до паперу	% використання целюлози із соломи	Коментарі
Газетний	– білість – непрозорість – міцність на розрив – жорсткість	65	У випадку недоступності макулатури механічні волокна плюс целюлоза із соломи будуть відповідною заміною
Для письма та друку	– гладкість – білість – непрозорість – міцність на розрив – товщина – вбирність	75	Для поліпшення характеристик міцності офсетного паперу може знадобитися додаткова кількість наповнювача, що призведе до зниження концентрації целюлози з соломи
Санітарно-гігієнічного призначення	– м'якість – стійкість до вологопоглинання – міцність у вологому стані	65	До 10 – 15 % в папері високої якості
Картон тарний багат шаровий	– гладкість – товщина/щільність – механічна міцність – жорсткість	85	Переважно у верхніх і нижніх шарах для додання білості та гладкості
Тарний картон, включно папір для гофрування	– товщина/щільність – механічна міцність – жорсткість	40	Переважно в складі верхніх шарів в папері для гофрування до 50 – 100 % в залежності від властивостей

Безумовно, важливою характеристикою, що впливає на використання соломи в целюлозо-паперовій промисловості України, є вартість. Виробництво целюлози з соломи обходиться дешевше, ніж з деревини, проте дорожче, ніж з макулатури. Оскільки в Україні має місце дефіцит як деревини, так і макулатури, тому солома може розглядатися як альтернативна сировина для целюлозо-паперової промисловості [47, 48].

Внаслідок більш низької вартості, у порівнянні з деревною целюлозою, використання целюлози з соломи має глобальні перспективи в целюлозо-паперовій промисловості України, навіть незважаючи на деякі недоліки її виробництва.

Аналіз стану та проблем світового ринку напівфабрикатів для виготовлення паперу показав, що в загальному обсязі виробництва паперу і картону максимально використовуються рослинні волокна (75 %), з яких 55 % становлять волокнисті напівфабрикати із хвойної деревини, 20 % – із листяної деревини. У незначній кількості використовується макулатура (близько 20 %) і тільки близько 5 % – волокнисті напівфабрикати із недеревної волокнистої сировини (рис. 1.3) [49].

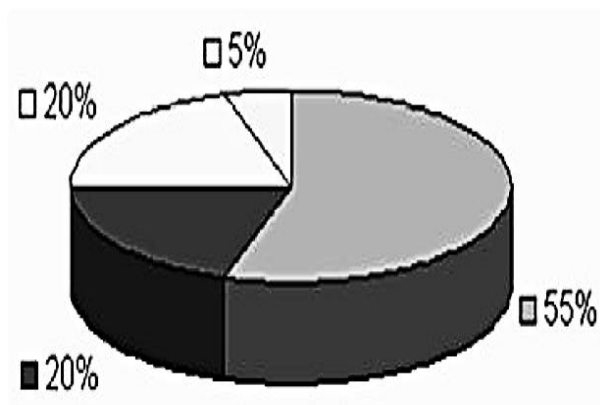


Рисунок 1.3 – Структура світового ринку волокнистих напівфабрикатів для виготовлення паперу

В Україні ця проблема відчувається особливо гостро, оскільки в країні не виробляються волокнисті напівфабрикати, вони імпортуються з Фінляндії, Німеччини, Чехії та інших країн.

Для країн, з невеликими запасами вільної деревини, актуальним є використання для виробництва паперу і картону з недеревної рослинної сировини. Широко використовують недеревну сировину і всі високорозвинені країни Європи, які відчувають проблеми з вільними запасами деревини (Італія, Іспанія, Франція, Англія) [49].

Протягом багатьох десятиріч науковці різних країн проводять дослідження з використання недеревинної волокнистої сировини для виробництва різних видів целюлозно-паперової продукції. Накопичено значний практичний досвід щодо їхнього отримання і перероблення. Досліджено специфічні властивості морфологічної побудови, хімічного складу, способів варіння, вибілювання та застосування волокнистих напівфабрикатів із найбільш перспективних видів недеревної сировини для виготовлення широкого асортименту паперу і картону, а саме: соломи злакових, льону, конопель та відходів від їхнього перероблення, очерету, топінамбуру, ріпаку тощо [46].

Спеціалісти різних галузей науки, об'єднавши свої зусилля, зможуть внести неоціненний внесок в розвиток власного целюлозного виробництва з однорічних рослин шляхом створення ефективних і екологічно безпечних хімічних речовин і сполук для процесів варіння (делігніфікації) і вибілювання волокнистих напівфабрикатів, а також обладнання технологічної лінії для їхнього проведення і впровадження.

1.5 Вибір напрямку досліджень

На даний час гостро відчувається проблема дефіциту деревної сировини при щорічному зростанні попиту на різні види паперу, картону та інші види целюлозно-паперової продукції.

При аналізі доступної інформації можна дійти висновку, що основними способами одержання целюлози у світовій практиці залишаються сульфатний і сульфітний методи для яких основною сировиною є деревина, запаси якої є низькими в нашій країні для повноцінного використання в целюлозно-паперовій промисловості, а також мають негативний вплив на екологію.

До основних причин, які відносять ці способи отримання целюлози до головних джерел забруднення довкілля є потрапляння меркаптанів, сірководню, діоксинів, фуранів у повітря та похідних лігніну у водоймища. Також однією з головних причин є тривалий час самовідновлення деревної сировини.

Для вирішення цієї проблеми існують різні технологічні способи. Одним з таких способів є отримання целюлози з відходів сільського господарства за допомогою окисно-органосольвентних способів делігніфікації, які є більш екологічно безпечними.

Слід зазначити, що вченими досліджено ряд органосольвентних варіантів стебел пшеничної соломи, таких як ASAM, ASAE, MILOX та інші. Головною перешкодою практичному їх застосуванню є використання спиртів та перексиду водню, які мають високу вартість.

Окремо слід зазначити, що пероксокарбоніві кислоти, як і більшість гідропероксидів, хімічно нестабільні, тому окрему увагу слід привернути вивченню використання каталізаторів процесу окисно-органосольвентної делігніфікації рослинної сировини, з метою підвищення стабільності пероксокислот.

Тому в даній роботі основним напрямом досліджень є питання розроблення ресурсозберігаючої та економічно вигідної каталітичної окисно-органосольвентної технології одержання целюлози з власних сировинних запасів України.

2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Характеристика пшеничної соломи

В дослідженнях використовувалась пшенична солома (*Triticum vulgare*), збір якої здійснювали після закінчення вегетативного періоду. Перед проведенням процесу делігніфікації стебла соломи сортували від домішок (листя, вузлів, колосся і трави), подрібнювали до розмірів 15 - 20 мм. Січка соломи зберігалася в ексікаторі для підтримання постійної вологості і хімічного складу.

Хімічний склад стебел пшеничної соломи виконано у відповідності до методик [50], результати наведено на рис. 2.1. Результати визначень показують, що стебла пшеничної соломи характеризується досить високим вмістом мінеральних речовин, з яких 80 – 85 % припадає на частку діоксиду кремнію. За вмістом полісахаридів стебла пшеничної соломи наближаються до листяних порід деревини (рис. 2.1).

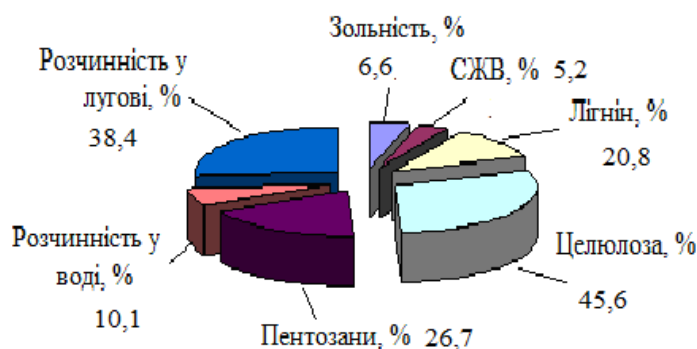


Рисунок 2.1 – Хімічний склад стебел пшеничної соломи

Варто зазначити, що в дослідженій рослинній сировині міститься у декілька разів більше розчинних у NaOH компонентів (крохмалю, пектинів, неорганічних солей, циклічних спиртів, барвників, танідів, геміцелюлоз і низькомолекулярних фракцій целюлози). Такий хімічний склад стебел пшеничної соломи дозволяє зробити висновок про те, що для окисно-органосольвентної делігніфікації досліджуваної рослинної сировини необхідно значно менші витрати варильних реагентів і менша тривалість температурної обробки у порівнянні з традиційними варіннями НДРС до досягнення однакового ступеня делігніфікації [51].

2.2 Методи досліджень

2.2.1 Одержання солом'яної целюлози

При дослідженні процесу одержання целюлози із січки пшеничної соломи в системі “оцтова кислота – вода – пероксид водню” за основу було взято технологічні режими, розроблені авторами роботи [52].

Окисно-органосольвентне варіння проводили варильним розчином, який готували змішуванням льодяної оцтової кислоти (CH_3COOH) з водою (H_2O) за їх співвідношенням 75 : 25 об'ємних %, з додаванням 50 % пероксиду водню (H_2O_2) від маси абс. сух. сировини. Процес делігніфікації проводили за температури 80, 90 та $100 \pm 2^\circ\text{C}$, тривалістю 60, 90, 120, 150 та 180 хв., гідромодуля 10:1. В якості каталізатора використовували лимонну кислоту за її витрат від 0,5 до 3 % від маси абс. сух. сировини.

Початок процесу делігніфікації пшеничної соломи фіксували з моменту досягнення заданої температури. Варіння стебел пшеничної соломи проводили в термостійких колбах ємністю 750 мл (рис. 2.1).

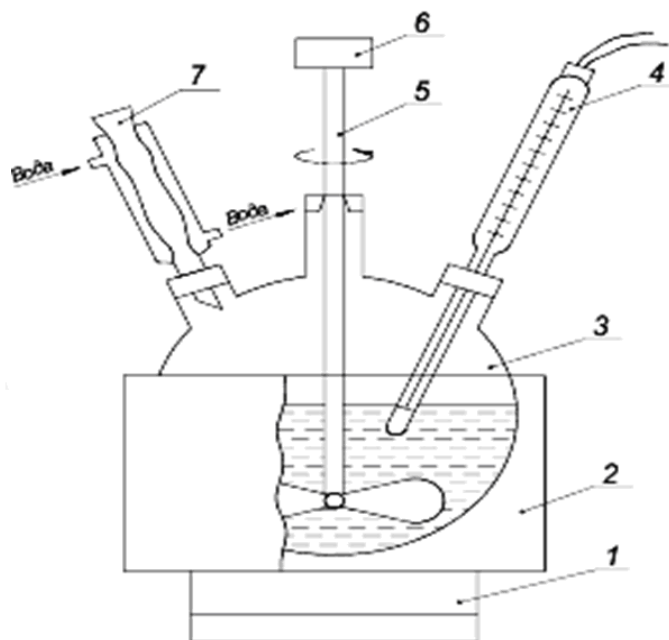


Рисунок 2.2 – Установка для отримання целюлози окисно-органосольвентним способом: 1 – плитка; 2 – водяна баня; 3 – тригорлова колба; 4 – контактний термометр; 5 – мішалка; 6 – мотор мішалки; 7 – зворотній холодильник

В колби завантажували попередньо подрібнену і зважену на технічних вагах січку соломи у кількості 10 г (в розрахунку на абс. сух. сировину). Щоб забезпечити процес варіння і запобігти втратам хімічних реагентів, колби були з'єднані зі зворотніми холодильниками.

По закінченні процесу варіння целюлозу відокремлювали від відпрацьованого щолоку, промивали проточною водою до нейтральних значень рН промивних вод, зневоднювали та висушували до вологості 6 – 8 %. У твердому залишку визначали вихід напівфабрикату, вміст залишкового лігніну та фізико-механічні характеристики у відповідності до стандартних методик [50].

Для визначення фізико-механічних показників солом'яної целюлози проводили її розмелювання в центробіжно-розмелювальному апараті (ЦРА) до ступення млива 60 ± 2 °ШР і на листовідливному апараті (ЛА-1) виготовляли відливки масою 75 г/м^2 [51]. Виготовлення відливок та їх випробування проводили у відповідності з прийнятими методиками [51].

2.2.2 Дослідження відпрацьованих розчинів

Проводили дослідження складу відпрацьованого варильного розчину. Для відпрацьованих варильних розчинів визначались наступні показники: рН розчину; вміст залишкового H_2O_2 , %; вміст перексоцтової кислоти, %. Визначення хімічного складу проводилося згідно з прийнятими методиками [53].

З метою отримання твердого залишку відпрацьований варильний розчин зливали у колбу і залишали у темному місці за кімнатної температури протягом 24 год., а потім фільтрували крізь скляний фільтр (пористість 40), висушували на повітрі до вмісту вологи 7 %.

2.3 Методики та прилади контролю якості сировини та волокнистих напівфабрикатів

Для визначення характеристик сировини та солом'яних волокнистих напівфабрикатів використовували хімічні, фізико-хімічні та фізико-механічні методики у відповідності з нормативними документами.

Вимірювання фізичних показників варильних розчинів та отриманих окисно-органосольвентних солом'яних волокнистих напівфабрикатів здійснювали на наступних приладах:

- рН середовища вимірювався іономером універсальним ЕВ-74;
- розривна довжина визначалася динамометром РМБ-30-2М ;
- міцність на злам під час багаторазових перегибів визначалася приладом І-1-2 при максимальному навантаженні зразка 9,81 Н;
- визначення опору роздиранню проводилося приладом РБ-1;
- розмелювання волокнистих напівфабрикатів здійснювалося в центробіжно-розмелювальному апараті (ЦРА);
- розпуск волокнистих напівфабрикатів проводили в лабораторному розмелювальному комплексі ЛРК-1;
- виготовлення відливок целюлози проводилося на листовідливному апараті (ЛА-1);
- визначення ступеня млива целюлози здійснювалося приладом СР-2;

Інфрачервоний спектр (ІЧ) органосольвентного лігніну реєстрували на спектрофотометрі “Specord M80” (“Carl Zeiss”, Німеччина) в діапазоні хвильових частот 300–4000 см^{-1} . Підготовка зразку для досліджень полягала у розтиранні матеріалу з KBr у співвідношення 1: 9 з подальшим пресуванням у таблетки [54].

2.4 Математична обробка результатів експерименту

Для отримання математичних залежностей показників якості окисно-органосольвентних солом'яних ВНФ від їх основних технологічних параметрів в якості математичного методу планування було використано повний факторний експеримент (ПФЕ) типу 2^n [55, 56]. Вченими досліджено [56], що при виконанні аналогічних робіт експериментальні дослідження проводяться в області, що не є лінійною. Тому в якості математичної моделі обрано поліноми другого порядку.

В якості основних технологічних параметрів, що впливають на показники якості окисно-органосольвентної солом'яної целюлози, розглядалися наступні змінні (x_i), які після проведення ранжирування за ступенем впливу на вихідні

змінні (Y_i), розташовані у наступний ряд: температура варіння, $^{\circ}\text{C}$ (x_1); тривалість варіння, хв. (x_2); рН середовища (x_3); гідромодуль варіння (x_4); ступінь ущільнення (x_5); вологість сировини (x_6); хімічний склад сировини (x_7).

Оскільки для варіння використовувалася рослинна сировина з однаковою вологістю і хімічним складом, ступенем ущільнення, гідромодулем і рН середовища, то фактори $x_3 - x_7$ є сталими в процесі дослідження і тому не враховувалися при одержанні рівнянь регресії.

В якості параметрів оптимізації вибрано наступні показники якості целюлози: вихід целюлози, %, (Y_1); вміст залишкового лігніну, % (Y_2); опір роздиранню, мН (Y_3); розривна довжина, м (Y_4).

Для перевірки однорідності построкових дисперсій використовували критерій Кохрена. Значущість коефіцієнтів одержаної експериментально-статистичної моделі перевіряли за допомогою критерію Стюдента. Перевірку адекватності одержаних математичних моделей виконували з урахуванням критерію Фішера [56].

В результаті розв'язання задачі багатокритеріальної оптимізації з використанням узагальненої функції бажаності Харінгтона D було встановлено компромісну область проведення процесу делігніфікації пшеничної соломи в залежності від основних технологічних факторів.

3 ОДЕРЖАННЯ СОЛОМ'ЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ В СИСТЕМІ ОЦТОВА КИСЛОТА-ВОДА-ПЕРОКСИД ВОДНЮ

3.1 Вплив витрат каталізатора на якість целюлози

Попередніми дослідженнями було встановлено [57], що варіння стебел пшеничної соломи перексооцтовим способом делігніфікації потребує великих витрат пероксиду водню від 75 до 120 % від маси сировини. Ця сполука не регенерується з відпрацьованих щолоків. Тому при проведенні досліджень за основу взято технологічні режими, розроблений авторами роботи [52], в якому витрати окисника вдвічі менші.

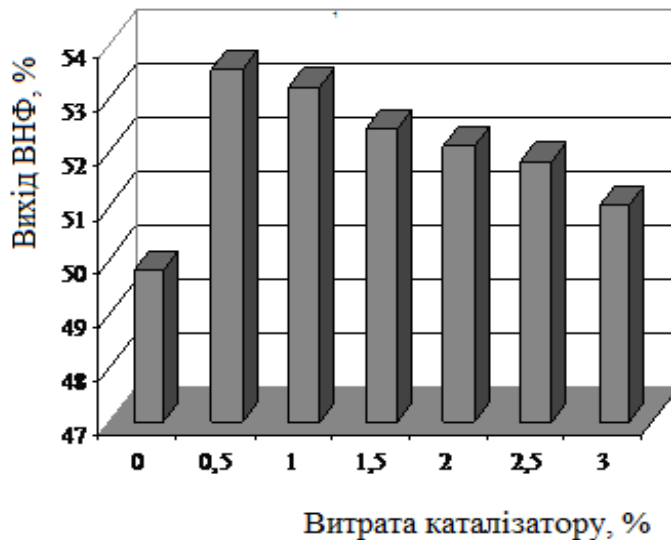
З метою зниження вартості целюлози для процесу варіння запропоновано використовувати в якості каталізатора лимонну кислоту, яка є в рази менш затратною у порівнянні з молібденом та вольфроматом і має багатотонажне виробництво.

Проведено ряд експериментальних досліджень процесу делігніфікації січки пшеничної соломи варильним розчином, який містив льодяну оцтову кислоту та воду, за їх співвідношення 75 : 25 об'ємних %, з додаванням 50 % H_2O_2 від маси абс. сух. сировини, та лимонної кислоти за її витрат від 0,5 до 3,0 % від маси абс. сух. сировини. Делігніфікацію проводили за постійної температури та тривалісті (100 °C, 90 хв.) в скляних колбах за атмосферного тиску. Результати варіння характеризували виходом твердого залишку (у відсотках від маси абс. сух. сировини) і масовою часткою лігніну в твердому залишку (у відсотках) рис. 3.1.

При дослідженні показників якості встановлено (рис. 3.1), що застосування лимонної кислоти призводить до збільшення виходу солом'яної целюлози на 1,5 - 4,1 %, вміст залишкового лігніну зменшується на 0,46 - 0,58 % від маси абс. сух. целюлози. Такі зміни показників якості твердого залишку пов'язані з прискоренням процесу розчинення макромолекул лігніну і переведенням його до варильного розчину і стабілізацією вуглеводної складової рослинної сировини. Також варто відзначити, що перексооцтова кислота хімічно нестабільна, внаслідок впливу домішок металів змінної валентності. Розробники способу

MILOX дослідили, що підвищення стабільності пероцтової кислоти помітно ефективніше при додаванні лимонної кислоти (0,3 % об., що становить 1,5 % від мас. абс. сух. деревини) [25-27].

а)



б)

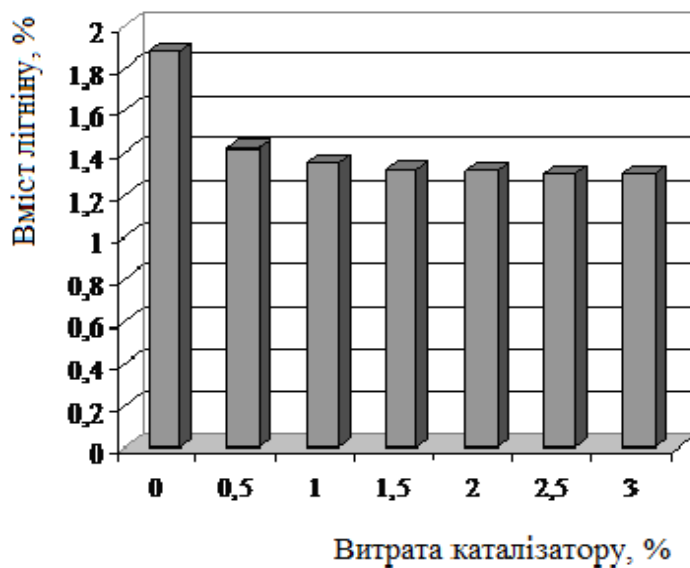


Рисунок 3.1 – Залежність виходу (а) та вмісту залишкового лігніну (б) окисно-органосольвентної солом'яної целюлози від вмісту каталізатора у варильному розчині

Слід зауважити, що за витрат лимонної кислоти більше 0,5 % від маси абс. сух. сировин вихід зменшується за майже однакового ступеня делігніфікації у порівнянні з аналогічним варінням пшеничної соломи без використання хімічних

домішок. Оптимальні значення зазначених параметрів процесу делігніфікації пшеничної соломи досягаються саме за витрат лимонної кислоти 0,5 % від маси абс. сух. сировини.

З метою оцінки впливу витрат каталізатору на вибірковість вилучення лігніну з рослинної сировини в процесі делігніфікації пшеничної соломи дослідженим способом в роботі визначалися такі показники як, селективність (Сл), ступінь видалення вуглеводів (СВВ) і ступінь делігніфікації (СД). Значення яких наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Показники вибірковості розчинення лігніну окисно-органосольвентним способом делігніфікації січки пшеничної соломи

Витрата лимонної кислоти, %	СД, %	Сл, %	СВВ, %
0	95,6	69,4	31,4
0,5	96,8	70,2	34,6
1,0	96,6	70,0	34,9
1,5	96,2	69,9	35,1
2,0	96,1	69,8	36,4
2,5	96,1	69,8	41,2
3,0	96,1	69,7	43,4

Як видно з наведених даних (табл. 3.1), оптимальні значення зазначених параметрів процесу делігніфікації пшеничної соломи досягається саме за витрат лимонної кислоти 0,5 % від маси абс. сух. сировини.

Для встановлення впливу таких параметрів варіння, як температура і тривалість процесу делігніфікації проведено окисне варіння пшеничної соломи варильним розчином, який містив льодяну оцтову кислоту та воду за співвідношення $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} - 75 : 25$ об'ємних % з додаванням пероксиду водню 50 % від маси абс. сух. сировини. Процес делігніфікації проводили за

температури від 80 до 100 ± 2 °С, тривалості від 60 до 180 хв., гідромодуля 10:1, витрат каталізатору 0,5 % від маси а.с.с. Показники якості оцтово – пероксидної солом'яної целюлози наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 - Показники якості солом'яної целюлози, одержаної в процесі делігніфікації в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – лимонна кислота

Температура делігніфікації, °С	Показники якості ВНФ за тривалості варіння, хв				
	60	90	120	150	180
Вихід ВНФ, % від абс. сух. Сировини					
80	-	84,7	80,4	78,6	73,2
90	76,9	74,7	73,3	65,6	62,1
100	68,7	61,5	56,9	55,6	55,1
Вміст залишкового лігніну, %					
80	-	6,7	5,6	5,1	4,6
90	7,2	5,5	4,6	3,9	3,2
100	4,2	2,3	1,8	1,4	1,2

Процес делігніфікації рослинної сировини в дослідженій системі проходить в м'яких умовах за значного набухання рослинних волокон. Зростання технологічних параметрів, в першу чергу температури пришвидшує процес делігніфікації, що дозволяє отримати целюлозу з високим виходом і низьким вмістом залишкового лігніну.

Показники міцності одержаної органосольвентної солом'яної целюлози наведено на рис. 3.2. Волокнистий напівфабрикат, одержаний за температури 80 °С тривалістю процесу делігніфікації 60 - 120 хв. не вдалося розмолоти у зв'язку з великою кількістю непровару.

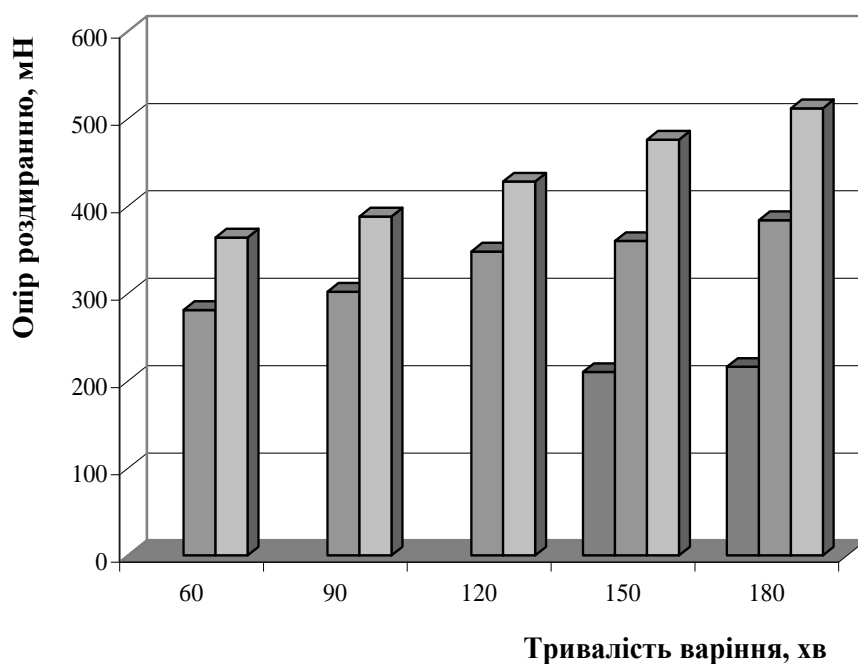
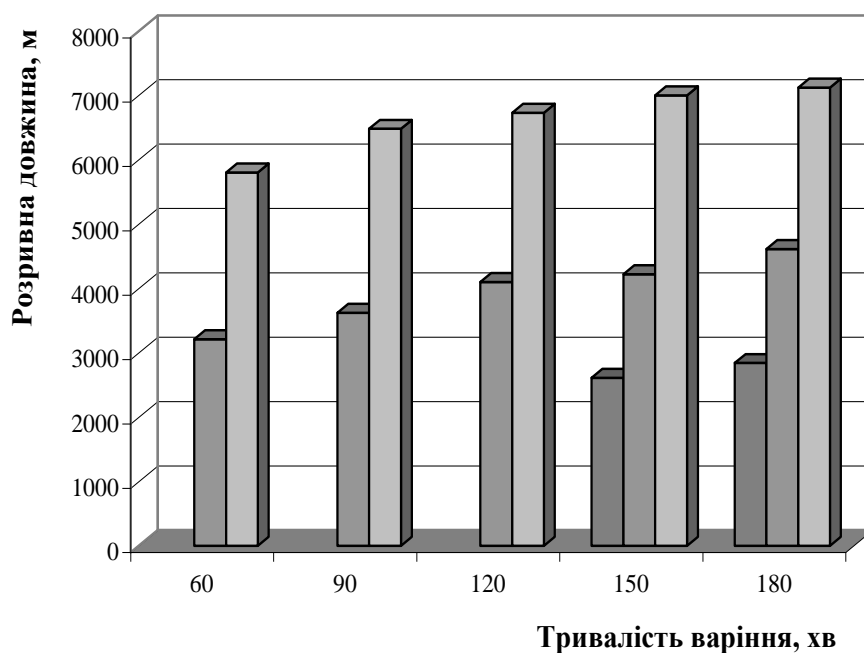
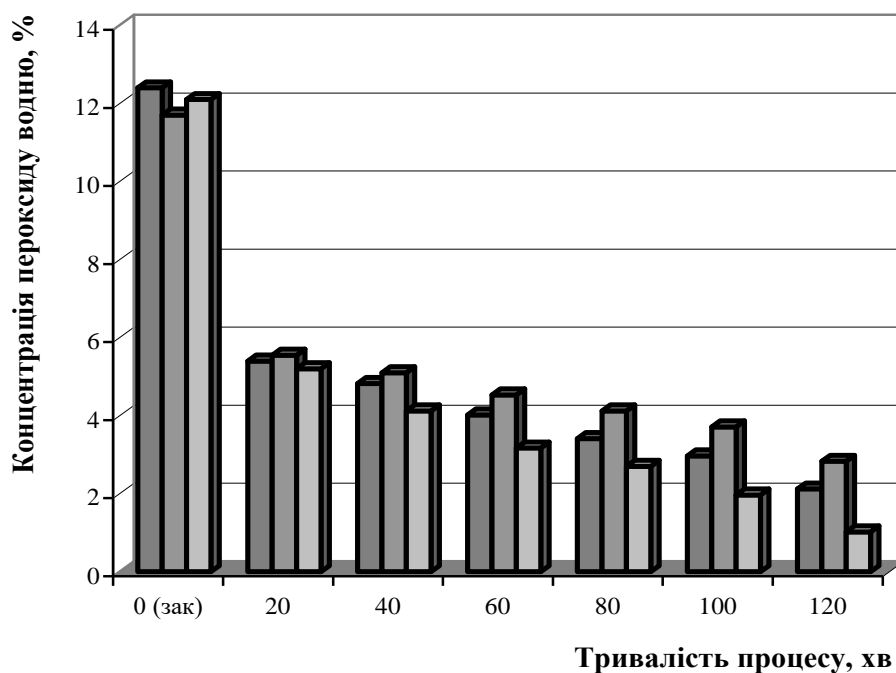


Рисунок 3.2 – Залежність розривної довжини та опору роздиранню солом'яної целюлози від тривалості процесу варіння пшеничної соломи за різних температур: ■ – 80°C, ■ – 90°C, ■ – 100°C

Зі збільшенням тривалості варіння до 120 хв, фізико-механічні показники одержаних волокнистих напівфабрикатів зростають, що пояснюється кращими паперотворними властивостями солом'яної целюлози за рахунок утворення

додаткових водневих зв'язків між полісахаридами і високим вмістом в них геміцелюлоз. Подальше збільшення тривалості варіння не в значній мірі покращує показники міцності. Одержану целюлозу рекомендується використовувати для виробництва масових вибілених видів паперу.

З метою підтвердження дії лимонної кислоти на зміни вчасі концентрації компонентів варильного було проведено ряд досліджень. Для встановлення впливу каталізатора і тривалості утворення пероцтової кислоти гарячим способом, проведено відповідні процеси без використання лимонної кислоти, з її використанням у кількості 0,5 % від маси абс. сух. сировини. Отримані результати порівнювалися з аналізом відпрацьованих щолоків процесу делігніфікації пшеничної соломи. Варіння проводили за температури 100 °С, тривалістю від 20 до 120 хв. (рис. 3.3).



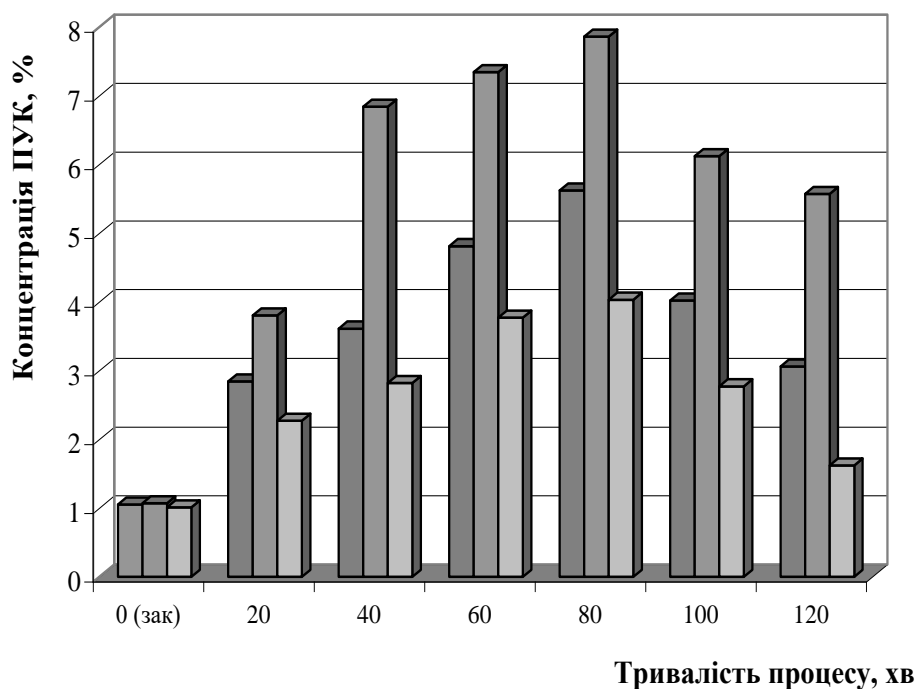


Рисунок 3.3 – Залежність зміни концентрації пероксиду водню і пероксокислоти від тривалості процесу: ■ – утворення ПУК без використання лимонної кислоти, ■ – утворення ПУК з лимонною кислотою, ■ – процес делігніфікації пшеничної соломи в системі оцтова кислота-вода-пероксид водню-лимонна кислота.

З наведених даних видно, що введення до варильного розчину лимонної кислоти призводить до стабілізації концентрації ПУК і збільшення її концентрації від 1 до 2,24 % у порівнянні з аналогічним варінням без лимонної кислоти. Максимальна концентрація пероксооцтової кислоти спостерігається за тривалості процесу 80 - 90 хв., подальше продовження призводить до розпадання кислоти. Такі результати добре погоджуються з літературними даними [25-27, 56]. Саме за такої тривалості і було одержано соломяну целюлозу з високим виходом і низьким вмістом залишкового лігніну.

3.2 Математична обробка результатів експерименту

Математична модель, у відповідності із своїм призначенням, повинна з максимальним ступенем точності відображати механізми процесів, що

вивчаються. Саме тому розроблення та подальше дослідження математичних моделей – це цілеспрямоване використання інформації з метою надання можливості вивченню закономірності змінювання досліджуваних властивостей отриманого матеріалу в залежності від значень, які будуть надані вхідним факторам.

Для одержання математичних залежностей показників якості солом'яної целюлози від основних технологічних факторів дослідженого способу варіння був використаний повний факторний експеримент типу 2^2 [57].

В якості факторів X_i , що визначають якість впливають на показники якості солом'яної целюлози досліджувалися: температура варіння, °C (x_1) та тривалість варіння, хв (x_2). За вихідні змінні Y_i , що визначають якість твердого залишку були вибрані: вихід ВНФ, %, (Y_1); вміст залишкового лігніну, % (Y_2); опір роздиранню, мН (Y_3); розривна довжина, м (Y_4).

Вихідні дані для складання матриці планування експерименту наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Рівні та інтервали варіювання факторів варіння солом'яного ВНФ в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню

Фактори (x_i)	Рівні варіювання факторів			Інтервал варіювання
	(+1)	(-1)	(0)	
x_1 – температура варіння, °C	100	80	90	10
x_2 – тривалість варіння, хв	180	60	120	60

В результаті математичної обробки результатів процесу делігніфікації пшеничної соломи було одержано рівняння регресії, які адекватно описують залежності вихідних змінних Y_i від технологічних факторів x_j :

а) математична модель за показником виходу целюлози, %

$$Y_1 = + 70,422 - 10,2x_1 - 7,25x_2 + 0,375x_1x_2 - 0,33333x_1^2 + 0,51667x_2^2$$

б) математична модель за показником вмісту залишкового лігніну, %

$$Y_2 = + 4,7544 - 2,215x_1 - 1,0483x_2 + 0,2025x_1x_2 - 1,1817x_1^2 + 0,51833x_2^2$$

в) математична модель за показником опору роздирання, мН

$$Y_3 = + 340,22 + 117,33x_1 + 47,833x_2 + 28x_1x_2 - 20,333x_1^2 - 3,8333x_2^2$$

г) математична модель за показником розривної довжини, м

$$Y_4 = + 4071,1 + 2068,3x_1 + 593,33x_2 + 120x_1x_2 + 508,33x_1^2 - 146,67x_2^2$$

Точка оптимуму спостерігається за умов, коли значення факторів x_1 і x_2 набувають наступних значень: температура варіння $x_1 = 100$ °С; тривалість варіння $x_2 = 90$ хвилин. Показники якості отриманої солом'яної целюлози в точці оптимуму мають наступні значення: вихід – 63,8 %, вміст залишкового лігніну – 1,98 % від маси абс. сух. целюлози, опір роздиранню – 394 мН, розривна довжина – 6210 м.

За знайденими статистичними рівняннями регресії $Y_1 - Y_4$, було проведено багатокритеріальну оптимізацію з використанням методу Гаусса – Зейделя, а також визначено компромісну область проведення делігніфікації пшеничної соломи в залежності від основних технологічних параметрів (x_i), яку наведено на рис. 3.4 (область розташована на площині $x_1 - x_2$).

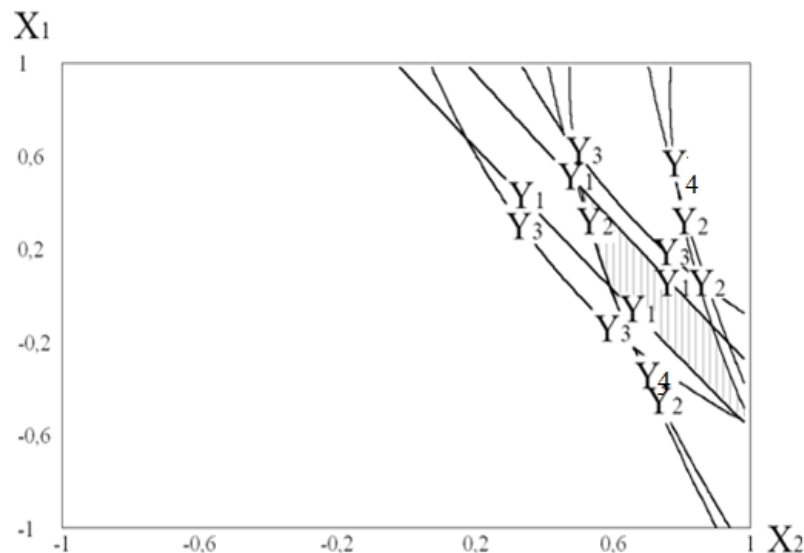


Рисунок 3.4 – Компромісна область проведення окисно-органосольвентної делігніфікації пшеничної соломи: 1 – вихід целюлози; 2 – вміст залишкового лігніну; 3 – опір роздиранню; 4 – розривна довжина.

Аналіз одержаних рівнянь регресії, дає змогу стверджувати, що на показники якості целюлози в більшій мірі впливає температура процесу делігніфікації.

3.3 Визначення кінетичних характеристик процесу делігніфікації

Для додаткової оцінки впливу технологічних параметрів на процес делігніфікації січки пшеничної соломи визначались такі кінетичні характеристики, як константи швидкості і енергія активації. Для розрахунку констант швидкості аналітичним способом використовували кінетичне рівняння першого порядку [58]:

$$\ln\left(1 - \frac{[A_o] - [A]}{[A_o]}\right) = k \cdot t,$$

де k – константа швидкості процесу;

t – тривалість процесу делігніфікації;

$[A]$ і $[A_o]$ – початковий і поточний вміст лігніну в рослинній сировині і целюлозі, відповідно.

А для розрахунку енергії активації – рівняння Арреніуса [58]:

$$k = k_o \cdot e^{-E/RT},$$

де k_o – предекспоненціальний множник;

E – енергія активації;

R – універсальна газова константа;

T – температура в градусах Кельвіна.

Для визначення кінетичних параметрів процесу окисної делігніфікації стебел пшеничної соломи було взято динаміку зміни вмісту залишкового лігніну в целюлозному продукті (табл. 3.2). Кінетичні характеристики процесу окисно-органосольвентного варіння рослинної сировини визначались для ізотермічних умов отримання целюлози.

Порядок процесу делігніфікації стебел пшеничної соломи графічним методом визначали шляхом побудови залежності $\ln C$ від тривалості процесу делігніфікації (C – вміст залишкового лігніну в целюлозному продукті, %). Наявність лінійної залежності логарифму концентрації залишкового лігніну від тривалості процесу делігніфікації вказує на можливість опису процесу окисно-органосольвентної делігніфікації стебел пшеничної соломи кінетичним рівнянням першого порядку (рис. 3.5).

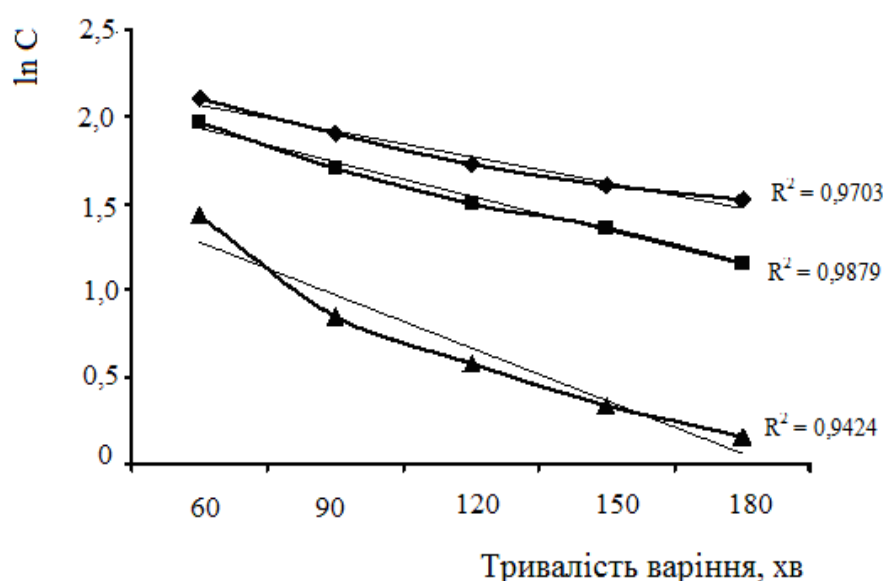


Рисунок 3.5 – Залежність логарифму вмісту залишкового лігніну в целюлозному продукті від тривалості процесу окисної делігніфікації стебел пшеничної соломи: ◆ – 80 °C; ■ – 90 °C; ▲ – 100 °C.

Розрахована графічним способом з використанням констант швидкості енергія активації процесу окисної делігніфікації стебел пшеничної соломи становить 16,7 кДж/моль (рис. 3.6).

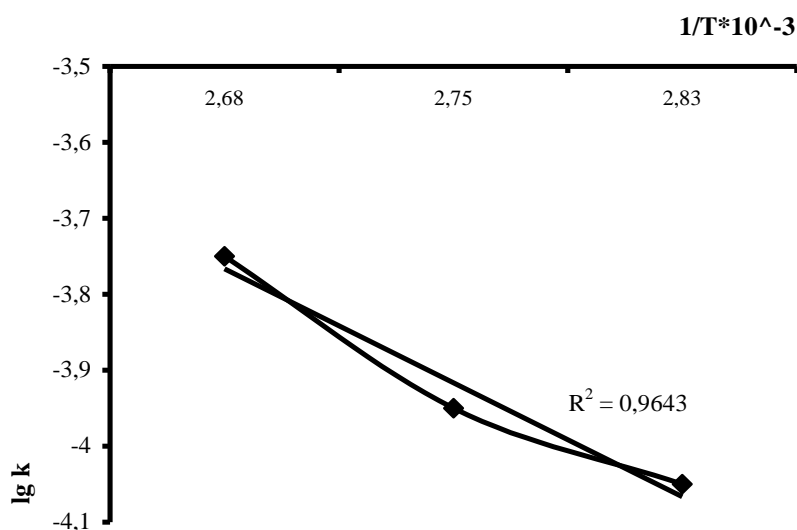


Рисунок 3.6 – Залежність логарифму константи швидкості процесу окисної делігніфікації січки пшеничної соломи від зворотної температури в інтервалі 80 –100 °С.

В табл. 3.4 наведено розраховані графічним і аналітичним способами значення констант швидкості та енергії активації процесу окисної делігніфікації січки пшеничної соломи.

Таблиця 3.4 – Кінетичні характеристики окисно-органосольвентної делігніфікації стебел пшеничної соломи

Температура варіння, °С	Графічний спосіб		Аналітичний спосіб	
	Константа швидкості k, с ⁻¹	Енергія активації E, кДж/моль	Константа швидкості k, с ⁻¹	Енергія активації E, кДж/моль
80	$8,88 \cdot 10^{-5}$	16,7	$9,01 \cdot 10^{-5}$	19,1
90	$1,12 \cdot 10^{-4}$		$2,04 \cdot 10^{-4}$	
100	$1,76 \cdot 10^{-4}$		$2,81 \cdot 10^{-4}$	

Як видно з наведених в табл. 3,4 даних, константи процесу окисно-органосольвентної делігніфікації пшеничної соломи збільшуються з зростанням

температури, що відповідає відомим залежностям впливу температури на швидкість реакції делігніфікації (закон Арреніуса). При цьому встановлено, що вивчений процес делігніфікації характеризується меншими чисельними значеннями енергії активації у порівнянні з пероцтовими варіннями недеревної рослинної сировини 23 – 48 кДж/моль [36] та деревини – від 82 до 125 кДж/моль [59].

3.4 Лігнін вуглеводна діаграма

Для всіх волокнистих напівфабрикатів, які широко використовуються у виробництві картонно-паперової продукції, так званим «ідеальним» процесом делігніфікації є такий, що руйнує молекули лігніну і виводить його із рослинної сировини. При цьому необхідною умовою процесу є максимальне збереження вуглеводів (целюлози і геміцелюлози). Наочною ілюстрацією такої вибіркової дії хімічних компонентів варильних розчинів різних способів делігніфікації на лігнін є лігнін-вуглеводні діаграми.

Прикладами таких діаграм є діаграми Росса [60], Шмідта [61], Гірца [62], що побудовані для традиційних способів варіння деревини. Для визначення найбільш ефективного способу делігніфікації для одного представника рослинної сировини серед різних способів варіння запропоновано модифіковану лігнін-вуглеводну діаграму (рис. 3.7).

Похила лінія «ідеальної делігніфікації» (рис. 3.7) показує максимальний вміст полісахаридів рослинної сировини для певного вмісту залишкового лігніну в одержаній целюлозі. Таким чином, чим ближче лінія конкретного процесу делігніфікації до лінії «ідеальної делігніфікації» для певного залишкового лігніну, тим більший вихід ВНФ за рахунок збереження, перш за все, полісахаридів.

Лігнін-вуглеводна діаграма (рис. 3.7) показує, що за наближенням до лінії «ідеальної делігніфікації», а саме за зростанням ефективності отримання із січки пшеничної соломи целюлози різними способами делігніфікації, вони розташовуються у наступний ряд: -♦- Na; -* - H-Cy; -x- ПОК; -▲- ПОК + Na₂WO₄; ОП+лимонна кислота.

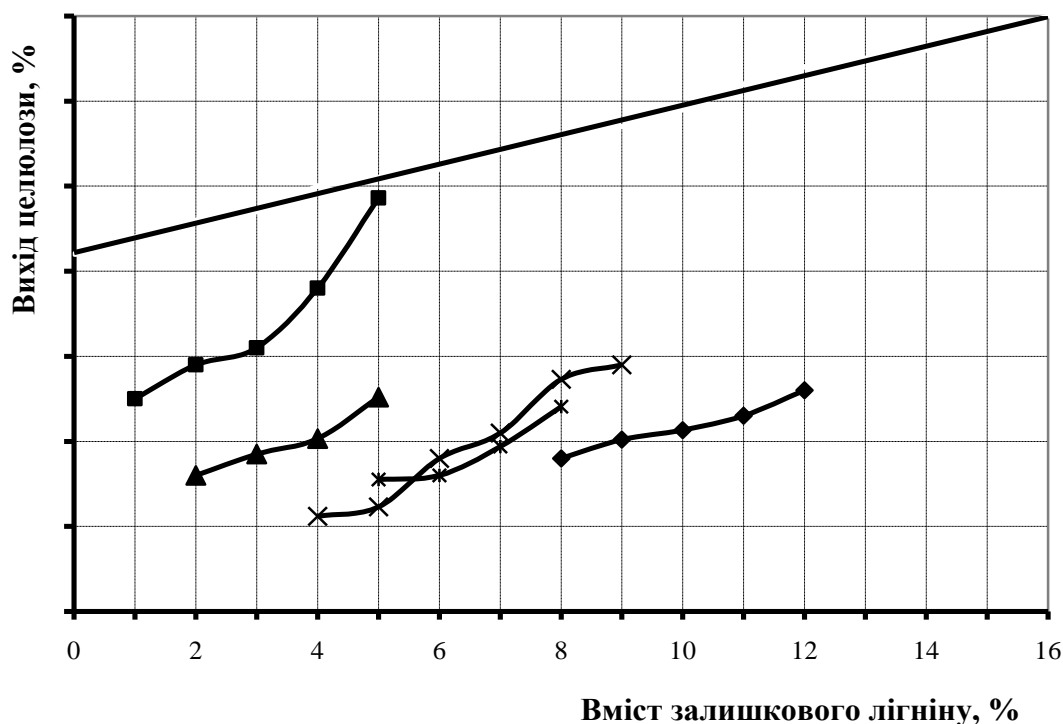


Рисунок 3.7 – Залежність виходу солом'яної целюлози, одержаної різними способами делігніфікації від вмісту залишкового лігніну: -♦- Na; -*-* H-Cu; -x- ПОК; -▲- ПОК + Na₂WO₄; ОП+лимонна кислота.

Розроблений спосіб варіння в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – лимонна кислота може бути рекомендований до промислового застосування. Такий спосіб делігніфікації рослинної сировини є екологічно безпечним і потребує менший фінансових затрат, за рахунок зменшення витрат окисника та використання більш дешевого каталізатора у порівнянні з варіннями рослинної сировини пероксокислотами та традиційними способами варіння.

4 ВИКОРИСТАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЩОЛОКІВ

Після перексооцтового способу делігніфікації рослинної сировини відпрацьований варильний розчин відбирається і підлягає регенерації. Але слід зауважити, що існують певні недоліки, що пов'язані саме з регенерацією розчинника [63]:

- висока температура кипіння оцтової кислоти (118,1 ° C);
- утворення азеотропу під час процесу ректифікації оцтової кислоти з недостатнім її вмістом для безпосереднього використання для варіння (температура кипіння азеотропу кипіння 124,1 ° C).

Ці проблеми не тільки ускладнюють регенерацію самого розчинника, а і призводять до його втрат. Стосовно пероксиду водню, то більша його частина витрачається на утворення перексокислоти з подальшим окисненням лігніну. Злишок витрачається при її розкладанні з виділенням молекулярного кисню і не підлягає регенерації [64].

4.1 Варіння з відпрацьованими щолоками

Проаналізувавши відпрацьований розчин, було встановлено, що концентрація пероцтової кислоти у розчині зменшується від 4,0,3 до 2,8 %, в залежності від температури та тривалості обробки рослинної сировини. Експериментально встановлено, що під час гарячого приготування перексооцтової кислоти максимальна її концентрація знаходиться на рівні 7,3-7,9 %. Так як основний делігніфікуючий реагент використано лише у кількості 37 – 53 %, тому є доцільним повторне використання відпрацьованого варильного розчину для процесу варіння пшеничної соломи.

Варто зазначити, що в процесі делігніфікації варильний розчин діє на весь комплекс рослинної сировини. При цьому до нього переходить основна маса продуктів деструкції лігніну, частка геміцелюлоз, екстрактивних речовин, частково піддається деструкції і целюлоза. В результаті цих реакцій в щолоці накопичується складний комплекс речовин, які дуже важко виділити та

ідентифікувати.

Для визначення вмісту лігніну в складі органічної частини сухого залишку використовується методика, що полягає у висадженні сполук лігніну сірчаною кислотою концентрацією 30 % до рН 1 – 2. Так як рН відпрацьованого щолоку становив 2, то обробку твердого залишку кислотою не проводили. Утворений в процесі відстоювання осад лігніну, відфільтровували через скляний фільтр та використовували для подальших досліджень. Відстояний щолок було використано для додавання до свіжого варильного розчину в процесі делігніфікації

З метою дослідження впливу використання відпрацьованого варильного розчину в складі свіжого варильного розчину в ході роботи було проведено варіння з системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – лимонна кислота». Процес здійснювали за встановленими оптимальними технологічними параметрами (температура 100 °С, тривалістю 90 хв). Вмістом відпрацьованого варильного розчину та відфільтрованого в композиції зі свіжим варильним розчином від 5 до 25 %. Результати досліджень наведено в табл. 4.1

Таблиця 4.1 – Показники якості солом'яного ВНФ від вмісту відпрацьованого варильного розчину у складі варильного розчину (перша стадія варіння)

Показники якості	Частка відпрацьованого варильного розчину/відпрацьованого та відфільтрованого, %					
	0	5	10	15	20	25
Вихід, %	63,8	64,2/63,9	65,1/64,1	66,3/65,8	66,1/66,2	68,2/67,8
Вміст залишкового лігніну, %	1,98	2,2/2,0	2,5/2,1	3,0/2,3	3,8/2,8	4,9/3,0

З даних, наведених в табл. 4.1, видно, що збільшення кількості відпрацьованого варильного розчину у свіжому варильному розчині призводить

до незначного збільшення виходу. Але варто зазначити, що додавання відпрацьованих щолоків одночасно призводить і до збільшення кількості залишкового лігніну в одержаній целюлозі. Експериментально встановлено, що така тенденція значно менше виражена у випадку додавання відфільтрованих щолоків. Збільшення вмісту відпрацьованого розчину більше 15 % погіршує процес делігніфікації (різко збільшується вміст лігніну і візуально знижується білість целюлози). Незважаючи на те, що відпрацьований варильний розчин містить достатньо кількості делігніфікуючого реагенту, для проведення повторного варіння його слід використовувати лише в малих кількостях – 10-15 % і у відфільтрованому стані.

4.2 Інфрачервоне дослідження окисного лігніну та солом'яної целюлози

ІЧ-спектри зразків реєстрували в діапазоні 400–4000 cm^{-1} (рис. 4.1). Для досліджень використовували зразки окисного лігніну (зразок 1) та зразки целюлози, отриманої за отримальних технологічних параметрів (зразок 2 целюлоза, отримана варінням в системі оцтова кислота-вода-пероксид водню–лимонна кислота, зразок 3 і 4 аналогічні варіння, з використанням 15 % відпрацьованого щолоку та відпрацьованого відфільтрованого щолоку). Всі досліджені зразки характеризуються наявністю широкої смуги поглинання в діапазоні 3000 – 3600 cm^{-1} , яка відповідає О-Н вібраційним коливанням, а смуги поглинання при 2838 та 2914 cm^{-1} – С-Н коливанням. Присутність зазначених смуг поглинання обумовлена тим, що всі три головні компоненти біомаси (целюлоза, геміцелюлоза і лігнін) мають гідроксильні групи і С-Н зв'язки у своїй структурі. Проте більша інтенсивність смуги в діапазоні 3000 – 3600 cm^{-1} для зразку (1) пов'язана з більшим вмістом в ньому води або більшою кількістю зразка, що була взята для дослідження. Наявність смуги поглинання при 1745 cm^{-1} обумовлено деформаційними коливаннями (розтягуванням) С=О в геміцелюлозах та лігніні. Причому очевидним є те, що для зразку (1) ця смуга поглинання є більш вираженою, що свідчить про високий вміст в структурі зразку лігніну і геміцелюлоз. Обробка сировини перексокислотою призводить до видалення цих

двох компонентів, в результаті чого інтенсивність смуги при 1745 см^{-1} для зразків (2, 3 та 4) значно зменшується.

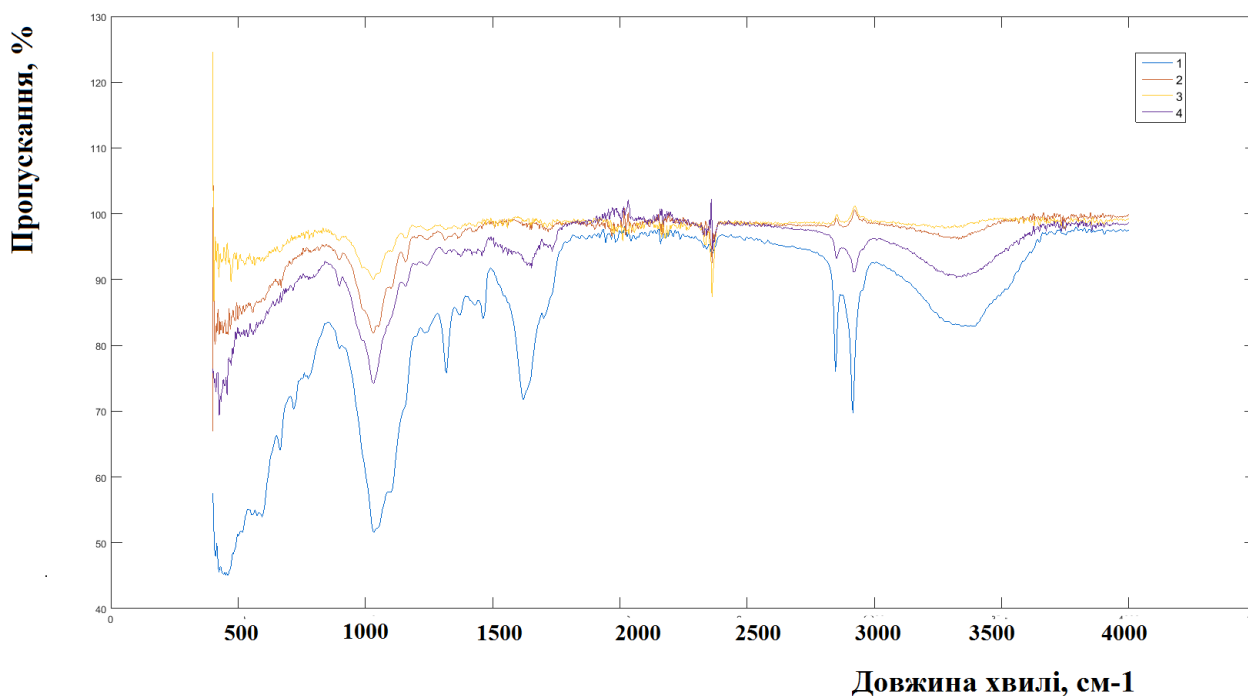


Рисунок 4.1 – ІЧ-спектр лабораторних зразків органосольвентного лігніну та солом'яної целюлози

Поглинання при 1618 см^{-1} одночасно відповідає асиметричним коливанням карбоксильної групи глюкуронової кислоти у геміцелюлозах і $\text{C}=\text{O}$ коливанням в структурі лігніну. В результаті обробки інтенсивність цієї смуги поглинання значно зменшується, що також є підтвердженням делігніфікації. Крім того, смуга при 1618 см^{-1} в ІЧ-спектрах зразків частково спричинена адсорбованою H_2O . Смуги поглинання при 1457 , 1424 , 1370 та 1317 см^{-1} є характерними для зразків, що містять у своєму складі лігнін і обумовлені $\text{C}-\text{H}$ деформаційними коливаннями в CH_2 та CH_3 . Очевидним є те, що зразок (1) характеризується більшим вмістом лігніну у порівнянні з (2, 3 та 4). У всіх зразках смуги при 1160 і 896 см^{-1} виникають внаслідок розтягування $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в β -(1 \rightarrow 4)-глікозидних зв'язках у целюлозі та геміцелюлозі. Для зразку (1) через вміст лігніну також характерним є присутність смуги поглинання при 846 см^{-1} , яка відповідає $\text{C}-\text{H}$ коливанням в ароматичній структурі лігніну.

5 СТАРТАП ПРОЕКТ

Ідея стартап проекту

Метою цього розділу є проведення маркетингового аналізу стартап проекту для визначення принципових можливостей його ринкового впровадження та можливих напрямів реалізації цього впровадження [65].

Зростання попиту на різні види паперу та картону, а також дефіцит деревної сировини, з якої вони в основному виготовляються, призводить до потреби розширення сировинної бази целюлозо-паперового виробництва за рахунок використання щорічно відновлюваного матеріалу – відходів сільського господарства, зокрема пшеничної соломи. Це відходи зі стебел зернових рослин, що широко поширені по всій території України.

Процес перероблення стебел пшеничної соломи полягає в проведенні органосольвентного варіння. Окисно-органосольвентне варіння проводиться варильним розчином, який готують змішуванням льодяної оцтової кислоти (CH_3COOH) з водою (H_2O) за їх співвідношенням 75 : 25 об'ємних %, з додаванням 50 % пероксиду водню (H_2O_2) від маси абс. сировини. Процес делігніфікації проводиться за температури 80, 90 та $100 \pm 2^\circ\text{C}$, тривалістю 60, 90, 120, 150 та 180 хв., гідромодуля 10:1. В якості каталізатора використовують лимонну кислоту за її витрат від 0,5 % від маси абс. сировини. Цей метод має значні переваги:

- використання дешевої недеревної рослиної сировини - пшенична солома (*Triticum vulgare*);
- легкодоступні та невисокозартісні основні хімічні реагенти;
- хімікати (оцтова кислота, пероксид водню, лимонна кислота) не є токсичними.

Опис стартап-проекту наведено в табл. 5.1.

Аналіз потенційних техніко-економічних переваг ідеї наведено в табл. 5.2 порівняно із пропозиціями конкурентів, які відрізняються вихідною сировиною та методом отримання целюлози, що включає визначення переліку техніко-

економічних властивостей та характеристик ідеї; визначення попереднього кола конкурентів (проектів-конкурентів) або товарів-замінників чи товарів-аналогів, що вже існують на ринку, та проведено збір інформації щодо значень техніко-економічних показників для ідеї власного проекту та проектів-конкурентів відповідно до визначеного вище переліку та наведено порівняльний аналіз показників: для власної ідеї визначено показники, що мають:

- а) гірші значення (W, слабкі);
- б) аналогічні (N, нейтральні) значення;
- в) кращі значення (S, сильні).

Таблиця 5.1 – Опис стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрями застосування	Переваги використання
Одержання органосольвентної целюлози із стебел пшеничної соломи	Паперова промисловість (пакування харчових продуктів)	Покращення фізико-хімічних показників
	Гнучка електроніка (виробництво провідних підкладок, підкладок функціональних матеріалів для електродів в хімічних джерелах струму і оптико-електронних приладах)	Біорозкладний та дешевий продукт
	Медична та фармацевтична галузь	Біосумічний матеріал
	Використання як адсорбент для очищення стічних вод	Ефективні фільтри, ультраабсорбуючі гелі
	Виробництво композитів	Легкі та міцні матеріали (плівки бронежилети тощо)

Задача визначення слабких, нейтральних та сильних сторін стартап-ідеї є визначення конкурентоспроможності. Запропанований товар, як видно з табл. 5.2, є конкурентоспроможним на ринку і може приносити прибуток за невеликий термін [65].

Таблиця 5.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	Потенційні товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N	S (сильна сторона)
		Мій проект	Конкурент 1	Конкурент 2	Конкурент 3			
1	Доступність вихідної сировини, %	100	100	90	85			+
2	Можливість використання в ЦПП	+	+	-	+			+
3	Складність виготовлення	-	-	+	-			+
4	Рентабельність, %	130	100	110	80			+
5	Собівартість, грн.	1000	1000	1200	1150			+
6	Трудомісткість виготовлення	6	5	7	6			+
7	Період повернення капіталовкладень, роки	3	7	4	5			+
8	Економічна ефективність	0,50	0,4	0,45	0,6		+	
9	Екологічність	+	-	-	+			+

Технологічний аудит ідеї проекту

Для запуску в Україні виробництва целюлози з пшеничної соломи можливе використання вже існуючих потужностей. Продукт виготовляється із застосуванням варильного розчину, який містив льодяну оцтову кислоту та воду, за їх співвідношення 75 : 25 об'ємних %, з додаванням 50 % H_2O_2 від маси абс. сух. сировини, та лимонної кислоти за її витрат від 0,5 до 3,0 % від маси абс. сух. сировини. Цей спосіб за рахунок екологічності та економічності дає якісний продукт, який може застосовуватись для хімічної переробки, а також в ЦПП.

У табл. 5.3 наведено результати проведеного аудиту технології, за допомогою якої можна реалізувати ідею проекту – технології створення товару – отримання целюлози з стебел пшеничної соломи. Визначення ринкових можливостей, які можна використати під час ринкового впровадження проекту та ринкових загроз, які можуть перешкодити реалізації проекту, дозволяє спланувати напрями розвитку проекту із урахуванням стану ринкового середовища, потреб потенційних клієнтів та пропозицій проектів-конкурентів.

Таблиця 5.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
Отримання целюлози із стебел пшеничної соломи.	Одержання целюлози, придатного для виготовлення паперу та картону із стебел пшеничної соломи окисно-органосольвентним способом варіння з використанням оцтової кислоти, пероксиду водню та лимонної кислоти.	розроблена у даній магістерській дисертації	доступна
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Одержання целюлози з стебел пшеничної соломи.			

Спочатку проводиться аналіз попиту: наявність попиту, обсяг, динаміка розвитку ринку (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	3
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	4000
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Бар'єри капітальних витрат; Економічні та організаційні обмеження; Обмеження за попитом; Стратегічні (суб'єктивні) бар'єри.
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	ТУ, ISO
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	50

Рентабельність – це інтегральний показник, що відображає ефективність роботи підприємства, що націлене на отримання прибутку у короткостроковій перспективі і який вказує на якість управлінських рішень, що стосуються фінансової, операційної та інвестиційної діяльності підприємства. Середня норма рентабельності в галузі порівнюється із банківським відсотком на вкладення. За умови, що останній є вищим, можливо, має сенс вкласти кошти в інший проект.

Впровадження виробництва такої целюлози та її використання в целюлозно-паперовій продукції є привабливою інвестицією як з екологічної так і з економічної точки зору. Адже застосовувати відновлювану та екологічну сировину – стебла пшеничної соломи, можна забезпечити населення якісним і

екологічним папером, картоном, а також різноманітними виробами з використанням такої целюлози.

В табл. 5.5 наведено потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та сформовано орієнтовний перелік вимог до товару для кожної групи.

Таблиця 5.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)
1	Спосіб утилізації відходів рослинної сировини	Підприємства сільського господарства
2	Спосіб отримання целюлози	Виробництво композиційних матеріалів, целюлозно-паперова промисловість, хімічна промисловість
3	Композиційний матеріал з унікальними властивостями	Папір для пакування харчових продуктів

Наступним шляхом є проведення аналізу ринкового середовища: складаються таблиці факторів (табл. 5.6), що сприяють ринковому впровадженню проекту, та факторів, що йому перешкоджають. Фактори в таблиці подано в порядку зменшення значущості.

Таблиця 5.6 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози
1	Економіка	Поява на ринку нових конкурентів; конкуренції з боку іноземних конкурентів; високі темпи інфляції;
2	Політика	Посилення податкового тиску; несприятлива урядова політика;
3	Науково-технічний прогрес	Зростання залежності від інновацій
4	Природне середовище	Негативна екологічна ситуація, нестача сировини
5	Соціальна сфера	Зменшення народжуваності

Таблиця 5.7 – Фактори можливостей

з/п	Фактор	Можливості
1	Економіка	Підняття економіки країни; Розвинутий фондовий та інші фінансові ринки; Доступність інвестицій та кредитів;
2	Політика	Соціально-політична стабільність;
3	Науково-технічний прогрес	Розвиток екологічних технологій
4	Природне середовище	Розвиток ринку екологічно безпечних товарів
5	Соціальна сфера	Підвищення культурно-освітнього рівня населення

Аналіз внутрішнього маркетингово середовища наведено у табл. 5.8

Таблиця 5.8 – Аналіз внутрішнього маркетингово середовища

Внутрішні фактори	Вплив фактору		Симптоми проблеми/можливості
	Можливості	Загрози	
Кваліфікований персонал	Управління персоналом, Високоєфективна наукова діяльність	звільнення співробітників	Проблеми: відсутність умов для роботи Можливості: поєднання функціональний обов'язків, утсорсинг
Високотехнологічне обладнання та сировину (матеріал і реагенти)	Закупівля в кредит / лізинг інвестором краундфайдінг	Відсутність умов для реалізації проекту (Фінансування, виробниче приміщення, сировину)	Проблеми: Відсутність сировини, несовременная закупівля обладнання, сировини, реагентів Можливості: Перекредитування, пошук нових постачальників, логістів
Джерела фінансування	інвестор Краундфайдінг Інноваційні проекти (гранти, конкурси та ін.)		Проблеми: недофінансування проекту Відсутність ринку збуту Можливості: Моніторинг ринку інноваційних програм, проектів

Аналіз пропозиції: визначення загальних рис конкуренції на ринку табл. 5.9.

Таблиця 5.9 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції моно монополістична	Забезпечується унікальністю товару	Працює на ринку України, ведучи відповідну конкурентну боротьбу.
2. За рівнем конкурентної боротьби	Національний: на етапі розвитку стартап-проект посягає не лише на український ринок, а й на іноземних споживачів	Ведучи конкуренцію на національному рівні, компанії необхідно прикласти належні зусилля. На іноземному ринку потрібно представити як якісний продукт.
3. За галузевою ознакою міжгалузева	Проявляється в боротьбі за найкращі умови одержання та використання ресурсів та капіталу, а також в суперництво між виробниками товарів-замінників, які задовольняють одну і ту ж потребу споживачів	Необхідно зосередити зусилля на пошуку конкурентних переваг, які дозволять компанії займати стійкі конкурентні позиції на ринку.
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Можливі використання продукту замість наявних речовин з одночасною заміною технологій перероблення	Можливість просування продукту у вигляді композиційного матеріалу
5. За характером конкурентних переваг нецінова	зміна властивостей існуючої продукції (товарів), надання їм нових властивостей та якостей; створення продукції (реалізація товарів), що задовольняють споживчий попит	Головною конкурентною перевагою є унікальність позиціонування.

Більш детальний аналіз умов конкуренції в галузі проводиться за моделлю 5 сил М. Портера, приведено в табл. 5.10.

На основі аналізу конкуренції, проведеного у табл. 5.9, а також із урахуванням характеристик ідеї проекту (табл. 5.3), вимог споживачів до товару (табл. 5.5) та факторів маркетингового середовища визначено та обґрунтовано перелік факторів конкурентоспроможності. Аналіз оформлено в табл. 5.11.

Таблиця 5.10 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
<p>Бар'єри входу на ринок є порівняно незначними.</p> <p>Вартість організації бізнесу з виробництва паперу з використанням такої целюлози сягає 500 тис. дол.</p> <p>Обов'язковою є сертифікація продукції.</p>	<p>Існує чітка залежність від постачальників як якості продукції, так і можливих обсягів її виробництва.</p> <p>Також ціна кінцевої продукції залежить від ціни сировини та хімікатів які використовую вико під час виробництва</p>	<p>Споживачі мають широку географію і проживають переважно у містах. Попит на продукцію ЦПП наряду залежить від купівельної спроможності населення.</p>	<p>Посилилася конкуренція зі сторони товарів замінників – інших видів сировини, за рахунок збільшення асортименту останніх та появи нових для ринку категорій</p>

За визначеними факторами конкурентоспроможності табл. 5.11 проведено аналіз сильних та слабких сторін стартап-проекту табл. 5.12.

Складання SWOT-аналізу є останім етапом ринкового аналізу можливостей, наведено в табл. 5.13. Перелік ринкових загроз та ринкових можливостей складається на основі аналізу факторів загроз та факторів можливостей маркетингового середовища.

Таблиця 5.11 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
	Відновлювана сировини	Продукт виготовлений на основі відходів основних галузей виробництва України, тому сировинна база відносно стійка
	Екологічно чистий товар	Продукт виробляється з відходів рослинної сировини, що є екологічним та економічно вигідно
	Високі показники механічної міцності	Можливість заміни дорогих проклеюючи речовин
	Низька зольність	Забезпечення необхідних показників міцності
	Високій вихід	Низька собівартість, менші затрати на утилізацію і переробку відходів
	Низький вміст лігніну	Низька собівартість, менші затрати на утилізацію і переробку відходів

Ринкові загрози та ринкові можливості є наслідками (прогнозованими результатами) впливу факторів, і, на відміну від них, ще не є реалізованими на ринку та мають певну ймовірність здійснення.

Наприклад: зниження доходів потенційних споживачів – фактор загрози, на основі якого можна зробити прогноз щодо посилення значущості цінового фактору при виборі товару та відповідно – цінової конкуренції (а це вже – ринкова загроза).

Отже, SWOT-аналіз (strength, weaknesses, opportunities and threats) - дозволяє виявити ті сильні і слабкі сторони, які потребують найбільшої уваги і зусиль з боку підприємства.

Таблиця 5.12 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Рейтинг товарів-конкурентів						
		-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1	Відновлювана сировини							+
2	Екологічно чистий товар							+
3	Високі показники механічної міцності						+	
4	Високій вихід					+		
5	Низький вміст лігніну							+

Метою SWOT - аналізу не є з'ясування всіх сильних і слабких сторін, це занадто складно і не забезпечує досягнення ефективності. Підприємство має зосередитися на тих з них, які можуть стати ключовими факторами успіху або провалу, особливо широкий перелік нівелює те, що є найважливішим. Він дозволяє систематизувати проблемні ситуації; краще розуміти структуру ресурсів, на які слід опиратися в удосконаленні діяльності та розвитку компанії на перспективу; відстежувати загальний стан зовнішнього бізнес-середовища; виділяти і використовувати нові потенційні можливості швидше, ніж конкуренти;

вибрати оптимальну дорогу розвитку і уникнути небезпек; приймати зважені рішення, що стосуються розвитку бізнесу.

Правильно і вчасно прийняті стратегічні рішення грають сьогодні ключову роль в успішній діяльності організації. Саме вони роблять вирішальний вплив на конкурентоспроможність продукції і підприємства в цілому.

На основі SWOT-аналізу розробляються альтернативи ринкової поведінки (перелік заходів) для виведення стартап-проекту на ринок та орієнтовний оптимальний час їх ринкової реалізації з огляду на потенційні проекти конкурентів, що можуть бути виведені на ринок (див. табл. 6.9, аналіз потенційних конкурентів).

Таблиця 5.13 – *SWOT-аналіз* стартап-проекту

<p>Сильні сторони:</p> <p>Проект в Україні іноваційний</p> <p>Багатогалузеве застосування продукту</p> <p>Відносно невеликий штат організації.</p> <p>Молодий і перспективний колектив.</p> <p>Гнучка політика керівництва.</p> <p>Порівняно відновлювані початкові матеріали.</p> <p>Екологічно чистий продукт</p>	<p>Слабкі сторони:</p> <p>Відсутність фінансування з боку держави</p> <p>Низька зацікавленість з боку місцевих інвесторів</p> <p>Брак власного устаткування.</p> <p>Брак власної робочої сили.</p> <p>Відсутність промислового об'єкту.</p> <p>Додаткові транспортні витрати.</p> <p>Обмежений сектор використання. Складність просування продукту на ринок</p>
<p>Можливості:</p> <p>Реалізація проекту з залученням інвестиційних програм:</p> <p>Фандрайзинг, краундфандінг, іноземні інвестори</p> <p>Розширення виробничої лінії.</p> <p>Вихід на нові ринки.</p> <p>Налагодження роботи з постачальниками інших регіонів.</p> <p>Перехід до екологічності виробництв</p>	<p>Загрози:</p> <p>Низька зацікавленість інвесторів</p> <p>Низький темп реалізації проекту</p> <p>Конкуренція з боку високотехнологічних лабораторій і виробництв</p> <p>Збільшення цін на матеріали.</p>

Провівши SWOT-аналіз можна зробити висновок про те, що даний стартап-проект може розвиватися за стратегією сильних сторін за рахунок ринкових можливостей. Оскільки стартап-проектом передбачається робота з декількома сегментами ринку, розробляючи для них окремо програми ринкового впливу, вибираємо стратегію охоплення ринку, а саме стратегію диференційованого маркетингу.

Стратегія диференціації передбачає надання товару важливих з точки зору споживача відмінних властивостей, які роблять товар відмінним від товарів конкурентів. Така відмінність може базуватися на об'єктивних або суб'єктивних, відчутних і невідчутних властивостях товару (у ширшому розумінні – комплексі маркетингу), бути реальною або уявною. Інструментом реалізації стратегії диференціації є ринкове позиціонування.

Переваги стратегії за Ж.-Ж. Ламбенем [58]:

- по відношенню до прямих конкурентів диференціація знижує ступінь заміності товару, посилює прихильність марці, зменшує чутливість до ціни і, тим самим, підвищує рентабельність;
- прихильність клієнтів послабляє їх тиск на фірму і перешкоджає приходу на ринок нових конкурентів;
- підвищена рентабельність збільшує стійкість до можливого зростання витрат в результаті дій сильного постачальника;
- відмінні властивості товару і завойована прихильність клієнтів захищають фірму і від товарів-замінників.

Реалізація цієї стратегії вимагає, як правило, більш високих витрат. Проте успішна диференціація дозволяє компанії домогтись більшої рентабельності за рахунок того, що ринок готовий прийняти більш високу ціну (цінову премію бренду). При веденні конкурентної боротьби з використанням цієї стратегії на ринку в першу чергу терплять фіаско фірми, що не здатні визначати потреби цільових ринків, оперативно реагувати на зміни в ринковому попиті, проводити ефективну політику маркетингових комунікацій, не мають необхідних навичок в області брендингу. Найважливішими здібностями, які повинна мати компанія, що

приймає цю стратегію, є з генерування маркетингових ноу-хау, здійснення продуктових новацій. Визначення базової стратегії конкурентної поведінки.

Такий продукт, який пропонує стартап-проект, є «першопрохідцем» на ринку. І тому у силах проекту знайти собі як нових споживачів, так і переманити існуючих у конкурентів. Проектом не передбачається копіювання основних характеристик продукту у конкурента.

На основі вище сказаного можна прийняти рішення про вибір стратегії конкурентної поведінки. У нашому випадку, найоптимальнішим рішенням, буде стратегія заняття конкурентної ніші, яка полягає у наступному. Прийнятті стратегії зайняття конкурентної ніші (інші назви – стратегія фахівця або нішера) компанія в якості цільового ринку вибирає один або декілька ринкових сегментів.

Головна особливість – малий розмір сегменту. Ця конкурентна стратегія являється похідною від такої базової стратегії компанії, як концентрація. Ніша, для того, щоб вона була привабливою для компанії, повинна задовольняти таким умовам: бути досить прибутковою, щоб робити доцільним процес виробництва і обслуговування; залишатися стабільною упродовж тривалого проміжку часу; має бути добре захищеною, мати високі вхідні бар'єри; бути непривабливою для конкурентів; відповідати цілям і ресурсам компанії, її специфічним можливостям.

Головне завдання для компаній, що вибирають стратегію нішера або фахівця, – це постійна турбота про підтримку і розвиток своєї конкурентної переваги, формування лояльності і прихильності споживачів, підтримка вхідних бар'єрів.

На основі проведеного дослідження можна зробити висновок про те, що впровадження стартап-проекту незважаючи на наявну конкуренцію, може вважатися перспективним. Потрібне складання детальної партнерської пропозиції та залучення закордонних інвестицій, через виставки, конференції. Дослідження сфер потенційного застосування матеріалу, дасть можливість розширення цільової аудиторій. Переваги використання отриманого продукту зможуть зацікавити клієнтів, що і стане запорукою стабільного розвитку бізнесу в довгостроковій перспективі.

6 ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Виходячи з того, що в житті, а тим більше у виробничому процесі, абсолютної безпеки не існує, нерозумно було б вимагати від реального виробництва повного викорінення травматизму, виключення можливості будь-якого захворювання. Але реальним і розумним є ставити питання про зведення до мінімуму впливу об'єктивно існуючих виробничих небезпек.

Необхідність забезпечення здорових і безпечних умов праці, формування ціннісних орієнтацій пріоритетності життя і здоров'я людей по відношенню до результатів виробничої діяльності, зумовлює потребу належної підготовки фахівців усіх освітньо-кваліфікаційних рівнів з питань охорони праці.

Залежно від виробничих обставин в процесі праці організм людини сприймає комплекс чинників, що можуть позитивно або негативно впливати на стан її здоров'я та рівень працездатності. Залежно від інтенсивності та часу дії ці чинники можуть бути небезпечними або шкідливими.

Небезпечними називаються чинники, здатні при відповідних умовах викликати гостре порушення здоров'я або загибель організму; шкідливими – чинники, що чинять негативний вплив на працездатність або викликають професійні захворювання і інші професійні наслідки.

Організм людини може пристосуватися до виробничих умов лише тоді, коли шкідливі або небезпечні чинники не досить активні і їх рівень знаходиться в межах гранично допустимих нормативних значень. Якщо ж шкідливі і небезпечні чинники виробничого середовища досить активні, тоді організм людини не в змозі до них пристосуватися і його нормальне функціонування порушується, а стан здоров'я погіршується внаслідок чого виникають виробничі травми або професійні захворювання.

У даному розділі на основі даних атестації робочого місця експериментатора розроблено заходи, направлені на вдосконалення умов праці, пожежної профілактики і охорони навколишнього середовища.

6.1 Робота з шкідливими речовинами

При виконанні експериментальної частини НДР в хімічній лабораторії існує небезпека отримання механічних травм при роботі зі скляним посудом, при неправильній експлуатації терmostійкого посуду, внаслідок чого можуть виникати опіки.

Вимоги безпеки під час роботи:

- всі операції, пов'язані із застосуванням або можливим утворенням і виділенням отруйних, їдких, вибухонебезпечних речовин або речовин, які володіють запахом, виконувати тільки у витяжній шафі при працюючій загальнообмінній вентиляції із застосуванням засобів індивідуального захисту;

- для нагрівання легкозаймистих та горючих рідин не використовувати відкрите полум'я;

- змішування або розведення хімічних речовин, що супроводжуються виділенням тепла слід виконувати в терmostійкому або порцеляновому посуді;

- при нагріванні рідини у пробірці необхідно спрямовувати її у бік від себе й осіб, які знаходяться поруч;

- при збовтуванні розчину у колбах і пробірках закривати їх тільки пробками.

- не здійснювати відбір порцій речовин безпосередньо з великих бутлів, бочок;

- не залишати запалені пальники та інші нагрівальні прилади без нагляду;

- зливати відпрацьовані відходи кислот і лугів тільки у спеціальну тару;

- усі роботи, пов'язані з можливістю виділення вибухонебезпечних парів і газів, повинні проводитись у витяжних шафах і за працюючої припливно-витяжній вентиляції;

- луги, кислоти та інші їдкі й отруйні речовини необхідно набирати у піпетку тільки за допомогою гумової груші, неприпустимо засмоктувати їдкі й отруйні рідини у піпетку ротом.

До робіт в хімічній лабораторії допускаються люди не молодше 18 років, ознайомлені з правилами роботи в лабораторії і, які пройшли інструктаж з охорони праці.

Безпечність проведення експерименту забезпечується шляхом додержання правил техніки безпеки. Під час роботи в лабораторії завжди знаходиться не менше двох осіб. В лабораторії є медична аптечка, водопровідний кран, мило і рушник для рук, а також шланг на кран для промивання очей. На підставі «Правил з техніки безпеки і виробничої санітарії при роботі в хімічній лабораторії» виконуються всі прийняті вимоги.

6.2 Техніка безпеки при використанні пероксиду водню

Пероксид водню не є отруйною речовиною, але концентровані розчини (які мають 27 об'ємних % і більше) є сильними подразниками шкіри і дихальних шляхів, а також центральної нервової системи. За ступенем впливу на організм людини в умовах виробництва пероксид водню відноситься до 2-го класу небезпеки.

Гранично допустима концентрація (ГДК) парів і аерозолі пероксиду водню в повітрі робочої зони виробничих приміщень становить 0,3 мг/м³.

Приміщення, в яких проводять роботи з пероксидом водню, повинні бути забезпечені припливно-витяжною вентиляцією та місцевою вентиляцією, що забезпечує необхідний стан повітряного середовища відповідно з санітарно-гігієнічними нормами.

Розчини пероксиду водню можуть викликати опіки шкіри і очей, пари пероксиду водню - подразнення слизових верхніх дихальних шляхів і очей.

При роботі з пероксидом водню повинен використовуватися спеціальний одяг з подовженими пластиковими рукавичками, пластиковим фартухом і захисними окулярами. Якщо існує небезпека розбризкування, то повинна бути використана захисна маска, костюм для повного захисту тіла і чоботи з полівінілхлориду або гуми. Відбір проб розчинів повинен вестися за допомогою спеціальних пристосувань.

Перша допомога при опіках шкіри та інгаляційних уражень слизових оболонок – промивання уражених ділянок великою кількістю води. Перша допомога при попаданні пероксиду водню в очі – ретельне промивання їх водою і негайне звернення до лікаря. При витоках і протоках пероксид водню слід змивати великою кількістю води.

Використання пероксиду водню має бути надзвичайно обережним, щоб виключити можливість його проливання при розвантаженні і перекачуванні. Якщо все ж розчин пролито, то необхідно промити місце водою і ретельно вичистити.

Пероксид водню повинен зберігатися в початкових контейнерах. Переливання пероксиду водню з одного контейнера в інший повинно здійснюватися тільки при використанні надійного обладнання, виготовленого зі спеціальних матеріалів, призначених для контакту з пероксидом водню. Пероксид водню, відібраний з складського контейнера, не може бути повернутий назад через можливе його забруднення.

Пероксид може відводитися з контейнерів лише шляхом переливання, відкачування або сифонуванням.

Будь-яке розбавлення, навіть дуже чистою водою, зменшує стабільність пероксиду водню. Це пояснюється тим, що показник рН при розведенні зростає. Тому потрібно уникати розбавляти великі кількості пероксиду водню за один раз. Рекомендується розбавляти невеликі обсяги, які можуть бути використані в той же день.

Не допускається при розведенні використовувати воду з природних водойм. Слід використовувати дистильовану або деіонізовану воду. Розведення пероксиду водню лужними розчинами допускається тільки в процесі споживання [66].

6.3 Повітря робочої зони

На самопочуття, стан здоров'я людини впливає мікроклімат виробничих приміщень, який визначається дією на організм людини температури, вологості, рухомості повітря і теплового випромінювання.

Для контролю мікроклімату в лабораторії є: ртутний термометр – для контролю температури; барометр – для контролю тиску; психрометр – для визначення відносної вологості повітря; анемометр – для визначення швидкості руху повітря.

Робота, яка виконувалась в лабораторії згідно ДСН-3.3.6042-99, відноситься до категорії 1Б і характеризується як легка, та яка не потребує системної фізичної напруги.

Таблиця 6.1 – Оптимальні норми параметрів мікроклімату в лабораторії

Категорія робіт	Період року	Температура повітря, °С	Відносна вологість, %	Швидкість руху повітря, м/с
		фактична	фактична	фактична
Легка 1Б	Холодний	21 – 23	40 – 60	0,1
Легка 1Б	Теплий	22 – 24	40 – 60	0,2

Параметри мікроклімату і лабораторії відповідають санітарним нормам.

У лабораторії за допомогою вентиляції та опалення повинні підтримуватися оптимальні параметри мікроклімату.

Оптимальна температура повітря в зимній період підтримується системою центрального водяного опалення. У теплий період року шкідливі речовини також видаляють з лабораторії за допомогою природної вентиляції періодичним провітрюванням, однак цей метод не дуже ефективний (особливо до деяких шкідливих речовин) і не може застосовуватися зовсім в холодний період року.

Підтримка чистоти повітря в хімічній лабораторії передбачена загальнообмінна механічна припливна та місцева витяжна система вентиляції. Вгорі розташована припливна витяжна вентиляційна система, а внизу – горизонтальна система витяжної вентиляції. Повітряний баланс негативний кратність повітрообміну 6 год⁻¹, що відповідає СНіП 2.04.05-84.

Фізична робота в умовах підвищеної температури призводить до прискорення серцебиття, падає артеріальний тиск.

При низькій температурі може статися переохолодження організму, що призведе до застудного захворювання.

Студент повинен знати заходи щодо зниження негативного впливу мікроклімату.

До цих заходів належать:

- впровадження раціональних технологічних процесів;
- дистанційне управління, що дозволяє вивести людину в більшості випадків з несприятливих умов;
- захист працівників різними типами екранів;
- раціональна теплова ізоляція устаткування;
- раціональне розміщення устаткування;
- раціональні вентиляція та опалювання;
- раціоналізація режимів праці та відпочинку (додаткові перерви);
- спеціальний питний режим (білково-вітамінні напої, хлібний квас, підсолена вода).

6.4 Лабораторне освітлення

Серед факторів зовнішнього середовища, що впливають на організм людини в процесі праці, світло займає одне з перших місць. Адже відомо, що майже 90% всієї інформації про довкілля людина одержує через органи зору. Під час здійснення будь-якої трудової діяльності втомлюваність очей, в основному, залежить від напруженості процесів, що супроводжують зорове сприйняття.

Відповідно до ДБН В 2.5.28-2006 робота, що виконується в лабораторії відноситься по умовах зорової роботи до розряду IV а, який характеризується такими показниками: зорова робота – середньої точності, розмір об'єкта розрізнення 0,5 – 1 мм, контраст об'єкта відмінності з фоном – середній, фон – світлий, освітленість робочої поверхні при комбінованому освітленні 500/300 лк, при загальному освітленні 400 лк, коефіцієнт дискомфорту не більше 40, коефіцієнт пульсації не більше 10 %, природне освітлення КПО $e_n = 1,2$ %, сумісне освітлення КПО $e_n = 0,7$ %.

У лабораторії використовується природне, штучне і сумісне освітлення. Є 11 вікон з розмірами 2,5 x 1,5 м і проміжком між ними 1,5 м, які забезпечують КПО $e_{\phi} = 1,8 \%$.

Штучне освітлення здійснюється люмінесцентними лампами білого кольору ЛБ-40 світловіддачею більше 75 лм/вт, мають злегка жовтуватий спектр. Освітлення в витяжній шафі забезпечується вибухозахищеними світильниками типу ВЗГ-200. Напруга освітлювальної мережі 220 В. Штучне освітлення забезпечує норми освітленості робочого місця, освітленість $E_{\phi} = 450$ лк.

За функціональним призначенням, в лабораторії передбачено робоче, аварійне і ремонтне освітлення. Аварійне освітлення забезпечує 5 % робочого освітлення. Для цього використовують лампи незалежного джерела. Кольорове оформлення лабораторії і обладнання відповідає нормам відносно СН 18140. Стеля, стіни пофарбовані в світлі кольори. Для контролю освітленості використовують люксметр моделі Ю-116, вимірюють її один раз в рік і для вимірювання яскравості фотометри.

Світло впливає не лише на функцію органів зору, а й на діяльність організму в цілому. При поганому освітленні людина швидко втомлюється, працює менш продуктивно, зростає потенційна небезпека помилкових дій і нещасних випадків. Згідно з статистичними даними, до 5 % травм можна пояснити недостатнім або нераціональним освітленням, а в 20 % воно сприяло виникненню травм. Врешті, погане освітлення може призвести до професійних захворювань, наприклад, таких як робоча міопія (короткозорість), спазм акомодатії.

Для створення оптимальних умов зорової роботи слід враховувати не лише кількість та якість освітлення, а й кольорове оточення. Так, при світлому пофарбуванні інтер'єру завдяки збільшенню кількості відбитого світла рівень освітленості підвищується на 20 – 40 % (при тій же потужності джерел світла), різкість тіней зменшується, покращується рівномірність освітлення.

При надмірній яскравості джерел світла та оточуючих предметів може відбутись засліплення працівника. Нерівномірність освітлення та неоднакова

яскравість оточуючих предметів призводять до частої переадаптації очей під час виконання роботи і, як наслідок цього – до швидкого втомлення органів зору. Тому поверхні, що добре освітлюються і знаходяться в полі зору, краще фарбувати в кольори середньої світлості, коефіцієнт відбивання яких знаходиться в межах 0,3 – 0,6, і бажано, щоб вони мали матову або напівматову поверхню.

ВИСНОВКИ

1. Обґрунтовано доцільність використання соломи пшеничної як альтернативної сировини для целюлозно-паперової промисловості та окисно-органосольвентних способів делігніфікації в якості варильних розчинів недеревної рослинної сировини.

2. Продемонстровано можливість одержання целюлози із соломи пшеничної в процесі окисно-органосольвентної делігніфікації з впливом каталізатора $C_6H_8O_7$ за його витрат від 0,5 до 3% від маси абс. сух. сировини. Експериментально встановлено, що найбільш ефективною витратою лимонної кислоти є 0,5 % від маси абс.сух. сировини.

3. За результатами комплексних досліджень визначено, що варінням в системі оцтова кислота - пероксид водню – вода шеничної соломи з додаванням лимонної кислоти у кількості 0,5 % одержано солом'яну целюлозу з високими показниками якості. Фізико – механічні властивості перевищують аналогічні показники для солом'яної целюлози, одержаної за варіння без використання каталізатора.

4. Проаналізовано зміни концентрації делігніфікуючих реагентів під час процесу варіння.

5. Розраховано рівняння регресії, які адекватно описують експериментальні дані і можуть бути використані в якості математичної моделі дослідженого способу одержання целюлози. Методом багатокритеріальної оптимізації умов окисно - органосольвентних варінь визначено компромісні області проведення процесів делігніфікації пшеничної соломи.

6. Розраховано кінетичні характеристики процесу варіння, встановлено, що делігніфікація пшеничної соломи в системі оцтова кислота-пероксид водню-вода-лимонна кислота описується рівнянням першого порядку.

7. Проаналізовано хімічний склад відпрацьованого щолоку після делігніфікації пшеничної соломи. Визначено, що використання відпрацьованих щолоків та відфільтрованих варильних розчинів у кількості 10 % у складі свіжого

варильного розчину не погіршує показники якості одержаної солом'яної целюлози.

8. За допомогою ІЧ спектроскопії встановлено, що висаджений окисний лігнін містить у своєму складі незначну кількість полісахаридної складової.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Malik S., Rana V., Joshi G., Gupta P.K., Sharma A. Valorization of Wheat Straw for the Paper Industry: Pre-extraction of Reducing Sugars and Its Effect on Pulping and Papermaking Properties. *ACS Omega*. 2020; 47: 30704–30715.
2. Барбаш В.А., Трембус И.В., Оксентюк Н.Н. Бумага и картон из стеблей сорго сахарного. *Химия растительного сырья*. 2014; 4: 271-278.
3. Скитівська М.О. Скоро українські поля почнуть засівати ранніми зерновими культурами. *ЕнергоЛайф.інфо*. 2017; 2: 6.
4. Арисон Дж. Роль однолетних растений как, сырьевого ресурса для целлюлозно-бумажной промышленности. *Pulp and Paper*. 1995; 7; 125–131.
5. Barbash V., Trembus I., Sokolovska N. Performic pulp from wheat straw. *Cellulose chemistry and technology*. 2018; 52 (7-8): 673-680.
6. Барбаш В.А., Трембус И.В., Примаков С.П., Кулік М.О. Модифікований АСАЕ спосіб делігніфікації пшеничної соломи. *Вісник НТУУ «КПІ» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. 2010; 2 (6): 92-96.
7. Trembus I., Semenenko N. Oxidative-organosolvent delignification of wheat straw. *Технічні науки та технології*. 2020: 1 (19); 250-256.
8. Cybulska I, Brudecki GP, Zembrzuska J. Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates. *Applied Energy*. 2017; 185; 1040-1050.
9. Dapía S, Santos V, Parajó JC. Formic acid-peroxyformic acid pulping of *Fagussylvatica*. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2000: 20; 395-413.
10. Розробка стратегічної програми розвитку целюлозно-паперової промисловості України: закл. звіт. Міжнародна фінансова корпорація: Асоціація «УкрПапір». К. 2007: 321 с.
11. Бумага из соломы [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://elist.mk.ua/Украина_бумага_из_соломы.
12. Богданова О.Ф. Визначення можливості одержання волокнистих напівфабрикатів з ненаркотичних конопель. *Вісник ХНТУ*. 2018; 1 (64): 67-73.

13. Барбаш ВА, Дейкун ІМ. Хімія рослинних полімерів: навчальний посібник. К.: Едельвейс. 2014: 440.
14. Антоненко ЛП, Дейкун ІМ, Трембус ІВ. Технологія виробництва механічної маси: навчальний посібник для студ. вузів. К.: НТУУ «КПІ» 2015: 534 с.
15. Коптюх Л. Розширение сырьевой базы производства волокнистых полуфабрикатов для изготовления бумаги и картона. Бумага и жизнь. 2006; 7: 24-27.
16. Примаков СП, Барбаш ВА. Технологія паперу і картону: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. К.: Екмо. 2008: 424.
17. Невмыванный С, Волюмари Кай-Эрик. Возможности переработки соломы для производства целлюлозы в Украине. Киев 2013: 20.
18. Gierer J. The Chemistry of Delignification. A General Concept. Part. II. *Holzforschung*. 1982; 36 (2); 55 – 64.
19. Гілязетдінов Р.Н. Розвиток наукових основ створення інноваційних технологій первинної переробки луб'яних культур: дис. доктора техн. наук: 05.18.01. Херсон: 2009; 255 с
20. М. А. Зильберглейт, В. М. Резников. Патент № 761 647. Авт.. Заявл. 30.01.1978. Опубл. 1980; 33.
21. Sundquist J, Laamanen L, Poppius K. Problems of non-conventional pulping processes in the light of peroxyformic acid cooking experiments. *Paperi ja Puu*. 1988; 70(2): 143-148.
22. Rodri'guez A, Jime'nez L. Pulping with organic solvents other than alcohols. *Afinidad*. 2008; 65(535): 188-196.
23. Zhao X, Heide E, Zhang T, Liu D. Delignification of sugarcane bagasse with alkali and peracetic acid and characterization of the pulp. *Bioresources*. 2010; 5: 1565-1580.
24. Villaverde JJ, Ligerо P, Vega A. Formic and acetic acid as agents for a cleaner fractionation of *Miscanthus x giganteus*. *Journal of Cleaner Production*. 2009; 18: 395-401.

25. Poppius K, Laamanen L, Sundquist J. Multi – Stage peroxyformic acid pulping. 4 – ht Intern. Sump. Wood. Pulping Chem. 1987; 2: 211-214.
26. Cybulska I, Brudecki GP, Zembruska J. Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates. *Applied Energy*. 2017; 185: 1040-1050.
27. Dapiá S, Santos V, Parajó JC. Formic acid-peroxyformic acid pulping of *Fagussylvatica*. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2000; 20: 395-413.
28. Saake B, Lehnen R, Lummitsch S, Nimz N. Production of dissolving and paper grade pulps by the Formacel process. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Sterling Publication 8th; 1995 June 6-9. 1995: 237-242.
29. Dapiá S, Santos V, Parajó JC. Study of formic acid as an agent for biomass fractionation. *Biomass and Bioenergy*. 2002; 22: 213-221.
30. Abad S, Santos V, Parajó JC. Formic acid-peroxyformic acid pulping of aspenwood: an optimization study. *Holzforschung*. 2000; 54: 544-552.
31. Dussan K, Girisuta B, Haverty D, Leahy JJ, Hayes MHB. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid. *Carbohydrate Polymers*. 2014; 111: 374-384.
32. Jorma S. Chemical pulping based on formic acid: Summary of milox research. *Pap. Ja puu*. 1996; 78(3): 92-95.
33. El-Ghany N. Organosolv pulping of cotton linters. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2009; 43: 419-426.
34. Kuznetsov BN, Chesnokov NV, Sudakova IG, Garyntseva NV, Kuznetsova SA, Malyar YN, Yakovlev VA, Djakovitch L. Green catalytic processing of native and organosolv lignins. *Catalysis Today*. 2018; 309: 18-30.
35. Kuznetsov BN, Garyntseva NV, Levdansky AV, Djakovitch L, Pinel C. Influence of TiO₂ state on oxidative delignification of aspen wood and wheat straw. *Journal of Siberian Federal University, Chemistry*. 2014; 7(3): 316-325.
36. Sundquist J., Laamanen L., Poppius K. Problems of non-conventional pulping processes in the light of peroxyformic acid cooking experiments. *Paperi ja Puu*. 1988; 2 (70): 143 – 148.

37. Королев Ю.М, Гагарин С.Г. Рентгенографическое исследование преобразований целлюлозы и лигнина при углефикации. Химия твердого топлива. 2003; 3: 13-20.

38. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне 1987: 230 с.

39. Капустина И.Б, Якимцов В.П, Каззян В.И. Применение гидролизного лигнина для получения композиционных материалов. Химия в интересах устойчивого развития. 2003; 3: 489-492.

40. Шibaева Г.Н, Хрулев В.М. Технология и свойства лигноминеральных отделочных композиций. Изв. вузов «Строительство». 2003; 1: 43-44.

41. Михалко И.К, Тавлинова Т.И, Денисова Н.П. Использование отхода гидролизной промышленности – лигнина в качестве ПАВ и наполнителя в обувные клеи. Материалы межвузовского сборника научных трудов “Экология, технология и оборудование”; 2001: 50-51.

42. Маркелов Д.А, Ницак О.В, Геращенко И.И. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов. Химико-фармацевтический журнал. 2008; 42(7): 30-33.

43. Форостян Ю.Н, Ерофеев М.Л, Форостян Е.И. Способ получения металлопроизводных лигнина. Патент 44947 Украина 2002.

44. Юнусов М.П, Перездриенко И.В, Умаров У.Т, Шерматов Б.Э. Сорбционные свойства активного угля, полученного из хлопкового лигнина, и его применение для очистки воды от органических веществ. Химия и технология воды. 2001; 23(6): 607-611.

45. Новини Асоціації українських підприємств целюлозно-паперової промисловості «УкрПапір». [Интернет] Режим доступу:

www.ukrpaper.org/news.php

46. Коптюх Л. Розширення сирової бази виробництва волокнистих полуфабрикатів для виготовлення паперу і картону. Папір і життя. 2006; 7: 24-27.

47. Сумарний обсяг імпорту та експорту окремих груп товарів за кодами ТНЗЕД [Інтернет]: Офіційний сайт Державної митної служби України. Режим доступу:

<http://arc.customs.gov.ua/dmsu/control/cstat/f2a/showstat>

48. Целюлозно-паперова промисловість України [Інтернет]: за даними сайту Міністерства закордонних справ. Режим доступу:

<http://www.mfa.gov.ua/data/upload/publication/uk/ua/12752/32/4.htm>. 5

49. Глушкова Т. Г., Коптюх Л. А. Інновації у виготовленні паперу для друку. Товарознавство та інновації. 2012; 4: 24 – 30.

50. Барбаш ВА, Антоненко ЛП, Дейкун ІМ. Методичні вказівки до лабораторних робіт «З хімії рослинної сировини і целюлози». Київ 2003: 72 с.

51. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт і контрольних завдань з дисципліни «Технологія паперу та картону». К.: КПІ 1993: 84 с.

52. Трембус І.В, Соколовська Н.В. Делігніфікація пшеничної соломи в системі $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$. Wshodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe East European Scientific Journal. 2018; 2; 61-66.

53. Уломский ЕН, Русинова ЛИ, Русинов ВЛ. Органическая химия: методические указания к лабораторному практикуму; 2005: 59 с.

54. Stampfl J, Scherer S, Gruber M, Kolednik O. Determination of the fracture toughness with automatic image processing. Int. J. Frac. 1996: 139 p.

55. Барбаш ВА, Дейкун ІМ. Оптимізація процесу одержання целюлози для хімічної переробки натронним способом з попереднім гідролізом. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2003; 1: 74-78.

56. Aziz S, Donough TSM. Ester pulping – a brief evaluation. Tappi Journal. 1987; 3: 37.

57. Статюха ГО, Складаний МД. Планування оптимального експерименту: методичні вказівки до виконання лабораторних робіт. К.: Політехніка 2004: 36 с.

58. Барбаш ВА, Трембус ІВ, Шевченко ВМ. Органосольвентные способы получения волокнистых полуфабрикатов из пшеничной соломы. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2009; 1: 37-41.

59. Kuznetsov B., Sudakova I., Garyntseva N., Ivanchenko N. Abies Wood delignification by hydrogen peroxide at mild condition in the presence of sulfuric acid catalyst. Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2013; 4(6): 361-371.
60. Strapp RK. The Ross-diagram. Pulp and Paper Mag. Of Canada. 1955; 3: 179-785.
61. Kubelka V, Schmied J. Studia o kinetike jednotlivych delignifikacnych postupov. Sbornik vyskumnych prac odboru celulozy a papiera. 1964; 9: 9-30.
62. Барбаш В.А. Інноваційні технології рослинного ресурсозбереження. 2016: 288 с.
63. Барбаш ВА, Макаренко АА, Бондар РВ, Бондар СЕ, Трембус ІВ. Получение волокнистых полуфабрикатов из сорго сахарного. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2010; 2: 38-41.
64. Edel RM, Brunow G. Reactions of β -aryl ether lignin model compounds under formic acid and peroxyformic acid pulping conditions. The Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry; 1989 May 22–25; Raleigh, -NC, -USA. Raleigh, -NC, -USA 1989.
65. Розроблення стартап-проекту [Електронний ресурс]: Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. –Київ : НТУУ «КПІ», 2016, 28 с.
66. Мягченко О.П. Безпека життєдіяльності людини та суспільства. Навчальний посібник / Мягченко О.П. – К.: Центр учбової літератури. – 2010. – 384 с.

Додаток
Копії публікацій



International Science Group

ISG-KONF.COM

VI

**INTERNATIONAL SCIENCE CONFERENCE ON BASIC SCIENCES,
ARTS, BUSINESS AND EDUCATION, INTERNET TECHNOLOGIES
AND SOCIETY «TRENDS AND DIRECTIONS OF DEVELOPMENT
OF SCIENTIFIC APPROACHES AND PROSPECTS OF INTEGRATION
OF INTERNET TECHNOLOGIES INTO SOCIETY»**

Stockholm, Sweden

February 23 – 26

ISBN 978-1-63684-340-7

DOI 10.46299/ISG.2021.I.VI

**ЛИМОННА КИСЛОТА, ЯК КАТАЛІЗАТОР
ДЕЛІГНІФІКАЦІЇ ПШЕНИЧНОЇ СОЛОМИ В СИСТЕМІ
CH₃COOH:H₂O:H₂O₂**

Трембус Ірина

к.т.н., доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів НТУУ
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

Семененко Ніна

аспірантка кафедри екології та технології рослинних полімерів НТУУ
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

Тіницька Елізавета

магістр кафедри екології та технології рослинних полімерів НТУУ «Київський
політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

В багатоплановому характері вирішення проблеми сировинної бази світової целюлозно-паперової промисловості важливе місце займає питання використання відходів сільського господарства. Особливий інтерес представляє солома злакових культур. Солом'яні волокнисті напівфабрикати (ВНФ) характеризуються високим вмістом полісахаридів з низьким ступенем полімеризації [1]. Особливими ознаками таких ВНФ є і високий вміст мінеральної частини (зольність), а також неоднорідність фракційного складу волокон за наявності досить великої кількості клітин неволокнистого характеру.

Використання відходів сільського господарства для потреб целюлозно-паперової промисловості пов'язано, в першу чергу, з щорічною їх відновлюваністю та з розробленням нових ресурсозберігаючих і екологічно безпечних способів делігніфікації [2, 3]. Насамперед, широко ведуться дослідження процесів окисної делігніфікації рослинної сировини пероксидом водню в середовищі органічних кислот. Така технологія органосольвентних вариль передбачає комплексне використання рослинної сировини, утилізацію відходів і побічних продуктів з отримання цінних матеріалів і речовин (пластмаси, фурфуролу та інших) та проведення процесу за атмосферного тиску і температури не вище 100 °С [4].

Варто зазначити, що пероксокарбоні кислоти (ПОК, МОК), як і більшість гідропероксидів хімічно не стабільні, головним чином внаслідок впливу домішок металів змінної валентності. Тому актуальним є питання стабілізації таких кислот за рахунок введення до варильного розчину допоміжних хімічних речовин. Дослідниками встановлено, що підвищення стабільності пероксооцтової кислоти помітно ефективніше при додаванні лимонної кислоти до розчину в ході процесу делігніфікації листяної деревини [5].

В результаті проведення ряду експериментальних досліджень процесу делігніфікації січки пшеничної соломи варильним розчином, який містив льодяну оцтову кислоту та воду, за їх співвідношення 75:25 об'ємних %, з додаванням 50 % H_2O_2 від маси а.с.с. В якості каталізатора процесу варіння використовували лимонну кислоту за її витрат від 0,5 до 3,0 % від маси а.с.с. Процес проводили за температури 100 ± 2 °С, тривалістю 90 хв., гідромодуля 10:1. Показники якості одержаної солом'яної целюлози наведено на рис. 1.

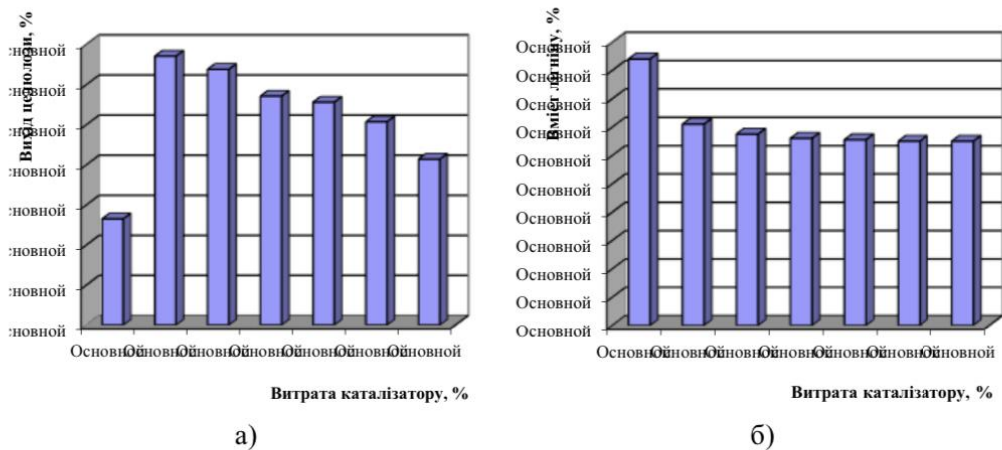


Рисунок 1. Залежність виходу (а) та вмісту залишкового лігніну (б) окисно-органосольвентної солом'яної целюлози від вмісту каталізатора у варильному розчині

При дослідженні показників якості встановлено (рис. 1), що застосування лимонної кислоти призводить до збільшення виходу солом'яної целюлози на 1,5 - 4,1 %, при цьому вміст залишкового лігніну зменшується на 0,46 - 0,58 % від маси а.с. целюлози. Такі зміни показників якості целюлози пов'язані з прискоренням процесу розчинення макромолекул лігніну і переведенням його до варильного розчину і стабілізацією вуглеводної складової рослинної сировини.

Слід зауважити, що за витрат лимонної кислоти більше 0,5 % від маси а.с.с. вихід зменшується за майже однакового ступеня делігніфікації у порівнянні з аналогічним варінням пшеничної соломи без використання хімічних домішок. Тому варіння січки пшеничної соломи в системі оцтова кислота-вода-пероксид водню доцільно проводити за витрат $C_6H_8O_7$ не більше 0,5 % від маси а.с.с., так як подальше збільшення витрат каталізатору є малоефективним. В подальшому одержану целюлозу рекомендується використовувати для виробництва масових вибілених видів паперу.

Список літератури

1. Trembus I.V., Sokolovska N.V., Halysh, V.V., Nosachova, J.V., Overchenko, T.A., 2019, Low-temperature method for manufacturing of cellulose from wheat straw, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, No 1, p. 116–122.
2. Barbash V., Trembus I., Sokolovska N., 2018 Performic pulp from wheat straw, *Cellulose chemistry and technology*, No 52 (7-8), p. 673 – 680.
3. Trembus I. V., Trophimchuk J.S., Galysh V.V., 2018, Obtaining of pulp from sunflower stalks with peracids shells, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, No 2, p. 122-127.
4. Barbash V., Trembus I., Nagorna J., 2012, Pulp obtaining from corn stalks, *Chemistry&Chemical Technology*, No 6 (1), p. 83-87.
5. Dapiá S, Santos V, Parajó JC., 2000, Formic acid-peroxyformic acid pulping of *Fagussylvatica*, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, No 20, p. 395-413.

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ТАВРІЙСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В.І. ВЕРНАДСЬКОГО**

Журнал заснований у 1918 році

**ВЧЕНІ ЗАПИСКИ
ТАВРІЙСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
ІМЕНІ В.І. ВЕРНАДСЬКОГО**

Серія: Технічні науки

Том 33 (72) № 2 2022



Видавничий дім
«Гельветика»
2022

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 676.166

Trembus I.V.

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Hondovska A.S.

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Tinytska Ye. Yu.

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Mykhailenko N.V.

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

RESOURCE-SAVING OXIDE-ORGANSOLVENT TECHNOLOGY OF STRAW FIBER SEMI-FINISHED PRODUCTS

Suggested method of obtaining cellulose from wheat straw stalks is substantiated. The influence of catalyst – citric acid costs on the quality indicators of straw fibrous semi – finished products has been studied. The influence of technological parameters, duration and temperature of oxidative delignification of vegetable raw materials on cellulose strength indicators is established. The developed technology allows to obtain cellulose with high quality indicators: yield from 55.1 to 84.7%, and residual lignin content from 1.0 to 6.7%, breaking length from 3000 to 7000 m and tear resistance from 275 to 520 mN. The regression equation of the process of oxidative-organosolvent cooking of wheat straw stalks using the method of full factorial experiment is obtained. The optimal parameters of the process of delignification of vegetable raw materials are obtained using optimization method and generalized Harrington desirability function. In contrast to traditional long-term and time-consuming methods of obtaining cellulose-containing fibrous semi-finished products, the developed method of delignification can reduce energy consumption and reduce negative impact on the environment. Technological parameters of the obtained straw cellulose allow its use in the production of bleached types of cardboard and paper products.

Key words: wheat straw, peroxyacetic acid, catalyst, delignification, cellulose, mathematical models.

Formulation of the problem. Pulp and paper industry of Ukraine has shown quite positive results in recent years. At the same time, reserves of intensive development remained only in medium and small enterprises. Opportunities to increase production at large enterprises due to intensive factors are almost exhausted. Development of the pulp and paper industry in the country depends primarily on the consumption of its products. Production facilities of pulp and paper enterprises of Ukraine are loaded by only 30%, and about 50% of cardboard and paper products, imported into the country [1-2]. Today products of domestic enterprises in the industry are 80% made from secondary raw materials, which negatively affects its quality. This problem is due to the lack of own production of cellulose semi-finished products. This problem can be solved

by using annual plants and agricultural waste for the production of cellulose-containing materials for various purposes.

Over the last 20 years, principles of evaluating cellulose production methods in the world have changed significantly. Tighter requirements for the composition of effluents and gaseous emissions of industrial enterprises raised the question of the need to abandon technologies that involve usage of chlorine and sulfur compounds. This stimulated research for alternative ways of delignification of plant raw materials that would be more environmentally friendly. Nevertheless, problem of contamination with hydrogen sulfide, organic sulfides and other harmful compounds can't be solved only by improving the auxiliary processes and equipment (absorption, evaporation, washing, sodoregeneration).

One of the ways to solve environmental problems is to develop fundamentally new ways to produce cellulose. First of all, it can be catalytic oxidative methods of delignification of vegetable raw materials with hydrogen peroxide in an acidic environment [3-4].

Analysis of recent researches and publications. Effective catalysts for the reaction of lignin oxidation by hydrogen peroxide are compounds of transition metals – chromium, molybdenum, tungstate. They interact with hydrogen peroxide with the formation of intermediate peroxocomplexes [5-6]. Peroxocarboxylic acids, like most hydroperoxides, are chemically unstable, mainly due to influences of metals of variable valence. The addition of citric acid is significantly more effective to improve the stability of peroxyacids (0.3% by volume, which is 1.5% by weight of absolutely dry wood) [7-9]. Therefore, such oxidative-organosolvent technologies are one of the promising areas for obtaining cellulose from non-woody vegetable raw materials.

Agriculture which produces significant amount of grain, industrial and other crops annually, has a large resource of by-products. Of all types of agricultural waste, cereal stalks are recognized as suitable for the production of fibrous semi-finished products [10-12].

Formulation of the goals of the article. The aim of the work is to develop resource-saving and cost-effective catalytic oxidative-organosolvent technology for pulp production from Ukraine's own raw materials.

Presentation of the main material of the research. Distinctive features of the fibrous mass of wheat straw determines its chemical composition. Stems of wheat straw contain large amount of pentosans 26.7%, lignin content lower than 17.7% and total ash content and content of silicon compounds compared to deciduous wood (for birch the corre-

sponding figures are 23.3%, 19.4% and 0.5%) are several times higher – 6.6%.

Study of the process of obtaining cellulose from wheat straw chips in the system "acetic acid – water-hydrogen peroxide" was based on technological modes developed by authors [13]. In order to reduce the cost of cellulose for the cooking process, it is proposed to use citric acid as a catalyst, which is many times less expensive than molybdenum and tungstate and has a multi-ton production.

There was made a number of experimental researches of the process of delignification of wheat straw chaff with a cooking solution containing glacial acetic acid and water, at a ratio of 75:25 by volume, with the addition of 50% H_2O_2 by weight of absolutely dry raw materials, and citric acid at a cost of 0.5 to 3.0% by weight of absolutely dry raw materials. Delignification was performed at constant temperature and duration (100 °C, 90 min.) in glass flasks at atmospheric pressure. The results of cooking were characterized by the yield of solid residue (as a percentage of the mass of absolutely dry raw materials) and the mass fraction of lignin in the solid residue (as a percentage) of Fig. 1.

Investigation has found (Fig. 1) that the usage of citric acid leads to an increase in the yield of straw cellulose by 1.5 – 4.1%, content of residual lignin decreases by 0.46 – 0.58% by weight of absolutely dry cellulose. Such changes in the quality of the solid residue are associated with the acceleration of the process of dissolution of lignin macromolecules and its transfer to the cooking solution and the stabilization of the carbohydrate component of vegetable raw materials.

It should be noted that with the usage of citric acid more than 0.5% compared to the weight of dry raw

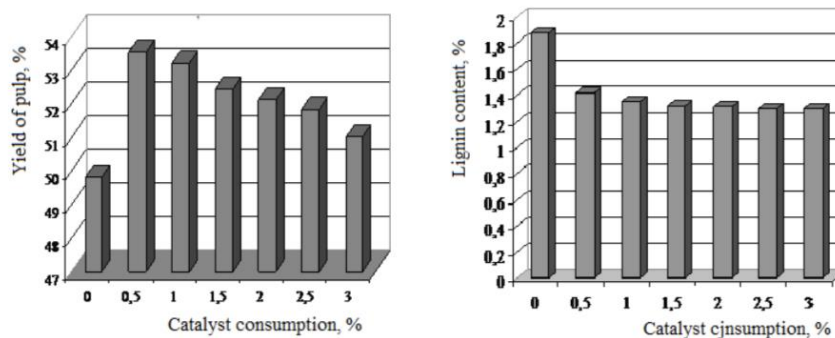


Figure 1. Dependence of yield and residual lignin content of oxidative-organosolvent straw cellulose on the catalyst content in the cooking solution

materials, the yield decreases with almost the same degree of delignification compared to similar cooking of wheat straw without usage of chemical impurities. The optimal values of these parameters of the process of delignification of wheat straw are achieved at a consumption of citric acid 0.5% by weight of absolutely dry raw materials.

Oxidative cooking of wheat straw with a cooking solution containing glacial acetic acid and water in the ratio $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} - 75 : 25$ volume % with the addition of hydrogen peroxide 50% by weight of absolutely dry raw material are used to establish the optimal cooking parameters – temperature and duration of the delignification process. The delignification process was carried out at a temperature starting from 80 to 100 ± 2 °C, duration from 60 to 180 minutes, hydromodule 10: 1, catalyst consumption 0.5% by weight of absolutely dry raw material. Quality indicators of acetic – peroxide straw cellulose are given in table 1.

The process of delignification of vegetable raw materials in the studied system takes place in mild

conditions with significant swelling of plant fibers. The growth of technological parameters, especially temperature, accelerates the process of delignification, which allows to obtain cellulose with high yield and low residual lignin.

Indicators of strength of the obtained organosolvent straw cellulose are shown in Fig. 2. Fibrous semi-finished product obtained at a temperature of 80 °C with the duration of the delignification process 60-120 minutes is failed to grind due to the large amount of indigestion.

Due to the better paper-forming properties of straw cellulose due to the formation of additional hydrogen bonds between polysaccharides and high content of hemicelluloses, with increasing cooking time to 120 minutes, the physical and mechanical properties of the obtained fibrous semi-finished products increase. Further increase in cooking time doesn't improve strength to the large extend. As the result this pulp is recommended for the production of mass bleached paper.

For the mathematical processing of the results, a complete factorial experiment was used. The follow-

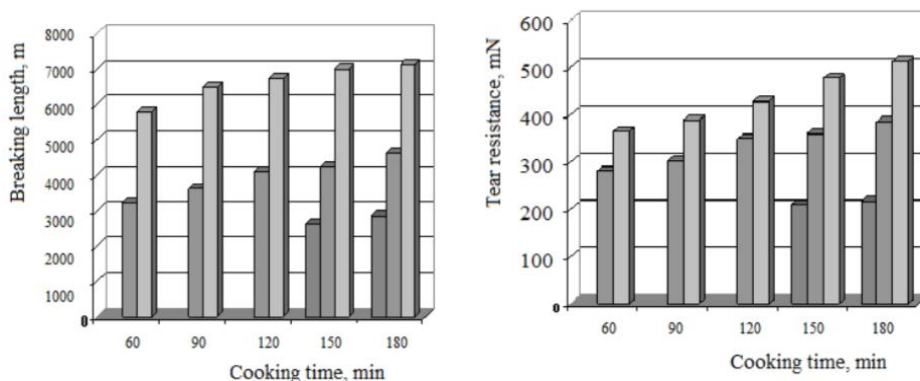


Figure 2. Dependence of breaking length and tear resistance of straw cellulose on the duration of the cooking process wheat straw at different temperatures: ■ – 80°C, ■ – 90°C, ■ – 100°C

Table1

Quality indicators of straw fibrous semi-finished products					
Delignification temperature, °C	Quality indicators of fibrous semi-finished products by cooking time, min				
	60	90	120	150	180
Yield of fibrous semi-finished products,% of absolutely dry raw materials					
80	-	84,7	80,4	78,6	73,2
90	76,9	74,7	73,3	65,6	62,1
100	68,7	57,5	56,9	55,6	55,1
Residual lignin content, %					
80	-	6,7	5,6	5,5	5,3
90	6,7	5,5	4,6	4,1	4,0
100	2,4	2,2	1,7	1,5	1,0

ing variables were considered as the main technological parameters influencing the quality indicators of oxidative-organosolvent straw cellulose (x_i), which after ranking according to the degree of influence on the output variables (Y_i), are located in the following row: cooking temperature, °C (x_1); cooking time, min. (x_2); pH of the medium (x_3); hydraulic module of cooking (x_4); degree of compaction (x_5); humidity of raw materials (x_6); chemical composition of raw materials (x_7).

Since vegetable raw materials with the same humidity and chemical composition, degree of compaction, hydromodule and pH of the medium were used for cooking, the factors $x_1 - x_7$ are constant in the study and therefore weren't taken into account when obtaining regression equations. The following cellulose quality indicators were selected as optimizing parameters: cellulose yield, % (Y_1); residual lignin content, % (Y_2); tear resistance, mN (Y_3); breaking length, m (Y_4).

The mathematical model, in accordance with its purpose, should reflect the mechanisms of the studied processes with the greatest degree of accuracy. That is why the purposeful usage of information in order to study the pattern of changes in the mentioned properties should be done by the development and further study of mathematical models. As a result of mathematical processing, regression equations were obtained, which adequately describe the dependences of the initial variables Y_i on technological factors x_i :

a) mathematical model for cellulose yield, %

$$Y_1 = +70,422 - 10,2x_1 - 7,25x_2 + 0,375x_1x_2 - 0,33333x_1^2 + 0,51667x_2^2$$

b) mathematical model for the content of residual lignin, %

$$Y_2 = +4,7544 - 2,215x_1 - 1,0483x_2 + 0,2025x_1x_2 - 1,1817x_1^2 + 0,51833x_2^2$$

c) mathematical model in terms of tear resistance, mN

$$Y_3 = +340,22 + 117,33x_1 + 47,833x_2 + 28x_1x_2 - 20,333x_1^2 - 3,8333x_2^2$$

d) mathematical model in terms of breaking length, m

$$Y_4 = +4071,1 + 2068,3x_1 + 593,33x_2 + 120x_1x_2 + 508,33x_1^2 - 146,67x_2^2$$

The optimum point is observed under conditions when factors x_1 and x_2 acquire the following values: cooking temperature $x_1 = 100$ °C; cooking time $x_2 = 90$ minutes. The optimum quality indicators of the obtained straw cellulose has the following values: yield – 63.8%, residual lignin content – 1.98% by weight of absolutely dry cellulose, tear resistance – 394 mN, breaking length – 6210 m.

According to the found statistical regression equations $Y_1 - Y_4$, multicriteria optimization was performed using the Gauss – Seidel method, and also determined the compromise area of delignification of wheat straw depending on the main technological parameters (x_i), which is shown in Fig. 3 (the area is located on the plane $x_1 - x_2$).

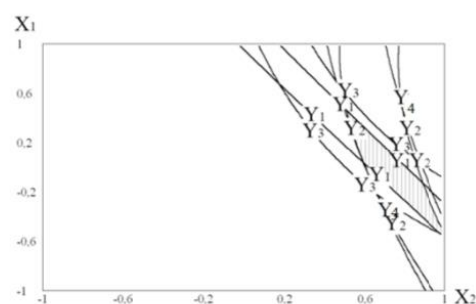


Figure 3. Compromise area of oxidative-organosolvent delignification of wheat straw: 1 – cellulose yield; 2 – residual lignin content; 3 – tear resistance; 4 – breaking length

The analysis of the obtained regression equations allows us to state that the indicators of cellulose quality are more influenced by the temperature of the delignification process.

Conclusions. On the basis of the conducted theoretical and experimental researches the usage of citric acid as a catalyst is offered as a resource-saving way of reception of cellulose from stalks of wheat straw. Using the method of experimental planning and analysis of experimental data, the optimal mode of oxidative low-temperature delignification of vegetable raw materials was determined. The proposed cooking is an alternative and environmentally friendly way to obtain cellulose.

References:

1. Malik S., Rana V., Joshi G., Gupta P.K., Sharma A. Valorization of Wheat Straw for the Paper Industry: Pre-extraction of Reducing Sugars and Its Effect on Pulping and Papermaking Properties. *ACS Omega*. 2020. No 47. P. 30704–30715.
2. Барбаш В.А., Трембус И.В., Оксентюк Н.Н. Бумага и картон из стеблей сорго сахарного. *Химия растительного сырья*. 2014. № 4. С. 271-278.

3. Кузнецова С.А., Данилов В.Г. Разработка новых экологически безопасных процессов получения целлюлозы. *Вест. Краснояр. ун-та*. 2003. № 2. С. 73–80.
4. Barbash V., Trembus I., Sokolovska N. Performic pulp from wheat straw. *Cellulose chemistry and technology*. 2018. № 52(7-8). P. 673-680.
5. Пен Р.З., Бышев А.В., Шапиро И.Л. и др. Катализируемая делегнификация древесины пероксидом водорода в кислой среде. *Химия растительного сырья*. 2001. № 2. С. 21-30.
6. Trembus I., Semenenko N. Oxidative-organosolvent delignification of wheat straw. *Технічні науки та технології*. 2020. № 1 (19). С. 250-256.
7. Poppus K, Laamanen L, Sundquist J. Multi – Stage peroxyformic acid pulping. 4 – *htIntern. Sump. Wood. Pulping Chem.* 1987. № 2. P. 211-214.
8. Cybulska I, Brudecki GP, Zembrzuska J. Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates. *Applied Energy*. 2017. № 185. P. 1040-1050.
9. Dapiá S, Santos V, Parajó JC. Formic acid-peroxyformic acid pulping of *Fagussylvatica*. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2000. № 20. P. 395-413.
10. Malik S., Rana V., Joshi G., Gupta P., Sharma A. Valorization of Wheat Straw for the Paper Industry: Pre-extraction of Reducing Sugars and Its Effect on Pulping and Papermaking Properties. *ACS Omega*. 2020. No 47. P. 30704–30715.
11. Barbash V., Trembus I., Nagorna J. Obtaining pulp from corn stalks. *Chemistry & Chemical Technology*. 2012. No. 1. P. 83–87.
12. Elhelece W.A. Rice Straw as a Raw Material for Pulp and Paper Production. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. 2020. Volume 2. P. 296–304.
13. Трембус І.В., Соколовська Н.В. Делігніфікація пшеничної соломи в системі $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$. *Wshodnioeropejskie Czasopismo Naukowe East European Scientific Journal*. 2018. № 2. С. 61-66.

**Трембус І.В., Гондовська А.С., Тінницька Е.Ю., Михайленко Н.В. РЕСУРСОШАДНА
ОКИСНО-ОРГАНСОЛЬВЕНТНА ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ СОЛОМ'ЯНИХ
ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ**

Обґрунтовано запропонований спосіб одержання целюлози із стебел пшеничної соломи. Вивчено вплив витрат каталізатора – лимонної кислоти на показники якості солом'яних волокнистих напівфабрикатів. Встановлено вплив технологічних параметрів, тривалості і температури окисної делегнифікації рослинної сировини, на показники міцності целюлози. Розроблена технологія дозволяє отримати целюлозу з високими показниками якості: виходом від 55,1 до 84,7%, та вмістом залишкового лігніну від 1,0 до 6,7%, розривною довжиною від 3000 до 7000 м та опором роздиранню від 275 до 520 мН. Отримано рівняння регресії процесу окисно-органосольвентного варіння стебел пшеничної соломи з використанням методу повного факторного експерименту. Методом оптимізації з використанням узагальненої функції бажаності Харінгтона одержано оптимальні параметри проведення процесу делегнифікації рослинної сировини. На відміну від традиційних довготривалих і трудомістких способів отримання целюлозовмісних волокнистих напівфабрикатів, розроблений метод делегнифікації дозволяє зменшити енерговитрати і знизити негативний вплив на навколишнє середовище. Технологічні параметри одержаної солом'яної целюлози дають можливість її використання у виробництві вибілених видів картонно-паперової продукції.

Ключові слова: солома пшенична, перексоцетова кислота, каталізатор, делегнифікація, целюлоза, математичні моделі.

0



**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

**Інститут технічної теплофізики НАН України
Інститут Газу НАН України
Грузинський технічний університет**

**Збірник тез доповідей XX міжнародної
науково-практичної конференції студентів,
аспірантів і молодих вчених**

**”РЕСУРСОЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧІ ТЕХНОЛОГІЇ
ТА ОБЛАДНАННЯ”**

28-29 квітня
Київ 2021

UDC 676:658.562.3:681

**FEATURES OF PAPER AND CARDBOARD PRODUCTION
FROM WASTE MATERIAL IN LIMITED CONDITIONS
VOLUMES OF FRESH WATER USE**

Undergraduate Tinytska E., technical sciences candidate,
senior scientist, assistant professor Ploskonos V.G.

**National Technical University of Ukraine
"The Igor Sykorsky Polytechnical Institute of Kyev"**

Анотація. В ході виконання роботи розроблено теоретичні основи та практичні рекомендації з розвитку ідей замкнутого водокористування картонно-паперового виробництва. Однією із основних причин, за якими практично неможливо ізолювати систему зворотнього водокористування картонно-паперового виробництва від навколишнього середовища, виступає факт накопичення в зворотніх і стічних водах водорозчинних мінеральних і органічних речовин до рівнів, які викликають інтенсивну корозію технологічного обладнання, а також перешкоджають нормальному протіканню технологічного процесу. Таким чином, розвиток ідей замкнутого водокористування багато в чому залежить від розроблення теоретичних основ та практичних рекомендацій по стабілізації якості води в зворотніх циклах, удосконаленні методів аналізу і розрахунків концентрації забруднюючих речовин, а також прогнозуванню закономірностей їх накопичення в стічних водах в результаті скорочення питомого споживання свіжої води.

В процесі замикання системи водокористування картонно-паперового виробництва можлива поява наступних основних негативних явищ:

- концентрування мінеральних електролітів;
- підвищення концентрації водорозчинних органічних речовин;

Збірник тез доповідей XX міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання"

- накопичення дисперсних часток;

- акумулювання теплової енергії і, як наслідок, підвищення температури водопотоків.

Ключові слова: КАРТОННО-ПАПЕРОВЕ ВИРОБНИЦТВО, СИСТЕМИ ЗАМКНУТОГО ВОДОКОРИСТУВАННЯ.

Summary. *In the course of the work the theoretical bases and practical recommendations for the development of ideas for closed water use of cardboard and paper production were developed. One of the main reasons why it is almost impossible to isolate the system of return water use of cardboard and paper production from the environment is the accumulation of water-soluble minerals and organic substances in return and wastewater to levels that cause intense corrosion of process equipment and prevent normal flow of technological process. Thus, the development of ideas for closed water use largely depends on the development of theoretical foundations and practical recommendations for stabilizing water quality in reverse cycles, improved methods of analysis and calculation of pollutant concentrations, and forecasting patterns of their accumulation in wastewater by reducing specific consumption of fresh water.*

In the process of closing the system of water use of cardboard and paper production, the following main negative phenomena may occur: - concentration of mineral electrolytes; - increasing the concentration of water-soluble organic substances; - accumulation of dispersed particles; - accumulation of thermal energy and, as a consequence, increase in temperature of watercourses.

Key words: CARDBOARD AND PAPER PRODUCTION, CLOSED WATER USE SYSTEMS.

The purpose of this research is to develop theoretical foundations and practical recommendations for the development of ideas for closed water use of cardboard and paper production. One of the main reasons why it is almost impossible to isolate the system of return water use of cardboard and paper production from the environment is the accumulation of water-soluble minerals

and organic substances in return and wastewater to levels that cause intense corrosion of process equipment and prevent normal flow of technological process.

Thus, the development of ideas for closed water use largely depends on the development of theoretical foundations and practical recommendations for stabilizing water quality in reverse cycles, improved methods of analysis and calculation of pollutant concentrations, and forecasting patterns of their accumulation in wastewater by reducing specific consumption of fresh water. In the process of closing the system of water use of cardboard and paper production, the following main negative phenomena may occur:

- concentration of mineral electrolytes;
- increasing the concentration of water-soluble organic substances;
- accumulation of dispersed particles;
- accumulation of thermal energy and, as a consequence, increase in

temperature of watercourses.

From the analysis of literature sources on this topic it follows that the mineralization in the water circulating in closed water use systems can increase up to 11 g/l. At the same time, sulfates, chlorides and calcium cations mainly accumulate. The presence of sulfates, carbonates or oxalates in the return water in combination with cations of calcium, magnesium, manganese, iron, aluminum and barium is the source of most deposits of calcium and magnesium salts, as well as other difficulties in the production process.

One of the main problems arising from the repeated use of return water is corrosion, which destroys technological equipment as a result of electrochemical, chemical and biochemical processes. The rate of corrosion is affected by factors such as the pH of the medium, the amount of dissolved oxygen, the concentration of sulfates, chlorides, total dissolved minerals, water hardness, alkalinity or acidity of the medium, temperature, carbon dioxide concentration and other factors.

Thus, the need to develop a scientifically sound method of calculation (forecasting using modern computer technology) is also caused by the fact that in

Збірник тез доповідей XX міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання"
the process of designing modern enterprises for the production of cardboard and paper products, which plan a minimum specific consumption of fresh water, today are virtually absent analogues, which could be used at the stage of preparation of the project solution. Attempts to reproduce the technological conditions of the projected enterprise at one of the existing enterprises of the industry would not give the desired results, because each enterprise is a complex object, which is characterized only by the many sets and devices operating in a certain mode, as well as the original structure of their relationship. And in the conditions of intensification of use of return waters in production process mutual influence (due to the phenomenon of emergence) of knots (devices) grows so much that it is impossible to know in advance how changes in structure of system or an operating mode of devices (even one of them) will affect functioning of others nodes (devices) and the state of all watercourses of the system.

References

1. *Ploskonos VG* Forecasting of pollution of circulating and sewage of production of a cardboard and paper from waste paper. degree of Candidate of Technical Sciences. - Leningrad, 1987, - 210 p.
2. *Primakov SP, Barbash VA* Paper and cardboard technology: A guide for universities in Kiev. ECMO - 2008. - 396 p.

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ «ІНТЕРНАУКА»

ISSN 2520-2057 (print)
ISSN 2520-2065 (online)

INTERNATIONAL
SCIENTIFIC JOURNAL
«INTERNAUKA»

МЕЖДУНАРОДНЫЙ
НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
«ИНТЕРНАУКА»



№ 13 (113) / 2021



Плосконос Віктор Григорович

*кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

Плосконос Виктор Григорьевич

*кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
доцент кафедры экологии и технологии растительных полимеров
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»*

Ploskonos Viktor

*Candidate of Technical Sciences, Senior Scientist,
Assistant Professor of the Department of Ecology and Plant Polymers Technology
National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*

Тіницька Єлизавета Юрїївна

*магістрант
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

Тиницкая Елизавета Юрьевна

*магистрант
Национального технического университета Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»*

Tinytska Yelyzaveta

*Graduating Student of the
National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*

**КОМПЛЕКС ПОШУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ З МЕТОЮ
СТВОРЕННЯ ПАКУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ
ІЗ ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

**КОМПЛЕКС ПОИСКОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ЦЕЛЬЮ
СОЗДАНИЯ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

**COMPLEX OF SEARCH RESEARCH FOR THE PURPOSE
OF CREATING PACKAGING MATERIALS
WITH THE SPECIFIC PROPERTIES**

Анотація. Вирішувати складні питання з розроблення пакувальних матеріалів із заданими властивостями без вмісту екологічно шкідливих додавок дозволяє застосування комп'ютерних технологій за використання сучасних засобів обчислювальної техніки. Для досягнення поставленої мети в даній роботі, яка є першим із етапів пошукових досліджень, проведено комплекс експериментів зі створенням математичних моделей. На базі отриманих моделей та за використання комп'ютерних технологій на наступних етапах даної роботи планується розробити оптимальні умови створення нових видів пакувальних матеріалів із заданими властивостями.

Ключові слова: папір, пакувальний матеріал, механічні показники міцності, жиронепроникність, математичні моделі.

Аннотация. Решать сложные вопросы по разработке упаковочных материалов с заданными свойствами без содержания экологически вредных добавок позволяет применение компьютерных технологий при использовании современных средств вычислительной техники. Для достижения поставленной цели в данной работе, которая является первым из этапов поисковых исследований, проведен комплекс экспериментов с созданием математических моделей, на базе полученных моделей и за использование компьютерных технологий на следующих этапах данной работы планируется разработать оптимальные условия создания новых видов упаковочных материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: бумага, упаковочный материал, механические показатели прочности, жиронепроницаемость, математические модели.

Summary. The use of computer technology with the use of modern computer technology allows to solve complex problems in the development of packaging materials with specified properties without the content of environmentally harmful additives. To achieve this goal in this work, which is the first stage of exploratory research, a set of experiments with the creation of mathematical models, given properties.

Key words: paper, packaging material, mechanical strength, grease resistance, mathematical models.

Якщо аналізувати ситуацію з екологічної безпеки стосовно забруднень, що вносяться з відходами пакувальної галузі, то стає зрозумілим, що вирішення питання розроблення пакувальних матеріалів нового покоління без використання екологічно шкідливих добавок, є досить актуальним.

Отже, метою даної статті є проведення в лабораторних умовах пошукових досліджень та отримання результатів, які слугуватимуть основою для подальшого розроблення нових видів пакувальних матеріалів з наперед заданими характеристиками міцності та властивостями жиронепроникності. Для досягнення поставленої мети в даній роботі реалізовано серію експериментальних досліджень в широкому діапазоні зміни всіх впливових факторів. В результаті проведення такої серії спланованих експериментальних досліджень стало можливим розробити комплекс математичних моделей. В подальшому, на наступних етапах досліджень, які будуть продовженням даної роботи, з'явиться можливість за використання математичних моделей та сучасних комп'ютерних технологій провести детальний аналіз розроблених моделей з метою пошуку оптимальних умов для створення пакувальних матеріалів з наперед заданими та екологічно безпечними властивостями.

Як відомо, споживачі пакувального матеріалу — це кондитерські фабрики, хлібокомбінати, пекарні, м'ясокомбінати, холодокомбінати, заводи з перероблення риби, підприємства, що виготовляють шпулі для текстильної промисловості, чаєфасувальні фабрики, організації, що заготовляють лікарські трави, виробники комбінованих матеріалів та пакування для фаст-фудів і багато інших.

Пакувальний папір для фасування кожного із видів продукції вирізняється за масою площі 1 м^2 , білістю, комплексом бар'єрних властивостей, механічними показниками міцності, придатністю його поверхні для нанесення друку. Наприклад, для вистилання противнів під час виготовлення кондитерських і хлібобулочних виробів, пакування для вершкового масла, маргарину, фаршу, сирних

виробів використовують пергамент і підпергамент, тобто такий пакувальний матеріал, що витримує високі температури (його можна використовувати декілька разів), а також характеризується високим опором проникненню жиру (високим ступенем жиронепроникності). Такі види пакувального паперу мають відносно невисоку масу площі 1 м^2 (від 20 до 60 г/м^2). Для пакування продукції м'ясокомбінатів (копчені ковбаси, м'ясо тощо) застосовується також жиро-вологостійкий папір з підвищеними бар'єрними властивостями, в той час, як для пакування заморожених м'яса і риби може використовуватись підпергамент з невисокою жиростійкістю.

Проведений аналіз літературних джерел показує, що на сьогодні не існує ідеальних пакувальних матеріалів і хімічних речовин або їх сполук, що мають універсальні властивості і забезпечують не тільки високий рівень жиронепроникності пакувального матеріалу, а і забезпечують необхідний комплекс його структурно-фізичних властивостей, таких як: висока механічна міцність (руйнівне зусилля, відносно видовження, міцність на злом) в машинному і поперечному напрямку, гнучкість і пластичність та дрібнопориста структура, а також експлуатаційних властивостей, які забезпечують технологічність перероблення пакувального матеріалу під час його виготовлення, фасування і пакування та нанесення багатофарбової етикетки на одному з його боків.

Разом з тим, на сьогоднішній день відомий цілий ряд хімічних сполук, речовин і комплексів, які застосовуються з метою підвищення жиронепроникності шляхом введення до композиції паперової маси або методом нанесення на поверхню паперового полотна [1; 2; 3].

Як показують результати проведених досліджень, забезпечення достатнього рівня комплексу споживчих і експлуатаційних властивостей можливе за рахунок складу, до якого входять три або чотири компоненти, розчинені у воді [3]. Крім забезпечення необхідної жиронепроникності, оброблення паперу зазначеним складом сприяє також

зростанню механічної міцності, а саме: міцності на злом під час багаторазових перегинів та показника відносного видовження. Незавжди зрозуміти, що оброблення паперу подібними складами, регулюючи вміст кожного з компонентів і співвідношення між ними, дає змогу експериментатору виготовляти пакувальні матеріали для різних сфер застосування, тобто фасування і пакування в нього продуктів та товарів з високим, а також незначним вмістом жиру, але з підвищеним вмістом вологи, в тому числі для пакування продукції, що вимагає високої механічної міцності (наприклад, завертання цукерок і карамелі тощо) в машинному та поперечному напрямках, та подовженого терміну зберігання.

Головною кінцевою метою даної роботи, яка проводиться у декілька етапів, є розроблення параметрів та технологічних умов, з дотриманням яких можливе виготовлення пакувального матеріалу з наперед заданими характеристиками, використовуючи при цьому як інструмент для пошуку сучасні підходи за використання комп'ютерних технологій та засобів обчислювальної техніки.

Для досягнення поставленої мети потрібно послідовно вирішувати певний перелік задач, який включає наступне:

- на перших етапах проводяться експериментальні дослідження та розробляється серія математичних моделей (описів), які включають весь комплекс впливових факторів;
- на другому етапі потрібно буде дослідити за використання комп'ютерних технологій та засобів обчислювальної техніки математичні описи з метою отримання повної картини поведінки об'єкта, що досліджується, в умовах, які не вивчалися в процесі проведення експерименту;
- на наступних етапах потрібно буде провести детальний аналіз результатів, що були отримані на попередніх етапах роботи, з метою пошуку за допомогою засобів обчислювальної техніки параметрів та технологічних умов виготовлення заданих видів пакувальних матеріалів.

Проведення експериментальних досліджень

Першим етапом на шляху до досягнення кінцевої мети досліджень є проведення експериментальних досліджень, результати яких наведено в табл. 1. В процесі проведення експериментальних досліджень пакувальний матеріал піддавали поверхнево обробленню олеофобними та вологостійкими розчинами і складами для досягнення необхідного комплексу бар'єрних і захисних властивостей [4]. Кількість змінних параметрів, що досліджувалися, досягає восьми факторів.

У папері, на поверхню якого наносився водний розчин складу з суміші хімічних речовин, окрім покращення властивості жиронепроникності досягається також позитивне змінювання і інших

властивостей, які необхідні під час застосування його в якості пакувального матеріалу для фасування різного асортименту продукції і товарів.

Як свідчать результати, наведені в табл. 1, папір додатково було досліджено, окрім жиронепроникності, також за показниками, що характеризують його захисні (міцнісні) характеристики:

- руйнівне зусилля, Н (Y_1);
- відносне видовження (машинний напрям), % (Y_2);
- відносне видовження (поперечний напрям), % (Y_3);
- міцність на злом (машинний напрям), ч.п.п. (Y_4);
- міцність на злом (поперечний напрям), ч.п.п. (Y_5);
- вологоміцність, % (Y_6);
- повітропроникність, см³/хв (Y_7);
- поверхнева вбирність води, Кобб30, (Y_8).

Розроблення та дослідження математичних моделей

Якщо результати експериментальних досліджень, що наведені в табл. 1, представляють собою інформаційний (цифровий) макет об'єкта, який ми досліджуємо, то математичні моделі (описи), що будуть створені на базі експериментальних даних, являють собою закодовану (ущільнену) інформацію про те, який вплив мають вхідні фактори на показники якості отриманого пакувального матеріалу. Математична модель, у відповідності зі своїм призначенням, повинна з максимальним ступенем відображувати механізми процесів, що вивчаються, тому, розроблення та подальше дослідження математичних моделей — це цілеспрямоване використання інформації з метою надати змогу експериментатору прослідкувати та вивчити закономірності змінювання досліджуваних властивостей отриманого пакувального матеріалу в залежності від значень, які будуть надані вхідним факторам.

Як показала практика виконання першого етапу роботи [4], найбільш ефективним для розроблення математичних моделей є використання методу групового врахування аргументів (МГВА) [5; 6]. Ефективність таких алгоритмів підвищується за їх комбінованого використання з методами інших прикладних і фундаментальних наук [6]. В даній роботі використано метод і відповідне програмне забезпечення, що пройшли випробування часом [7; 8; 9].

У відповідності з масивом експериментальних даних (див. табл. 1) в процесі проведення першого етапу роботи розроблено математичні описи за тими ж показниками, за якими були проведені дослідження та випробування пакувального матеріалу ($Y_1 - Y_8$):

a) математична модель за показником руйнівного зусилля

Показник руйнівного зусилля паперу, на поверхню якого нанесено водний розчин складу з су-

Таблиця 1

Масив експериментальних даних

Варіант	Фактори								Параметри							
	Щільність паперу, г\ см ³	Повітропроникність, см ³ /хв	Поверхнева вбирність води під час однобічного змочування (Кобб ₃₀), г/м ²	Масова частка розчину компонента 1, %	Масова частка розчину компонента 2, %	Масова частка розчину компонента 3, %	Масова частка розчину компонента 4, %	Витрата розчину складу, г/м ²	Руйнівне зусилля, Н	Відносне видовження (маш.напряж), %	Відносне видовження (попер.напряж), %	Міцність на злом (маш.напряж), ч.п.п.	Міцність на злом (попер.напряж), ч.п.п.	Вологоміцність, %	Повітропроникність, см ³ /хв	Поверхнева вбирність води, Кобб ₃₀
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₈
1.	0,72	9,5	64	10	0	3	0	8	112,0	2,6	7,0	1160,0	1075,0	19,0	0,4	11,0
2.	0,72	9,5	64	10	0	3	0	4	113,0	2,8	6,4	1970,0	1200,0	16,0	0,6	15,0
3.	0,72	9,5	64	8	6	3	0	2	100,0	2,6	6,7	3800,0	2600,0	18,0	2,4	-
4.	0,72	9,5	64	10	0	6	0,6	8	119,0	2,8	6,8	1070,0	920,0	18,0	0,3	11,0
5.	0,72	9,5	64	10	0	6	0,6	4	110,0	2,6	6,8	1400,0	1370,0	17,0	0,3	13,0
6.	0,72	9,5	64	10	6	3	0,6	8	82,0	3,0	7,0	4000,0	4000,0	23,0	0,9	17,0
7.	0,72	9,5	64	10	6	3	0	4	94,0	2,8	6,8	4000,0	4000,0	21,0	0,7	25,0
8.	0,72	9,5	64	10	6	0	0	8	89,0	3,4	7,2	4000,0	4000,0	24,0	0,3	19,0
9.	0,72	9,5	64	10	6	0	0	4	91,0	2,6	7,0	4000,0	2600,0	23,0	1,0	24,0
10.	0,72	9,5	8	8	6	3	0	2	98,0	2,4	6,8	3200,0	2400,0	18,0	1,4	26,0
11.	0,98	2,4	8	10	6	3	0	8	68,0	2,4	6,6	2090,0	366,0	14,0	1,2	19,0
12.	0,98	2,4	8	10	6	3	0	4	76,0	2,5	7,0	410,0	151,0	13,0	0,8	20,0
13.	0,98	2,4	8	10	6	0	0	8	70,0	2,6	7,0	2017,0	195,0	16,0	1,6	15,0
14.	0,98	2,4	8	10	6	0	0	4	80,0	2,8	7,2	1021,0	240,0	15,0	1,4	15,0
15.	0,72	2,4	8	10	0	0	0	4	74,0	2,4	6,6	576,0	125,0	16,0	1,3	21,0
16.	0,72	2,4	8	10	0	0	0	8	76,0	2,5	6,8	797,0	152,0	14,0	0,8	21,0
17.	0,72	2,4	8	8	6	3	0	8	82,0	2,6	6,8	2010,0	340,0	14,0	1,8	26,0
18.	0,72	2,4	8	8	6	3	0	2	70,0	2,4	5,8	2000,0	320,0	15,0	1,8	32,0

міші хімічних речовин, відноситься до одного із основних показників, що характеризує міцність пакувального матеріалу.

Математична модель за показником руйнівного зусилля має такий вигляд:

$$Y_{\text{руйнів.}} = 77,30 + 4,94 * X_2 * \text{Cos}^3(X_2) - 5,09 * 10^{-2} * X_2 * X_5 * X_8 + 2,31 * \text{Cos}(X_1) * \text{Sin}^2(X_4) * X_8 - 3,0 * 10^1 * X_1^2 * \text{Sin}(X_6) * \text{Sin}(X_8) - 2,18 * 10^1 * \text{Cos}(X_1) * \text{Sin}(X_3) * \text{Cos}^2(X_6) \quad (1)$$

Похибка розроблення математичного опису не перевищує 2,34%.

б) математична модель за показником відносного видовження (машинний напрям)

$$Y_{\text{в.вид.(м.п.)}} = 3,19 + 8,01 * 10^{-5} * X_3 * \text{Cos}(X_3) * X_5 * \text{Cos}(X_7) * X_8 + 2,96 * 10^{-3} * X_1 * X_3 * \text{Cos}(X_6) * \text{Sin}(X_8) + 7,34 * 10^{-3} * \text{tg}(X_3) * (X_6) - 8,67 * 10^{-2} * \text{Cos}(X_1) * \text{Sin}(X_3) * X_4 + 3,22 * 10^{-2} * \text{Cos}(X_1) * \text{Sin}(X_2) * \text{Sin}(X_4) * (X_8) - 2,02 * 10^{-3} * X_2 * X_5 \quad (2)$$

Похибка розроблення математичного опису не перевищує 6,15%.

в) математична модель за показником відносного видовження (поперечний напрям)

$$Y_{\text{в.вид.}(п.п.)} = 6,67 + 1,09 * \text{tg}(X_2) * \text{Cos}(X_3) * \text{tg}(X_4) * \\ * X_5 * \text{Cos}^2(X_8) - 9,66 * 10^{-4} * \text{Cos}(X_1) * \\ * X_3 * \text{Cos}^3(X_7) * \text{tg}(X_6) + 2,83 * 10^{-2} * \\ * (X_5) - 1,20 * 10^{-1} * X_1 * \text{tg}(X_1) * \\ * \text{Cos}(X_4) * \text{Cos}(X_6) + 2,09 * 10^{-2} * \\ * \text{tg}(X_1) * X_2 * \text{tg}(X_3) * \text{Sin}(X_6) * \text{Sin}(X_8) \quad (3)$$

Похибка розроблення математичного опису не перевищує 3,33%.

г) математична модель за показником міцності на злом (машинний напрям)

$$Y_{\text{злом.}(м.п.)} = 6,57 * 10^3 + 1,19 * \text{Cos}^2(X_1) * X_2 * \\ * X_4 * X_5^2 - 9,52 * 10^2 * X_1^2 * X_2 * \text{Sin}(X_2) * \\ * \text{Sin}(X_8) * \text{Cos}(X_6) - 5,74 * 10^3 * \\ * \text{Sin}(X_3) * \text{Cos}^2(X_5) - 4,57 * X_1 * X_4 * X_5 * \\ * X_6 * \text{Sin}(X_8) * \text{Cos}(X_8) + 1,99 * 10^3 * \\ * \text{Cos}(X_3) * \text{Sin}(X_4) * \text{Cos}(X_6) * \text{Cos}(X_7) * \\ * \text{Sin}(X_8) * \text{Cos}(X_8) \quad (4)$$

Похибка розроблення математичного опису не перевищує 0,96%.

д) математична модель за показником міцності на злом (поперечний напрям)

$$Y_{\text{злом.}(п.п.)} = 120,55 - 1,55 * 10^{-1} * X_2^3 * X_4^2 * \\ * \text{Sin}(X_3) + 6,31 * 10^{-1} * \text{Cos}(X_1) * X_3 * \\ * X_4 * X_6 * \text{Cos}^2(X_7) + 3,43 * X_3 * \text{Sin}(X_4) * \\ * \text{Cos}(X_4) * X_5 * \text{Cos}(X_7) * \text{Sin}(X_8) - \\ - 8,88 * 10^1 * X_7 * X_8 * \text{Sin}^3(X_8) + 2,62 * \\ * 10^{-1} * \text{Cos}(X_1) * X_2^2 * \text{Sin}(X_2) * X_3 * X_5 - \\ - 1,19 * 10^3 * \text{Cos}(X_3) * \text{Cos}(X_6) * \\ * \text{Cos}^2(X_7) * \text{Cos}^2(X_8) \quad (5)$$

Похибка розроблення математичного опису не перевищує 0,15%.

е) Математична модель за показником вологоміцності

$$Y_{\text{воломіцн.}} = 13,90 - 3,96 * \text{Cos}(X_1) * \text{Cos}(X_3) * \\ * \text{Cos}(X_4) * \text{Cos}^2(X_6) + 1,10 * X_1^2 * \\ * X_2 * \text{Cos}(X_2) * \text{Sin}^2(X_5) - 6,52 * 10^{-1} * \\ * X_1 * \text{Sin}(X_1) * \text{Cos}(X_6) * \text{Cos}(X_7) * X_8 * \\ * \text{Cos}(X_8) - 5,07 * 10^{-1} * \text{Cos}^3(X_1) * \\ * \text{Sin}(X_2) * X_8 * \text{Sin}(X_8) - 5,95 * 10^{-1} * \\ * \text{Cos}(X_3) * X_5 * \text{Cos}^2(X_7) * \text{Sin}^2(X_8) \quad (6)$$

Похибка розроблення математичного опису не перевищує 1,15%.

ж) математична модель за показником повітропроникності

$$Y_{\text{повітропр.}} = 1,78 - 2,60 * 10^{-6} * X_2 * X_4^5 + 2,17 * \\ * 10^{-4} * X_2^2 * X_3 + 4,75 * 10^{-2} * X_5 - \\ - 1,39 * 10^{-1} * X_1^5 * X_6 - 2,96 * 10^{-4} * \\ * X_2 * X_8^2 + 8,45 * 10^{-2} * X_5 * X_7 \quad (7)$$

Похибка розроблення математичного опису не перевищує 7,96%.

з) математична модель за показником вбирності води

$$Y_{\text{вбирність}} = 18,39 + 5,10 * \text{Cos}^2(X_1) * \text{Sin}(X_4) * X_6 * \\ * \text{Sin}^2(X_8) + 1,65 * 10^1 * \text{Cos}^2(X_1) * \\ * \text{Cos}(X_3) * \text{Sin}(X_4) * X_5 * \text{Cos}(X_8) + \\ + 9,77 * \text{Sin}(X_2) * \text{Cos}(X_2) * \text{Cos}(X_3) * \\ * \text{Cos}(X_4) * X_5 * \text{Cos}(X_6) - 2,60 * 10^1 * \\ * \text{Cos}^2(X_1) * \text{Sin}(X_2) * \text{Sin}^2(X_8) * \text{Cos}(X_8) - \\ - 3,74 * \text{Sin}^2(X_4) * \text{Sin}(X_6) * \text{Cos}^2(X_7) * X_8 \quad (8)$$

Похибка розроблення математичного опису не перевищує 1,78%.

Висновки. В даній роботі, яка є першим із етапів пошукових досліджень, проведено серію експериментів та розроблено цілий ряд математичних моделей за різними показниками міцності пакувальних матеріалів, які можливо буде віднести до пакування нового покоління.

На наступних етапах роботи планується провести аналіз математичних моделей за використання комп'ютерних технологій та засобів обчислювальної техніки з метою отримання повної картини поведінки об'єкта, що досліджується, в умовах, які не вивчалися в процесі проведення експерименту. А також потрібно буде провести детальний аналіз результатів, що були отримані на попередніх етапах роботи, з метою пошуку за допомогою засобів обчислювальної техніки параметрів та технологічних умов для виготовлення заданих видів пакувальних матеріалів.

Література

1. Плосконос В.Г. Методологія розробки нових композиційних матеріалів на основі паперу та картону з використанням інноваційних та комп'ютерних технологій // Міжнародний науковий журнал «Інтернаука». 2020. № 3(83). С. 55-59. DOI: 10.25313/2520-2057-2020-3-5626.
2. Трухтенкова Н.Е., Килипенко А.В. и др. Технология упаковочной бумаги. М.: «Лесная промышленность». 1974. 288 с.
3. Рибальченко В.В., Коптюх Л.А., Плосконос В.Г., Осика В.А. Підвищення жиронепроникності пакувального паперу // Упаковка 2007. № 2. С. 23-26.
4. Плосконос В.Г. Використання комп'ютерних технологій в розробці олеофобного складу для підвищення жиронепроникності нових видів пакувальних матеріалів // Міжнародний науковий журнал «Інтернаука». 2021. № 2(102). С. 82-86.