

581(075)  
1524

В.А. БАРБАШ

# ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ РОСЛИННОГО РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ



ВИДАВНИЦТВО "КАРАВЕЛА"

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

**В. А. Барбаш**

# **ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ РОСЛИННОГО РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ**

*Затверджено  
як навчальний посібник  
для студентів вищих навчальних закладів,  
які навчаються за спеціальністю  
“Хімічні технології та інженерія”*

**Київ «Каравела» 2017**

УДК 66.02+674.02+  
676. 166.6  
ББК 35.779я73  
Б24

*Гриф надано  
Вченою радою НТУУ КПІ  
імені Ігоря Сікорського*

**Рецензенти:**

**О.М. Гавва**, доктор технічних наук, професор  
Національного університету харчових технологій;

**В.Л. Чумак**, доктор хімічних наук, професор  
Національного авіаційного університету.

**Барбаш В.А.**

**Б24 Інноваційні технології рослинного ресурсозбереження:  
Навчальний посібник. – Київ: Каравела, 2017. – 288 с.**

**ISBN 978-996-222-990-5**

Наведено сучасні тенденції розвитку технологій переробки рослинної сировини, визначено наукові проблеми, які потребують вирішення для вітчизняної целюлозно-паперової промисловості. Дана характеристика рослинної сировини: лісового господарства світу та України, недеревних рослин та нових рослинних культур.

Описано екологічно безпечні технології одержання волокнистих напівфабрикатів із рослинної сировини; показники селективності і кінетичних характеристик процесів делігніфікації рослинної сировини. Проаналізовано інноваційні технології переробки рослин у мікрористалічну целюлозу, оксидцелюлозу, наноцелюлозу та продукти на їх основі. Наведено інноваційні технології переробки рослинної сировини у енергоносії - пелети і паливні брикети, біодизель і біоетанолу, біогаз та інші біопродукти.

Для студентів, аспірантів, наукових співробітників технічних вищих навчальних закладів, а також інженерно-технічних працівників целюлозно-паперових підприємств.

Табл. 26, рис. 64, бібліогр.: 47 назв.

© В.А. Барбаш, 2017

**ISBN 978-996-222-990-5** © Видавництво «Каравела», 2017

## ПЕРЕДМОВА

Населення земної кулі зростає у середньому на 1,5 % на рік і на кінець 2016 року становило 7,4 млрд. осіб. Із зміною демографічних умов змінюється споживання матеріальних благ, поліпшується життєвий рівень, освіта, гігієнічні вимоги, зростає споживання товарів широкого вжитку, зокрема продукції підприємств лісового комплексу.

Однією із найбільш важливих умов виробництва підприємствами лісового комплексу якісних товарів широкого вжитку є забезпечення їх сировинними ресурсами. Основним видом сировини для виробництва целюлозовмісних матеріалів залишається деревина, використання якої, наприклад, у целюлозно-паперовій промисловості становить порядку 90 % від обсягів рослинної сировини, що застосовується галуззю для отримання волокнистих напівфабрикатів.

Неоцінено значення лісів як основного компонента живої природи у житті нашої планети. Ліси займають майже третю частину території суші і дають половину чистої первинної продукції біосфери Землі. Сумарна фітомаса лісів складає 1960 млрд.т, у яких сконцентровано більше  $\frac{3}{4}$  всього органічного вуглецю рослин [1].

Підприємства лісового комплексу виконують заготівлю, механічну обробку й хімічну переробку деревини. Механічна обробка включає лісопиляння, виробництво фанери, будівельних деталей, стандартних будинків, меблів, деревоволокнистих та деревостружкових плит, сірників. До складу лісового комплексу входить целюлозно-паперова промисловість, яка завдяки хімічним



технологіям переробляє рослинну сировину на целюлозу, папір, картон та інші целюлозовмісні продукти.

Зростаючий дефіцит деревини хвойних порід збільшує значення інших видів рослинної сировини - листяних порід і низькосортної деревини, відходів лісо- та деревообробки, макулатури та недеревинної рослинної сировини - як сировини для подальшої переробки.

У зв'язку з необхідністю більш раціонального використання ресурсів рослинної сировини виникає потреба у розробці нових технологій її переробки, зокрема технологій переробки недеревних рослин. Використання сільськогосподарських відходів та однорічних рослин призводить до значного скорочення витрат деревинної сировини, а значить - до збереження лісових багатств, запобіганню процесів спалювання і гниття недеревних рослин.

В результаті застосування недеревних рослин значно скорочуються питомі витрати електроенергії, тепла, хімікатів, праці людей. При цьому стає можливим більш раціонально розміщувати підприємства, які виробляють кінцеву продукцію, наближуючи їх до місця концентрації недеревних рослин і зменшуючи витрати на транспортування сировини та готової продукції, що знижує собівартість продукції.

Ключовим фактором економічного прогресу і розвитку людства є інноваційні технології, які носять глобальний характер і щоденно змінюють наше життя.

Тому не дивно, що прогрес надихає науковців і винахідників на створення нових технологій і видів продукції, а прогресивні компанії - на впровадження

інновацій. За словами технічного директора Boeing Джона Трейсі «Ми не стоїмо на місці, не зупиняємося на досягнутому. Світ змінюється кожен день; якщо не пристосовуватися до цих змін, навряд чи вдасться довго зберігати лідерство. Ми повинні підіймати планку, поновому підходити до впровадження інновацій на нових ринках, думати як перетворити їх у джерело прибутку».

Інноваційна діяльність досягла свого історичного максимуму. За останні роки заявлено та отримано патентів більше, ніж за всю історію людства. При цьому провідні компанії світу (Apple, DuPont, GeneralElectric, GeneralMotors, IBM, Samsung) у всіх галузях промисловості активно співпрацюють із науковими організаціями і вченими для швидшого виведення інновацій на ринок.

Навчальний посібник має на меті познайомити студентів, що навчаються за напрямом «Хімічна технологія», а також широкий круг науковців, працівників целюлозно-паперової та інших суміжних галузей промисловості зі станом та інноваційними технологіями у галузі переробки рослинної сировини.

Знайомство з матеріалами посібника сприятиме формуванню у студентів комплексу знань, умінь, навичок, які необхідні для кваліфікованого управління існуючими технологічними процесами целюлозно-паперових виробництв та інших виробництв, які пов'язані з переробкою рослинної сировини; поглибленого вивчення сучасних теоретичних уявлень про найважливіші нові технологічні процеси цих виробництв (одержання різних видів волокнистих напівфабрикатів, паперу, зокрема нанопаперу, картону, мікрокристалічної целюлози, тощо),

нових методів досліджень в цих галузях; створення нових, більш ефективних, екологічно безпечних способів перероблення рослинної сировини і волокнистих напівфабрикатів, що дозволить раціонально використовувати дефіцитну деревину і волокнисті напівфабрикати, воду, допоміжні хімічні матеріали, трудові та енергетичні ресурси, знизити забруднення навколишнього середовища проміжними шкідливими речовинами, що виникають в процесі їх одержання.

Зелена книга Європейської комісії "Щодо європейської стратегії безпеки енергопостачання" встановлює мету до 2020 року на 20 % замінити традиційне паливо для автотранспортного сектора на альтернативне паливо. До такого палива відносяться, зокрема біоетанол і біодизель, які виготовляються із біомаси.

При цьому до біомаси відносяться: фракція продуктів, що здатна до біорозкладання, зокрема індустріальних і муніципальних відходів, а також відходів і залишків сільськогосподарського виробництва, лісової і пов'язаних з ними галузей промисловості, а до біопалива відносяться: біоетанол, біодизель, біогаз, біометанол, біодиметилловий ефір, біоетилтетрабутиловий ефір, біометилтетрабутиловий ефір, синтетичні біопалива, біоводень.

З біопаливом пов'язані великі надії на оздоровлення навколишнього середовища. Використання як сировини рослинних олій, в тому числі з насіння технічних культур і диких рослин, тваринних жирів і відходів сільськогосподарської, харчової і деревообробної промисловості могло б вирішити задачу максимального використання для виробництва біопалива сировини, що відновлюється,

місцевого походження, що, звичайно, знижує собівартість продукції.

Біопаливо економічне і дешеве у виробництві і може використовуватися для заправки всіх автомобілів, незалежно від модифікації та розміру. Крім того, використання біодизелю скорочує викид вуглекислого газу в навколишнє середовище на 5%. В продуктах згоряння біопалива на 8-10% менше окису вуглецю, майже на 50% менше сажі й значно менше сірки (0,005% проти 0,2% у звичайного дизельного палива). Продукти згоряння біопалива містять лише на 10% більше окису азоту в порівнянні з нафтовим дизельним паливом [2].

Україна належить до енергодефіцитних країн, оскільки забезпечена власними паливно-енергетичними ресурсами лише на 53% (імпортує 75% необхідного обсягу природного газу та 85% сирової нафти і нафтопродуктів). Залежність від імпорту нафти, ціна на яку невблаганно підвищується, а також значне погіршення екологічного стану довкілля стимулюють інтенсивний пошук альтернативних джерел енергії, до яких, зокрема відноситься рослинна сировина.

Автор висловлює вдячність колегам, співробітникам, аспірантам і студентам кафедри екології та технології рослинної полімерів за одержані результати проведених спільних наукових досліджень, а також рецензентам за висловлені слушні зауваження і пропозиції.

## Розділ 1

# СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

### 1.1 Проривні технології 21-го століття

З точки зору бізнесу та уряду, існує тільки один варіант дієвої стратегії в сучасних умовах – постійні і швидкі інновації. Інновації мають бути вбудовані в серце кожної компанії, а топ-менеджменту важливо плекати їх та робити центральним завданням для кожної управлінської посади. Впровадження інновацій є складним завданням в більшості організацій і вимагає уваги сьогодні й назавжди.

Щорічно відомими компаніями, фахівцями, журналістами, бізнес-консультантами оголошуються головні на їх думку технологічні досягнення і виклики, які визначають проривні технології 21-го століття. Ці проривні технології обіцяють новаторські рішення найбільш важливих сучасних проблем людства – від нестачі ресурсів до глобальної зміни довкілля. Розуміння суті і переваг проривних технологій сприяє адекватному визначенню інноваційного розвитку країн, напрямів фінансування наукових досліджень та вкладання інвестицій.

Робототехніка, генетика, штучний інтелект, нанотехнології та багато іншого буквально "змінюють усе". Величезна кількість робочих місць знаходиться під загрозою витіснення завдяки штучному інтелекту. До проривних технологій, які "вибухнули" в останні роки, відносяться наступні інновації.

**1. Роботи, що навчають один одного.** Роботи гарно справляються із надскладними обчисленнями, проте щоб навчити їх деяким елементарним діям, які людина засвоює в дитинстві (наприклад, огинати перешкоди, стрибати чи писати ручкою), у вчених пішли роки, а то й десятиліття. Ці задачі, пов'язані з розпізнаванням образів, потребують побудови досить складних алгоритмів. Проте в ідеалі роботи можуть навчатися цих дій один в одного. Тобто якщо роботів програмно об'єднати універсальною «мовою» - інтерфейсом, тільки-но один із них навчиться вирішувати якусь задачу, він зможе передати дані про її розв'язок (готовий алгоритм) своєму «колезі». Цей проект має назву RoboBrain, над ним працює низка університетів США.

**2. Самокеровані автомобілі.** Якщо самокеровані поїзди з'явилися вже достатньо давно, то з автомобілями все виявилось не так просто: суттєвий крок у цій галузі було зроблено лише у 2015 році. У всесвітній мережі ми могли бачити безпілотні автомобілі Tesla, що подорожують різними країнами. Google активно тестував лідари (датчики для самокерованих машин). А Ford на виставці CES 2016 демонструє власний лідар, більш мініатюрний та чутливий за рішення Google. Так само, як і роботи, автомобілі будуть навчатися один в одного та зможуть передавати у «хмару» інформацію про особливості доріг та обмеження швидкостей. За допомогою спеціальних алгоритмів та взаємодії через «хмару» вони зможуть уникати перешкод та знаходити місце для паркування. Серед позитивних наслідків розповсюдження такої технології — зменшення кількості аварій та порядок на



дорогах. Серед негативних — професія водія, напевно, стане дуже екзотичною, як візник на кареті.

**3. Розумні дрони.** Безпілотні дрони, що колись з'явилися для розваги, зараз все частіше використовуються для вирішення складних задач. Навіть масові квадрокоптери, такі як нещодавно анонсований DJI Phantom 4, сьогодні обладнані інтелектуальною системою розпізнавання та уникання перешкод в режимі реального часу. Сьогодні з'являються літаючі поштарі, яких активно рекламує Amazon, дрони-пошуковці, які обладнані тепловим зором й здатні знаходити загублених у лісах людей. Розробляються проекти зі створення дронів-будівельників, яких хочуть наділити важливою рисою: вони зможуть взаємодіяти один з одним. У «Інтернет дронів» — зовсім близьке майбутнє: недавно стартап H3 Dynamics із Сінгапуру розробив автономну станцію Dronebox, пристосовану для побудови мережі безпілотників. Її можна використовувати для зберігання, підзарядки, запуску та передавання даних з дрона без участі людини. Після появи таких майданчиків дрони зможуть літати в автоматичному режимі за запитом або сигналом, отриманим від інших дронів.

**4. Енергія з повітря.** Практично всі пристрої, що потребують енергії, сьогодні використовують Wi-Fi та інші бездротові телекомунікаційні технології. Дослідники Університету штату Вашингтон розроблюють технологію, що допоможе гаджетам брати енергію безпосередньо з Wi-Fi, радіо-, ТВ- та мобільних сигналів. Вчені вже сьогодні довели працездатність технології, продемонструвавши підключені до інтернету сенсори руху та температури і

навіть камеру, що отримували енергію саме таким чином, без застосування інших джерел живлення.

Насправді, ідея отримання енергії по бездротовій мережі не нова. Але генерація радіосигналів дуже енергоємна. В той же час, зібрати достатньо енергії з оточуючих пристроїв без використання звичайного джерела живлення задля генерування нового сигналу — задача нетривіальна. Вчені довели, що слабкі радіосигнали дійсно можуть забезпечити всі потреби інтернет-гаджетів, використовуючи принцип зворотного розсіювання. Замість того щоб генерувати вихідні сигнали, один з пристроїв вибірково відображає радіохвилі, що надходять. За допомогою цього формується новий сигнал. Це нагадує метод відправки повідомлення SOS за допомогою сонця і дзеркала.

**5. Віртуальна реальність.** Віртуальна реальність — дуже цікавий тренд і для розробників, і для користувачів з обсягом гарнітур, який обчислюється сотнями мільйонів. Сьогодні практичні втілення цієї технології носять переважно розважальний характер: для ігор та максимального занурення у віртуальне оточення. Проте водночас на віртуальну реальність дивляться, як на потенційно корисний інструмент. Наприклад, технологію можна буде використовувати для розробки дуже точних і реалістичних тренажерів для хірургів, аквалангістів або пілотів, що допоможе підготувати спеціалістів без ризику для життя людей.

**6. Багаторазові космічні системи.** Останнім часом в новинах все частіше з'являється інформація про те, що та чи інша компанія хоче повторно використовувати

космічний корабель або частини ракети-носія, що вже побували у космосі.

Зазвичай ракети та космічні кораблі використовують лише один раз. Відпрацьовані ступені ракет-носіїв падають на землю або в океан – в залежності від того, звідки вони були запуснені. Повторно не використовуються зараз і пілотовані кораблі. Проте ідея створення ракети-носія або корабля, які можна використовувати неодноразово, існує не лише на папері, а фігурує у практичній космонавтиці досить давно. Ракети, які можуть запуснути корисне навантаження на орбіту, а потім успішно приземлитися, могли б значно здешевити польоти.

У 2015 році розпочався новий виток розвитку багаторазових космічних систем. Цьому сприяли двоє технологічних мільярдерів - засновник Amazon Джеф Безос та відомий винахідник, підприємець та інвестор Ілон Маск. Власна аерокосмічна компанія Безоса, яка має назву Blue Origin, вперше повернула ракету додому у листопаді 2015 року, а SpaceX, що належить Маску, зробила це у грудні. Blue Origin більше орієнтована на космічних туристів, SpaceX вже сьогодні доставляє супутники та співпрацює з місіями.

**7. Активне використання 3D-друку.** Ще одна технологія, що завоювала надзвичайну популярність в останні кілька років, - це 3D-друк. Вона використовується і для розваг у чистому вигляді, наприклад, роздрукування іграшок та прикрас, і для дуже серйозних цілей - наприклад, для медицини. Так, компанія Oxford Performance Materials (США) розробила імплантат частини

черепної коробки після того, як було створено точну копію її костей на принтері. Компанія Invisalign використовує комп'ютерну томографію зубів клієнтів, щоб зробити практично невидимі брекети, що повністю сумісні із їхніми щелепами.

Використовують 3D-принтери і для друку клітин людини, навіть для створення живих тканин, які можна використовувати не лише для пересадки, але й для створення нового органу. Так, Organovo вже надрукувала живі клітини печінки і використовує їх для випробування ліків, сподіваючись незабаром почати створення печінки для трансплантації. А інженери Принстонського університету розробили біонічне вухо, яке містить чутливу до радіохвиль антену і живі клітини. Дуже важливу роль відіграє сьогодні 3D-друк у протезуванні кінцівок, у США та Європі такі нароби використовують вже досить активно.

**8. Slack.** Серед найбільш впливових технологій сучасності Массачусетський технологічний інститут, як не дивно, називає просте, на перший погляд, програмне забезпечення – корпоративний месенджер Slack. Журналісти охрестили його «вбивцею Skype та внутрішньої корпоративної пошти» або «офісним Фейсбуком», дослідники – технологією, що змінює підхід до робочого простору.

Slack надає вам місце для спілкування зі своїми колегами за допомогою миттєвих повідомлень і в чатах, які економлять час, якщо порівнювати із використанням електронної пошти. Працюєте ви на мобільному пристрої або десктопі, можете завантажувати файли, отримувати і

обробляти інформацію, що зберігається в таблицях або інших бізнес-додатках, а також легко шукати інформацію.

Розробники вважають, що Slack — результат досліджень умов роботи в сучасному середовищі, де разом працюють люди з різних країн, за різних обставин та на різних пристроях.

**9. Розмовні інтерфейси.** Завдяки розповсюдженню смартфонів вчені звернули увагу на прискорення розвитку технологій розпізнавання людської мови та звуків. Останніми роками активно вдосконалювалися такі платформи, як Apple Siri, Microsoft Cortana та Google Now. Ці системи вбудовувалися у пам'ять планшетів, смартфонів та комп'ютерів, що дозволяло швидше і простіше шукати інформацію, керувати програмами та будувати плани. Але їх важко назвати досконалими, іноді не найліпша дикція користувача або іноземний акцент призводять до комічних ситуацій.

Найбільш прогресивна масова система розпізнавання голосу на сьогодні вбудована в китайську пошукову систему Baidu, що створила суперкомп'ютер, здатний підняти рівень «інтелекту» пошукової системи на новий рівень. З його допомогою Baidu може швидше і значно точніше розпізнавати голос, зображення та письмо. Китайські інженери тестують нововведення у системі в дуже складних умовах пекінських вулиць, де дуже високий рівень шуму та велика щільність інтернет-пристроїв.

Китайська пошукова система Baidu зможе швидше і значно точніше за усі існуючі системи розпізнавати голос, зображення та письмо.

**10. Інтернет ДНК.** Наш геном містить інформацію про усі ризики, пов'язані зі здоров'ям, про наші фізичні особливості, а ще про те, звідки ми походимо. Ми навчилися розшифровувати цю інформацію, і вже багато людей мають свої секвестровані геноми в електронному вигляді. Проте до останніх років інформація про розшифровані геноми була ізольована від найкращого інструменту для її зберігання та пошуку – інтернету. Цьому є об'єктивні причини: розшифрований геном займає близько 100 ГБ пам'яті, тож для його розміщення потрібні достатньо місткі ємності, потужні обчислювачі та складні розподілені алгоритми для обробки та пошуку.

До технічного питання додаються складності із безпекою персональних даних для запобігання потрапляння інформації до зловмисників. Однак користь від «інтернету ДНК» ще більша: вчені на основі наявних даних зможуть проводити віртуальні експерименти та ефективно розробляти методи лікування. Наприклад, якщо людина, чий геном зберігається у базі даних, захворіла на рак, вчені зможуть розшифрувати геном пухлини, порівняти із здоровим, а також даними інших людей – і таким чином знайти рішення.

Можна назвати ще ряд проривних технологій, які змінюють світ. Так, у 2014 році до таких технологій було віднесено наступні інновації.

**11. Електроніка, що пристосовується до тіла людини.** До неї відносяться так звані «розумні» окуляри Google Glass, які вже носять онкологи, оскільки цей пристрій допомагає їм у проведенні операцій, показуючи медичні дані та іншу візуальну інформацію по голосовим



командам. Прикладами такої техніки є навушники-вкладиші, що стежать за частотою серцевих скорочень, датчики під одягом, які відстежують роботу життєво важливих органів, і тактильні підшви, що показують дорогу по GPS шляхом вібрації, яку людина відчуває ступнями ніг.

**12. Наноструктуровані графітні композитні матеріали.** Вчені знайшли "рецепт" нового композиту, досліджуючи стародавню морську губку. За її прототипом запропоновано нові методи наноструктурування вуглецевого волокна для новітніх композитних матеріалів, які забезпечують зниження ваги автомобілів понад 10% і більше. Легкій машині потрібно менше палива, в зв'язку з чим підвищиться коефіцієнт корисної дії при перевезенні людей і товарів і знизяться викиди в атмосферу парникових газів.

**13. Видобуток металів з концентрату морської води у процесі її опріснення.** У зв'язку із зменшенням запасів прісної води на землі, одним із альтернативних шляхів вирішення цієї проблеми стало опріснення морської води. Але опріснення вимагає великої кількості енергії, і крім того, в результаті утворюються відходи у вигляді концентрованої солоної води, яка при поверненні в море чинить серйозний негативний вплив на морську флору і фауну. Тому найбільш багатообіцяючим рішенням цієї проблеми може стати нове ставлення до цього концентрату як на сировинне джерело цінних хімічних речовин. Серед них літій, магній і уран, а також звичайна сода, кальцій і калійні сполуки.

**14. Зберігання електричної енергії у промислових масштабах.** Розроблені проточні батареї в майбутньому зможуть зберігати в рідкому вигляді і в великій кількості хімічну енергію, подібно до того, як ми зберігаємо вугілля і газ. Різні тверді батареї теж дозволять зберігати великі обсяги енергії в досить дешевих і доступних матеріалах. Винайдені нещодавно графенові конденсатори великої ємності дають можливість дуже швидко заряджати і розряджати акумулятори, здійснюючи багато десятків тисяч циклів. Є й інші варіанти, скажімо, використання потенціалу кінетичної енергії у великих маховиках і зберігання стисненого повітря під землею.

**15. Літієво-іонні батареї на основі нанотехнологій.** Ці батареї нового покоління здатні швидше проводити повну зарядку і виробляти на 30-40% більше електричної енергії, ніж сьгоднішні літієво-іонні батареї. Це допоможе перетворити ринок електромобілів і дозволить зберігати сонячну електроенергію в домашніх умовах. Спочатку в найближчі два роки батареї з кремнієвим анодом стануть використовувати в смартфонах.

**16. Дисплей без екрану.** У цій області значний і стрімкий прогрес був досягнутий в 2013 році. Найближчим часом нас чекають важливі прориви в застосуванні дисплеїв без екрану. Різні компанії досягають серйозних успіхів у цій галузі. Йдеться про гарнітуру віртуальної реальності, про біонічні контактні лінзи, про розробку мобільних телефонів для літніх і слабозорих людей, а також про відеоголограми, які не потребують окулярів і рухливих частин.

## 1.2 Технології, що конкурують з целюлозно-паперовою промисловістю

Вчені постійно розробляють інноваційні технології, які знаходять або ще знайдуть застосування у різних галузях промисловості або будуть конкурувати з існуючими технологіями, зокрема у целюлозно-паперовій промисловості (ЦПП). Як не дивно, комп'ютери, електронна пошта, Інтернет та інформаційні технології призвели до ще більшого споживання паперу, бо важко сьогодні уявити «безпаперовий офіс», де регулярно друкують веб-сторінки, електронну пошту та інші підтвердження електронної інформації. Не очікується, що попит на папір буде зменшуватись і в найближчі роки, а навпаки - буде збільшуватись з використанням переробленої макулатури, замість використання свіжих деревних і недеревних волокон.

Як відомо, ЦПП відноситься до галузей промисловості, яка хімічно переробляє рослинну сировину - деревину та недеревну рослинну сировину - на волокнисті напівфабрикати різного призначення: деревну масу, целюлозу для виготовлення паперу і картону, целюлозу для виробництва штучного волокна, пластичних мас, етерів та естерів, мікрокристалічної і наноцелюлози, тощо.

В той же час, на стан і темпи розвитку підприємств целюлозно-паперової галузі впливають так звані «руйнуючі» технології. Руйнуюча технологія - це нова технологія або продукт, який являє загрозу для свого аналога на ринку. У кінцевому результаті нова технологія як правило є кращою чи просто відрізняється рядом ознак,

що дає їй можливість частково або повністю витіснити застарілу продукцію з ринку.

Для ЦПП основними руйнуючими технологіями є наступні інноваційні розробки.

*Електронний папір* – технологія відображення інформації, яка імітує звичайне чорнило на папері. На відміну від традиційних рідкокристалічних екранів, у яких використовується підсвічення матриці для формування зображення, електронний папір відбиває світло як звичайний папір. Він може відображати текст і зображення як завгодно довго, не споживаючи при цьому електроенергію, водночас дозволяючи змінювати зображення пізніше.

Для створення електронного паперу існує кілька технологій, деякі з яких використовують пластикову підкладку та електроніку так, що отримується гнучкий дисплей. Потенційно електронний папір має бути зручнішим для читання, ніж звичайні дисплеї. Це досягається завдяки стабільному зображенню, яке не потребує постійного оновлення, широкому кутові огляду, а також через те, що електронний папір відбиває зовнішнє світло, а не випромінює власне. З електронного паперу можна читати при прямому сонячному світлі без жодних втрат зображення. Контрастність у перших доступних пристроїв була приблизно така, як у звичайної газети, водночас у новіших пристроїв вона дещо краща. Надалі ж очікується змагання між виробниками, що полягає у створенні повнокольорового електронного паперу.

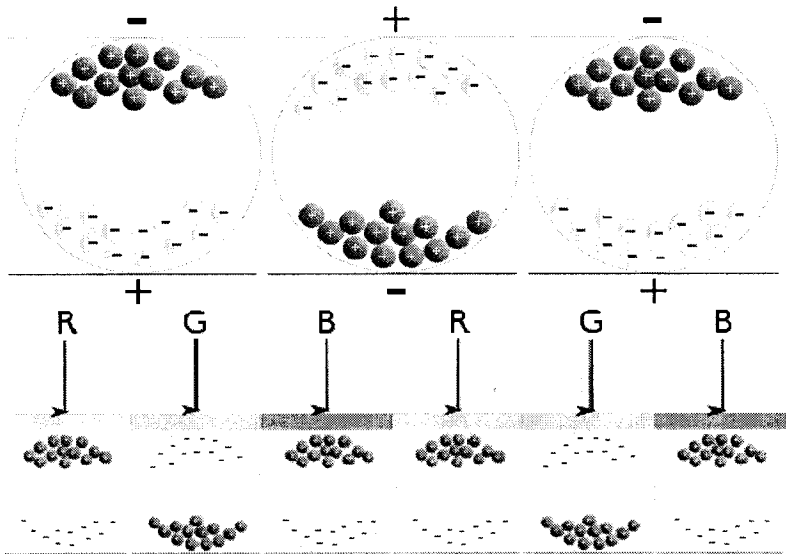
Електронний папір застосовується як електронні цінники у магазинах, графік руху на зупинках

громадського транспорту, дисплеї у мобільних телефонах та у пристроях для відображення цифрових версій книг та журналів. Електронний папір не слід плутати з цифровим папером, що є основою для створення рукописних цифрових документів за допомогою цифрової ручки.

Електронний папір був вперше розроблений у 1970-их роках Ніком Шеріданом у дослідницькому центрі компанії Херох. Перший електронний папір під назвою Gygicon складався з поліетиленових сфер з діаметром 75-106 мкм. Кожна сфера – це частинка Януса, що складається з негативно зарядженого чорного пластику з одного боку та позитивно зарядженого білого пластику з іншого. Всі сфери поміщаються в прозорий силіконовий лист, при чому кожна сфера «підвішена» у бульбашці мастила для того, щоб вона могла вільно обертатися. Полярність напруги, прикладеної до кожної пари електродів визначає, яка сторона сфери – біла чи чорна є на лицевій стороні, таким чином, задаючи білий чи чорний прояв.

**Електрофоретичні дисплеї** формують зображення шляхом перерозміщення заряджених пігментних частинок за допомогою електричного поля. Схема електрофоретичного дисплею, що використовує кольорові фільтри зображена на рис. 1.1.

У найпростішій реалізації електрофоретичного дисплею частинки діоксиду титану з діаметром близько одного мікрметра є дисперговані у мінеральній рідині (оливі). Чорна фарба додається до оливи, а також сурфактанти та домішки, що регулюють заряд частинок.



Рик 1.1 - Схема електрофоретичного дисплею [3]

Ця суміш розміщується поміж двох провідних пластин, розділених проміжком 10-100 мкм. Коли прикладається напруга вздовж пластин — частинки рухаються електрофоретично до пластини, що несе протилежний заряд до заряду частинок. Коли частинки знаходять на передній (лицевій) панелі дисплею, він виглядає білим, оскільки світло відбивається від титанових частинок з високим показником заломлення. Коли ж частинки розміщені на задній стороні дисплею, то він виглядає темним, оскільки випадкове світло абсорбується кольоровою фарбою. Якщо задній електрод поділений на низку маленьких областей (пікселів), то зображення формується шляхом прикладення відповідної напруги до



кожної області дисплею, щоб створити відповідну послідовність областей відбиття та поглинання світла.

Електрофоретичні дисплеї розглядаються як основні приклади технології електронного паперу через їхню подібність до звичайного паперу та мале використання електроенергії.

Приклади комерційних електрофоретичних дисплеїв включають дисплеї з активною матрицею високої роздільної здатності, які використовуються в таких пристроях для читання електронних книг як Amazon Kindle, Barnes & Noble Nook, Sony Librie, Sony Reader та iRex iLiad. Ці дисплеї виготовляються з електрофоретичної плівки, розробленої компанією E Ink Corporation. Також технологія була розроблена компаніями Sipix (Microcup) та Bridgestone (Quick Response Liquid Powder Display, QR-LPD). Motorola FONE F3 був першим мобільним телефоном, який використовував цю технологію, щоб уникнути відблисків від прямого сонячного світла.

У 1990-их роках Джозеф Якобсон винайшов інший тип електронного паперу і заснував компанію E Ink Corporation, яка спільно з Philips Components через два роки розробила і вивела цю технологію на ринок. Ця розробка використовувала крихітні мікрокапсули з електрично зарядженими частинками, зануреними у кольорові мастила. У ранніх версіях базова схема контролювала чи білі частинки будуть зверху капсули (тож її видно глядачу) чи внизу (глядач бачить колір мастила). Це по суті було використання тієї ж електрофоретичної технології, проте використання

мікрокапсул дозволило зробити екран на гнучких пластикових листах замість скла.

Рання версія електронного паперу містила лист з дуже маленькими прозорими капсулами розмірами до 40 мкм. Кожна капсула містила в'язку речовину з чорною фарбою (електронне чорнило) з численними частками діоксиду титану, зануреними в неї. Часточки є злегка негативно заряджені і кожна є по природі білого кольору.

Мікрокапсули знаходяться в шарі рідкого полімеру, затиснуті між двома масивами електродів, верхній з яких є прозорим. Два масиви розташовані так, що лист складається з пікселів, і кожному пікселю відповідає пара електродів, розташованих по обидві сторони листа. Лист є ламінованим з прозорого пластику для захисту, в результаті чого загальна товщина є 80 мкм, або вдвічі більше, ніж у звичайного паперу.

Мережі електродів з'єднані з схемою дисплею, яка «вмикає» і «вимикає» електронне чорнило для деяких пікселів, прикладаючи напругу до відповідних пар електродів. Застосування негативного заряду до доверхні електрода відштовхує частки на дно локальної капсули, витискаючи чорну фарбу на поверхню і даючи пікселю чорний вигляд. Зміна напруги має протилежний ефект — частки змушені віддалятися від поверхні, даючи піксель білий колір. Останнє втілення цієї концепція вимагає тільки одного шару електродів для мікрокапсул.

До недоліків технології електронного паперу відносяться: наявність сліду попереднього зображення на екрані, а також низьку частоту оновлення у порівнянні з іншими технологіями малопотужних дисплеїв, таких як

LCD. Це перешкоджає виробникам реалізувати складні інтерактивні додатки (з використанням рухомого меню, вказівників миші або прокрутки), як ті, які можливі в кишенькових комп'ютерах. Прикладом такого обмеження є те, що документ не може бути плавно змасштабованим без крайньої розмитості під час переходу або дуже повільного масштабування.

Розробка технології електронного паперу триває. Кілька компаній одночасно розробляють електронний папір та чорнило. Хоча технології, які використовуються в кожній компанії забезпечують у більшості ті ж самі функції, кожна має свої окремі технологічні переваги. Електронне чорнило може бути застосоване як до гнучких, так і до жорстких матеріалів. У випадку гнучких дисплеїв, основа вимагає тонкого гнучкого матеріалу і водночас досить жорсткого, щоб витримувати значне зношування, наприклад, дуже тонкий пластик. Метод, як чорнило заповнюється і потім застосовуються до підкладки, є тим, що відрізняє одну компанію від іншої. Ці процеси є складними і ретельно охороняються як промислові таємниці. Виробництво електронного паперу обіцяє бути менш складним і менше витратним, ніж традиційних LCD-дисплеїв.

Серед інших технологій, які застосовуються до виготовлення електронного паперу, є технології з модифікації рідкокристалічних та електрохромних дисплеїв. До переваг електронного паперу відносяться: низьке споживання енергії (енергія споживається лише коли оновлюється дисплей), гнучкість і зручніше читання, ніж більшість дисплеїв. Електронне чорнило можна бути

надруковане на будь-якій поверхні, включаючи стіни, рекламні щити, етикетки продуктів та футболки. Гнучкість фарби також зробить можливим розробку дисплеїв, що згортаються, для електронних пристроїв. Ідеальний продукт з електронного паперу – це цифрова книга, яка може бути надрукована і прочитана так, як би вона була зроблена зі звичайного паперу, але запрограмована для завантаження і відображення тексту з будь-якої книги. Інші можливе використання – це розповсюдження електронної версії щоденної газети; цифрові підручники для зменшення ваги книг для школярів і студентів; наручні годинники на основі електронного чорнила з дисплеєм із активною матрицею.

*Електронна книга* (цифрова книга; англ. Digital book, E-book reader) - загальна назва групи компактних планшетних комп'ютерних пристроїв, призначених для відображення текстової інформації в електронному вигляді, наприклад, електронних книг. Її перевагами у порівнянні з паперовими книгами є:

- компактність і портативність, коли в одному пристрої можуть зберігатися сотні і тисячі книг, а вага такого пристрою зазвичай менше паперової книги;

- налаштування зображення за бажанням користувача можна змінювати (вигляд і розмір шрифту, формат виведення);

- додаткові можливості - пошук по тексту, переходи за гіперпосиланнями, відображення тимчасових позначок і приміток, електронні закладки, словник. Вбудовані програми - синтезатори мови дозволяють озвучувати тексти. Електронна книга дозволяє не тільки читати

тексти, а й відображати анімовані картинки, мультимедійні кліпи або програвати аудіокниги.

- вартість тексту дешевше, ніж в паперовому варіанті, а багато текстів в електронному вигляді взагалі безкоштовні;

- доступність текстів за наявності підключення до Інтернету для скачування з відповідних сайтів (електронних бібліотек);

- екологічність - для читання текстів в електронній книзі не потрібен папір, для виробництва якого вирубуються ліси;

До недоліків електронних книг відносяться:

- більш низька швидкість читання (в середньому на 10%);

- набагато чутливіші до фізичного пошкодження, ніж паперові книги;

- пристрої для читання електронних книг вимагають періодичної підзарядки вбудованих акумуляторів (батареї);

- частина видавців випускають електронну версію книги з затримкою, а частина книг зовсім офіційно не публікується у вигляді електронної версії;

- деякі книги в електронному вигляді коштують дорожче ніж в традиційному паперовому, що визначається складною маркетинговою політикою.

- висока початкова вартість (хоча цей показник і стрімко знижується).

**Виробництво грошових та цінних паперів з пластику замість паперу.** Представники Банку Англії оголосили про перехід на друк пластикових купюр

національної валюти - фунтів стерлінгів замість паперових. Пластикові банкноти отримують нові рівні захисту, що ускладнить завдання фальшивомонетника. Нові гроші також більш стійкі до забруднення, а термін їх служби набагато довше паперових. Переваги нових банкнот визнали і захисники навколишнього середовища - утилізувати пластикові купюри доведеться набагато рідше.

Банк Канади також продемонстрував нову серію банкнот на основі пластмаси (поліпропілену). Такі банкноти використовуються в багатьох країнах світу (піонером є Австралія), тому що забезпечують найвищий захист від підробок. Наприклад, у канадському доларі присутні прозорі і напівпрозорі ділянки, в одній з них заховано голографічне зображення (рис. 1.2). Воно проявляється, якщо подивитися через напівпрозорий кленовий лист на точкове джерело світла. Кажуть, що з 1988 року в Австралії так і не зареєстровано жодного випадку, щоб фальшива пластикова купюра змогла



Рис. 1.2 - Банкнота на основі пластмаси (поліпропілену)





українською та англійською мовами. На картку вноситься ім'я, стать, громадянство, дата народження, місце народження, фотографія, відцифрований підпис та власний номер в єдиному реєстрі.

У майбутньому пластикові паспорти можуть використовувати для ідентифікації цифрового підпису, отримання онлайн адміністративних послуг та, можливо, електронного голосування. Нові паспорти, як стверджують в МВС, будуть краще захищеними від підробки та несанкціонованого використання у разі викрадення.

**Електронні сигарети** – портативний електричний продукт, який включає в себе послідовно з'єднані картридж з рідиною, дозатор-розпилювач (випарник) і акумулятор, та використовується як персональний інгалятор для випаровування рідкого розчину в аерозольний туман, що імітує акт куріння тютюну. Пара має такий же зовнішній вигляд, як тютюновий дим. Електронні продукти для парування імітують форму і функцію звичайних сигарет, а також виготовляються у вигляді електронних люльок.

Електронна «сигарета» не є повноцінним замінником звичайних сигарет і є альтернатива тютюновій продукції, в тому числі сигаретам, сигарам, трубковому тютюну. Проте, цьому електронному продукту притаманні декілька ключових атрибутів, які є важливими для курців щоб відмовитися від тютюну. Цими важливими атрибутами в реальному моделюванні процесу куріння є:

- утримування у руках або роті предмету для куріння;
- генерація пари, яка схожа на тютюновий дим;
- тротхит або «спазм горла» – відчуття роздратування

нервових закінчень у верхніх дихальних шляхах, заради отримання якого багато курців і курять. Ефект тротхиту досягається за рахунок використання у складі розчину для куріння пропіленгліколю. При цьому, на відміну від звичайних сигарет, електронні аналоги можуть містити як мінімальну дозу нікотину, так і зовсім не містити нікотину.

### **Заміна паперових візиток на QR-код.**

Останнім часом багато людей забувають паперові візитки або не замовляють їх в достатній кількості, або є навіть принципові супротивники «застарілого», як вони вважають, інструменту і пропонують сфотографувати його QR-код замість надання паперових візиток. За всіх зручностей електронних контактних баз, вони не дають того відчуття матеріальності і візуальності, які дають паперові візитки з особистими помітками.

Візитній картці як інструменту ділового спілкування і невід'ємної частини ділового етикету вже сотні років, і ніщо не вказує на її відмирання. Чим вище статусом людина, тим з більшою ймовірністю він не користується ІТ-інструментами на кшталт QR-кодів, не присутній в соціальних мережах, не веде контактну базу своїми руками.

Фактура і форма паперу, кольори і шрифти тексту тільки доповнюють «оригінальність» і «запам'ятовування» візитки господаря, що робить її привабливішою у порівнянні з QR-кодом.

### 1.3 Наукові проблеми вітчизняної целюлозно-паперової промисловості

Світовий досвід провідних країн світу свідчить про необхідність формування та забезпечення функціонування *національної інноваційної системи*, яка є безальтернативним шляхом в реалізації системної і послідовної державної політики, спрямованої на активізацію інноваційних процесів забезпечення технологічного розвитку та оновлення національної економіки.

Загальною рисою національної інноваційної системи є забезпечення трьох пріоритетів розвитку: освіти, науки та інноватики. Від стану цих складових «трикутника знань» сьогодні залежить стан розвитку кожної держави і суспільства в цілому.

Розвинені країни світу мають інноваційні моделі розвитку економіки своїх країн, яка передбачає впровадження інноваційних розробок вчених, існування інноваційних структур різних типів (бізнес-інкубаторів, технопарків, наукових парків, кластерів, тощо). У розвинених країнах до 90 відсотків приросту валового внутрішнього продукту припадає на виробництво наукоємної продукції з високою доданою вартістю.

Одним із індикаторів розвитку суспільства у всіх цивілізованих країнах є *рівень споживання паперу і картону на душу населення*, який в країнах Західної Європи перевищує 160 кг на рік, а у США становить 330 кг. В країнах, які розвиваються, споживання паперу збільшується швидко також, але середнє споживання паперу і картону на душу населення лише наближається

до 20 кг на рік. Це значно менше 30-40 кг паперу на людину, які вважаються мінімальним рівнем, необхідним для задоволення основних потреб у комунікації та грамотності.

З урахуванням в довготерміновій перспективі глобального економічного росту 2,9 % на рік і росту попиту на картонно-паперову продукцію 2,2 % на рік обсяг виробництва паперу і картону невпинно буде зростати. Їхнє споживання у світі досягло 435 млн. т у 2015 році. Цей показник віддзеркалює взаємозв'язок між досягнутим рівнем ВВП і розвитком целюлозно-паперової промисловості країни. Середньосвітове його значення у 2009 році становило 54 кг на людину, у Європі – 110 кг/особу, у Північній Америці – 227 кг/особу, а в Україні за результатами 2016 року – лише 26,2 кг/особу, з яких тільки 19,5 кг/особу виробляється підприємствами вітчизняної целюлозно-паперової промисловості, а решта імпортується. За результатами 2016 року виробництво паперу і картону в Україні становило 826,3 тис. т, а споживання – 1112,3 тис. т [4].

Огляд літературних джерел та розрахунок фахівців Асоціації українських підприємств целюлозно-паперової промисловості «УкрПапір» [4] свідчить про наступну динаміку зміни споживання паперу і картону та виробництва картонно-паперової продукції на душу населення за роки незалежності України (рис. 1.4). Як видно із даних рис. 1.4, тільки у 2007 р. в Україні рівень споживання паперу і картону на душу населення досягнув показника 1990 року (32 кг/особу), коли він дорівнював середньосвітовому споживанню картонно-паперової

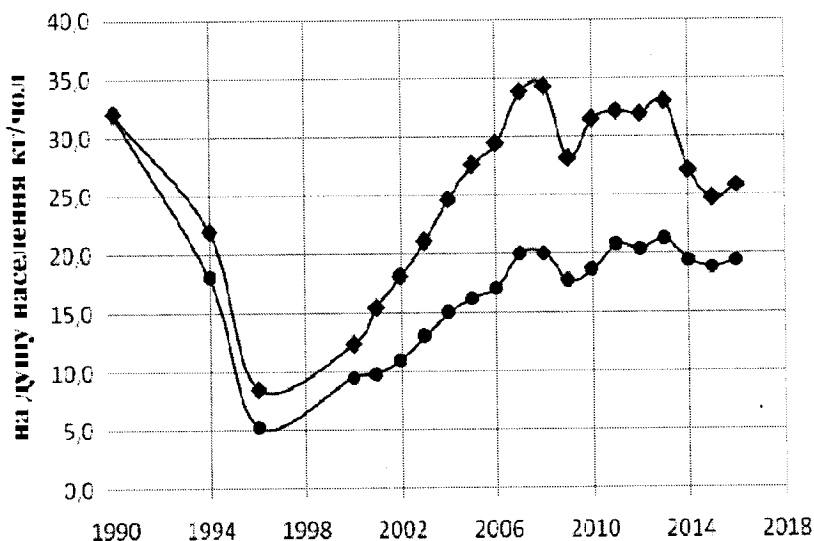


Рис. 1.4 – Споживання (♦) і виробництво (●) паперу і картону на душу населення України по роках

продукції на той час. За умов світової економічної кризи 2008-2010 років споживання і виробництво картонно-паперової продукції в Україні дещо зменшилося, але за період з 2009 по 2013 роки обсяг споживання паперу і картону населенням зріс із 28,1 до 33,1 кг/особу, а виробництво паперу і картону вітчизняними підприємствами зросло за цей час із 17,7 до 21,2 кг/особу.

Серед основних факторів, що впливають на нестабільний стан підприємств вітчизняної целюлозно-паперової промисловості, можна назвати наступне: відсутність відповідної законодавчої бази забезпечення внутрішнього ринку картонно-паперовою продукцією; стан економіки держави і, зокрема, підприємств

целюлозно-паперової промисловості; рівень забезпечення підприємств галузі сировиною (дефіцит деревини і вітчизняної целюлози); ефективність дій власників і управлінців підприємств щодо їхнього технічного переозброєння; рівень середньої заробітної плати; асортимент, якість і маркетинг картонно-паперової продукції.

За висновком зарубіжних експертів, український ринок картонно-паперової продукції вважається досить перспективним для залучення інвестицій і отримання реального прибутку.

На сьогодні на українському ринку картонно-паперової продукції є достатньо вільних ніш, розвиток яких є привабливим для інвесторів. Найбільш ефективними напрямками інвестування, на думку фахівців, може бути розвиток виробництва наступної продукції:

- волокнисті напівфабрикати для виробництва картонно-паперової продукції на основі використання однорічних рослин (солома тощо);
- друкарські види паперу;
- перфорований папір для формулярів;
- офісний папір для принтерів і ксероксів;
- мішковий папір.

**Розглянемо ряд наукових проблем, які виникають на вітчизняних підприємствах целюлозно-паперової галузі і вимагають їх вирішення.**

Серед головних причин низького рівня вітчизняного виробництва картонно-паперової продукції залишається *відсутність власної волокнистої бази* для підприємств галузі і незадовільний фінансовий стан більшості

підприємств. Такий стан із забезпечення сировиною виробництва паперу і картону змушує підприємства целюлозно-паперової промисловості орієнтуватися на використання макулатури в якості основної волокнистої сировини, якість якої із року в рік погіршується. Такий перекіс у сировинній базі галузі не дозволяє виробляти в необхідній кількості і якості продукцію, що користується великим попитом, наприклад, папір друкарський, писальний, фільтрувальний, сангігієнічний, картон коробковий або з вибіленим поверхневим шаром для поверхневого шару гофрованого картону [5].

Відсутність власного виробництва первинних волокнистих напівфабрикатів (ВНФ) призводить до того, що майже 90 % паперу для друку і письма, газетного паперу імпортується. Це суттєво впливає на собівартість і конкурентоспроможність вітчизняної картонно-паперової продукції та стримує розвиток друкованих засобів масової інформації. До 2020 р. споживання паперу і картону прогнозується обсягом 2,8 млн. т, а виробництво повинне досягти рівня 1,6 млн. т, що забезпечить значне насичення внутрішнього ринку вітчизняною картонно-паперовою продукцією та суттєве підвищення експортного потенціалу галузі. Для реалізації стратегічного завдання галузі – досягнення до 2020 року рівня споживання картонно-паперової продукції в кількості 60 кг на душу населення потрібно розширювати власне виробництво паперу і картону за рахунок створення нових потужностей з їх випуску. Для цього необхідно до 2020 р. мати підприємства загальною потужністю не менш 270 тис. т первинних ВНФ (целюлози, хіміко-термомеханічної маси



та деревної маси) навіть за умови збереження існуючої частки макулатури (до 90%) у складі ВНФ, що використовуються у виробництві паперу і картону українськими підприємствами целюлозно-паперової галузі.

Безальтернативність тенденції збільшення рівня споживання паперу і картону на душу населення як у світі, так і в Україні, вимагає заздалегідь планувати збільшення обсягів використання волокнистих напівфабрикатів вітчизняними підприємствами ЦПП. З урахуванням тенденції безальтернативності покращення якісних показників паперу і картону зростають вимоги до волокнистих напівфабрикатів, що неминуче призведе до збільшення обсягів використання якісної сировини, зокрема целюлози та ВНФ високого виходу. Враховуючи, що імпортна волокниста сировина суттєво впливає на збільшення вартості картонно-паперової продукції та зниження її конкурентоспроможності, необхідно розвивати власну базу ВНФ для виробництва тих видів паперу, які в Україні не виробляються або виробляються в недостатній кількості і на які існує підвищений попит.

Проблема сировинного забезпечення виробництва картонно-паперової продукції, безумовно, не нова, вирішення якої полягає в створенні в Україні потужностей із випуску целюлози, проте економічний стан країни поки що не дозволяє її вирішити.

Тому сьогодні першочерговим завданням є забезпечення розвитку ринку вторинної сировини - **макулатури**. Вітчизняне виробництво паперу і картону значною мірою базується на макулатурній сировині,

частка якої в композиції волокна перевищує 80%. Підприємства галузі продовжують вкладати значні інвестиції в розвиток системи заготівлі макулатури, якої сьогодні відчувається реальний дефіцит. Введення в експлуатацію додаткових потужностей, звичайно, призведе до збільшення споживання і подальшого зростання дефіциту макулатури. До того ж, можливості нарощування обсягів виробництва на великих підприємствах вітчизняної ЦПП за рахунок інтенсивних чинників практично вичерпані. Хоча резерви інтенсивного розвитку ще мають середні і малі підприємства. Тому основним напрямом розвитку вітчизняних підприємств ЦПП на найближчу перспективу залишається здійснення реконструкції і модернізації діючих машин, які виробляють папір і картон, удосконалення існуючих технологічних схем виробництва картонно-паперової продукції, впровадження нових, ефективніших хімікатів і технологічних добавок з метою підвищення якості готової продукції.

Світовий досвід показує, що зростання обсягів виробництва паперу і картону призводить до збільшення обсягів їх відходів – **макулатури**. Наприклад, у США папір становить 40 % від всіх твердих побутових відходів. Утилізація паперової продукції на звалищах призводить до викидів парникового газу метану, а також спалювання паперу, що вибілювався хлором, може призводити до викидів діоксинів в атмосферу. Створення нових установок з переробки макулатури призводить до збільшення вартості виробництва паперу і картону, що робить їх непопулярними, особливо у країнах, що

розвиваються, де фінансові ресурси для очищення стоків найбільш обмежені.

Ці проблеми, поряд із неекономним використанням паперу та надмірної упаковки, призвели до численних урядових, приватних та добровільних ініціатив, спрямованих на збільшення рівня переробки макулатури. Покращення ефективності знебарвлюючих систем також дозволяє повторно використовувати більше паперу. Тому розробка технологій переробки макулатури на целюлозо-паперових комбінатах також необхідні, як для навколишнього середовища, так і для здоров'я населення.

У світовій ЦПП основною рослинної сировиною для одержання волокнистих напівфабрикатів для виробництва паперу і картону залишається деревина хвойних і листяних порід. В Україні для потреб меблевої, деревообробної, будівельної, целюлозно-паперової, хімічної галузей промисловості щорічно заготовлюється близько 15 млн. м<sup>3</sup> деревини та імпортується для покриття дефіциту ще близько 7 млн. м<sup>3</sup>. Тому для країн з обмеженим запасом вільної деревини альтернативним шляхом вирішення сировинної проблеми для багатьох галузей промисловості є використання недеревної рослинної сировини. Щорічно на території нашої країни в залежності від урожайності злакових культур утворюється близько 20 – 30 млн. т соломи, з якої 75 – 85 % залишається на полях і згодом переорюється або спалюється. Аналіз потенційного збору зернових свідчить, що найбагатшими на соломку є Дніпропетровська, Донецька, Кіровоградська, Запорізька, Одеська, Харківська і Полтавська області (їх потенційний збір соломи становить більше 1500 тис. тон за

рік, а частина невикористаної соломи досягає більше 80%). Використання у ЦПП навіть 20% із щорічного невикористаного обсягу соломи злакових культур дасть змогу отримати, в залежності від технології та характеристики кінцевої продукції, від 1 до 3 млн. т волокнистих напівфабрикатів для виробництва паперу і картону. Використання цієї кількості ВНФ у виробництві призведе до збільшення споживання паперу та картону на 20 - 65 кг на душу населення, що наблизить Україну до рівня розвинутих країн світу.

Тому розробка способів і технологічних засад одержання ВНФ із недеревної рослинної сировини для різних галузей промисловості є актуальною науково-технічною задачею.

Серед переваг використання ВНФ з однорічних рослин і відходів сільського господарства у виробництві паперу і картону потрібно відзначити наступне: підвищення економічності виробництва унаслідок меншої їх собівартості у порівнянні з деревною целюлозою, зниження енерговитрат на розмелювання приблизно на 25-30 %, зменшення приблизно в два рази витрати клеїв у порівнянні з композицією паперу із деревної целюлози.

Разом з тим, недеревні волокна не є ідеальною заміною деревини. Процес вирощування сільськогосподарської продукції часто вимагає використання більшої кількості добрив і пестицидів, які можуть призвести до більшого забруднення навколишнього середовища. Використання цих волокон також ускладнює процес відновлення хімічних речовин, що використовуються у виробництві паперу, тому що ці рослини мають великий вміст

кремнезему, хоча нові технології роблять цей процес більш ефективним. Крім того, недеревні волокна більш громіздкі, дорожчі для транспортування і, як правило, доступні лише сезонно.

Приклади нових джерел волокнистої сировини наведено у розділі 2, а інноваційних ресурсозберігаючих екологічно більш чистих технологій, які вирішують сировинну проблему, наведено у розділі 3.

До науково-практичних проблем галузі належить налагодження виробництва *паперових пакетів замість поліетиленових*. Україна завалена сміттям з пластикової тари і поліетиленових пакетів, обсяги використання якої потрібно обмежувати і замінити на пакети із паперу. Поліетиленові пакети товщиною до 20 мкм, які в останні роки стали у мережі роздрібної торгівлі фактично універсальним пакувальним матеріалом, забруднюють довкілля, важко піддаються утилізації і термін їх розкладу у природному середовищі понад двісті років. Досвід європейських країн, США, Китаю, Індії свідчить про використання паперових пакетів замість поліетиленових. Папір виготовляється з природного полімеру - целюлози і є екологічно прийнятним. Тривалість його розкладу у природних умовах 1-2 роки. Токсичні речовини при його біологічному розкладі не виділяються. Перевагою паперової тари є і те, що виготовляється вона з відновлювальної сировини - деревини або однорічних рослин, зокрема, з соломи зернових культур. При цьому паперові пакети одноразового використання повинні бути повністю безпечними для людини і виготовляти їх з первинних ВНФ (целюлози чи хіміко-механічної маси), які

не містять макулатуру. Остання є потенційно небезпечним для здоров'я людини матеріалом і може використовуватися лише для пакування товарів нехарчового призначення і тільки сухих бакалійних товарів. Тому законодавство про заборону використання поліетиленових пакетів і перехід на паперові має надати пільги виробникам паперу, які будуть використовувати вітчизняну рослинну сировину при його виробництві, а також агрогосподарствам, які її будуть заготовлювати і постачати. Це стане стимулом для розвитку вітчизняної паперової галузі і впровадження у промислове виробництво широкомасштабної біоенергетики.

Науковою проблемою паперової галузі є розробка технологій виробництва *нових композиційних матеріалів на базі целюлози*, яка має комплекс певних фізико-механічних властивостей. Разом з тим, науково-технічний прогрес у різних галузях економіки вимагає створення матеріалів із специфічними або спеціальними властивостями, яких неможливо досягти за використання тільки чистоцелюлозної сировини. Тому все більш важливу роль набувають серед них такі композиційні матеріали, як: картонно-паперові, конструкційного і функціонального призначення.

Використовуючи інші хімічні волокна, матеріали, плівки і компоненти, застосовуючи відповідні технології, можна одержати композиційний матеріал зовсім нового призначення, введення до складу матеріалу тих чи інших волокон, хімічних речовин, смоли, наповнювачів дає змогу спрогнозувати і забезпечити досягнення спеціальних

характеристик картонно-паперових композиційних матеріалів.

В залежності від застосування, термінів і специфічних умов використання чи експлуатації, технологічності переробляння, вимог екології і санітарно-гігієнічних норм для різних галузей економіки можна розробити широку гаму продукції з застосуванням різних видів сировини, хімічних речовин і матеріалів.

Важливим в одержанні композиційних картонно-паперових матеріалів і виробів з них з новими і заданими спеціальними властивостями є з'єднання паперу з іншими компонентами, сполучення мінеральних, целюлозних, синтетичних волокон і смол. Таким чином, целюлозними композиційними матеріалами називаються матеріали, що складаються з целюлозного і нецелюлозного компонентів, причому армуючу функцію виконує целюлозна складова: целюлозні волокна, сформовані з них папір чи картон.

Використання властивостей мікроструктури целюлозних і нецелюлозних волокон дає змогу виготовляти матеріали широкого спектру використання, наприклад, здатних розсіювати світло, поглинати звук, адсорбувати гази і хімічні жирні сполуки, утримувати різні речовини і тепло за низьких чи високих температур, тепло-, звуко-, електроізоляційні.

Використання гідрофобних чи гідрофільних властивостей поверхні волокон дозволить виготовляти папір чи матеріали з підвищеною теплостійкістю, високою фільтрувальною здатністю для очищення і поділу олії і води, інших рідких продуктів і середовищ.

Вводячи в композицію паперу поряд з целюлозними інші волокна (лавсанові, скляні, азбестові), можна виготовити папір-основу пластиків, стільникових конструкцій і інших композиційних матеріалів.

Найбільш широке застосування мають покривельні й оздоблювальні види паперу і картону з використанням скляних, базальтових волокон; фільтрувальні, теплоізоляційні – керамічних волокон; медико-біологічні, санітарно-гігієнічні – із суміші целюлозних і синтетичних волокон; армуючі матеріали – з вуглецевих волокон; і ціла гама інших матеріалів і виробів.

Розроблення технологій одержання композиційних матеріалів і впровадження їх у виробництво дозволяє отримувати наступні матеріали [5]:

- а) захисні і теплоізоляційні матеріали для АЕС і ТЕС;
- б) термoxiмічностійкі сепараційні матеріали для хімічних джерел струму на основі скляних волокон, стійкі до сильних окислювачів, а також лугостійкий папір;
- в) високоміцні механічні носії інформації для устаткування з числовим програмним управлінням, жакардних ткацьких машин – ламіновані матеріали: «папір - лавсан - папір»; «папір - поліетилен - папір» для перфострічок, програмоносіїв інформації;
- г) силіконізовані види паперу з використанням екологічно чистих безрозчинних силіконових покривів (без застосування органічних розчинників);
- д) синтетичний папір для облицювання меблів;
- е) композиційні матеріали електротехнічного призначення: просочувальний папір для гетинаксу (на основі фенілонових волокон), електроізоляційний матеріал на



основі паперу з поліетиленом, діелектричний матеріал з фторопласту і сегнетодіелектрика, електротехнічні негорючі волокнисті матеріали;

е) пакувальні матеріали на основі паперу, картону, поліетилену, парафіну для рідких харчових продуктів;

ж) фільтрувальні матеріали для сільськогосподарського машинобудування, автомобільної, харчової, медичної, хімічної, електронної промисловостей, які забезпечують економію металу, енергетичних і трудових ресурсів;

з) папір армований креслярський і картографічний;

і) картонно-паперові труби (кручені), замість металевих, для систем опалення, вентиляції сільськогосподарських і промислових об'єктів. Категорії труб: вологостійкі для теплиць, водовогнестійкі для пташників, водовогнеагресостійкі для тваринницьких ферм. Діаметр труб – від 25 до 315 мм, товщина стінки – до 8 мм, матеріал – макулатурний на 70–80%, покриття – поліетилен.

Перспективні, на нашу думку, можуть бути дослідження зі створення композиційних матеріалів на основі базальтових волокон, виробництво яких налагоджено в Україні. Базальтові волокна у композиції з целюлозними, за умови розроблення і використання ефективних просочувальних і зв'язувальних речовин для забезпечення властивостей гідрофобності, тепло-морозостійкості та інших, можуть бути використані для виробництва високоякісних покрівельних матеріалів типу єврошиферу тощо.

Слід очікувати, що прогрес у виробництві засобів інформації, енергетиці, біотехнології, медицині, сільському господарстві, харчовій, переробній промисловості та інших галузях економіки вимагатиме різкого збільшення випуску і споживання композиційних матеріалів, а їхнє значення буде невпинно зростати.

Тому головним завданням, що забезпечує успішний техніко-економічний розвиток і актуальність наукових досліджень створення і організації виробництва композиційних матеріалів на основі целюлози і різних синтетичних полімерів, є розроблення таких матеріалів, які зберігали б специфічні властивості целюлози і мали нові цінні властивості, яких немає у звичайної целюлози.

Наприклад, українськими вченими розроблено нові види паперу з підвищеною жиро- і вологостійкістю, у т. ч. комбіновані матеріали: папір, металізований алюмінієм у вакуумі; папір, кашируваний фольгою; папір, ламінований плівкою, які призначені для пакування харчових продуктів з високим вмістом жиру і рідинної фази (вершкового масла, маргарину, сиру, вафель, карамелі, тощо). Ці види паперу розроблені замість пергаменту, який є високоякісним жиро- і вологоміцним пакувальним матеріалом для харчової промисловості.

Такі види паперу відносяться до *пакувальних матеріалів*, які оброблені олеофобними та вологостійкими розчинами і складами та забезпечують їм високий комплекс бар'єрних і захисних властивостей. Головним призначенням такого матеріалу з бар'єрними і захисними властивостями — створити захисний шар, який запобігає міграції будь-яких речовин до упакованого

продукту із зовні або з паперу (картону), зберегти початкову міцність у вологому середовищі, забезпечити захисні вимоги – необхідний рівень опору проникненню води, пари, жиру, масла, газу, запахів, збереження форми і зовнішнього вигляду упакування, а також жорсткі вимоги відносно їх фізіологічної безпеки, впливу на смакові властивості і терміни зберігання продукції.

Слід зазначити, що існує велика гама різних за складом речовин, зокрема на основі фтормісних сполук, для отримання жиростійкого паперу шляхом нанесення їх на поверхню паперу. Прикладом може бути хімічна сполука торгової і технічної марки SCOTCHBAN FC-807 (США), яка є диспергованим у воді фторхімікатом, що надає паперу і картону властивості жиро- і вологовідштовхування. Разом з тим, ці склади для придання жиростійкості паперу не знайшли застосування з причин високої вартості (більше 25 доларів за 1 л) і дефіцитності, відсутності дозволу санітарних органів Міністерства охорони здоров'я на їхнє використання у матеріалах, які контактують з продуктами харчування.

Вітчизняними науковцями запропоновано інші склади, нанесення яких на поверхню паперу дає змогу підвищити опір проникненню жиру, забезпечуючи високі захисні характеристики пакування для харчової продукції з високим вмістом жиру.

Застосування *антикорозійних видів паперу* є важливим фактором захисту металів від атмосферної корозії. Антикорозійна здатність паперу обумовлена наявністю в ньому інгібіторів, які, поступаючи в незначній кількості до корозійного середовища, здатні знизити швидкість

процесу руйнування або повністю його зупинити. Технологія виготовлення антикорозійних матеріалів, в т. ч. композиційних, як правило, визначається введенням інгібіторів до паперу-основи шляхом просочування його відповідними водними розчинами. Для захисту від зовнішніх впливів вологи, пари, механічних пошкоджень на поверхню інгібітованого паперу наноситься відповідне полімерне покриття.

При цьому перед розробниками, виробниками та споживачами виникає проблема створення і вибору високоефективних інгібіторів низької леткості, матеріалу широкого асортименту, різних видів і марок, які задовольняють своїми захисними властивостями вимогам для упакування, подовженого терміну зберігання і транспортування того або іншого металу, сплаву або виробів на їх основі в різних середовищах, в т.ч. в умовах морського клімату.

Одним з важливих шляхів *підвищення терміну зберігання смакових властивостей харчової продукції*, зниження дії на неї окислювальних процесів, є введення до складу матеріалів для виготовлення таропакувальних виробів різних високоефективних біоцидних добавок. Для тривалого зберігання фруктів у свіжому вигляді застосовуються пакувальні матеріали, які захищають від враження цвілевими грибами, і бар'єрні, які обмежують проникнення жиру, вологи, пари, речовини. Вибір фунгіциду або бар'єрної речовини — питання досить складне і залежить від виду фруктів, строків і умов зберігання та транспортування запакованої продукції.

Україна має значний дефіцит у *папері для друку* – більше 87% потреби країни в ньому імпортується з інших країн. Серед головних причин, що стримують зростання обсягів його виробництва є: відсутність в країні власної сировинної бази і, відповідно, дефіцит волокнистих напівфабрикатів необхідної якості, сучасного папероробного і технологічного обладнання для виготовлення паперу, який повинен витримувати конкуренцію з аналогічною продукцією таких країн як Фінляндія або Росія, які мають високо розвинену целюлозно-паперову індустрію. Тому аналіз реальної ситуації щодо виробництва та споживання паперу для друкування книжково-журнальної літератури, шкільних підручників, іншої поліграфічної продукції довів доцільність виробництва в країні спеціальних малотоннажних видів паперу. Саме таким є розроблений науковцями УкрНДІП папір для офсетного друку зниженої маси – 48 г/м<sup>2</sup> – з високим рівнем структурно-механічних і друкарських властивостей.

Для забезпечення всіх вимог виробництва такого паперу необхідно розробити і впровадити у технологію його виробництва високодисперсні невисокої вартості мінеральні наповнювачі, проклеювальні, зв'язувальні речовини і склади для досягнення білості, непрозорості механічної міцності і необхідного рівня друкарських властивостей, що є особливо важливим для паперу зниженої поверхневої щільності і товщини. Виробництво такого паперу дозволить надрукувати більше продукції з 1 тони целюлози; при цьому знижується маса друкованої продукції, значно зменшуються витрати на її

транспортування і зберігання (потрібно менше транспорту для перевезення і площі сховищ, бібліотек, архівів тощо).

В Україні відсутнє також *виробництво паперу для друкування продукції, яка потребує подовженого терміну зберігання*, та картону для консервації друкованих документів. Розроблені технічні рішення повинні забезпечити захисні властивості паперу і картону по відношенню до води, окислювачів, а також нейтральну реакцію водної витяжки, забезпечити можливість придання целюлозному матеріалу захисних властивостей до впливу мікроорганізмів, які викликають його деструкцію (біовраження), тобто розробити спосіб придання йому біостійкості за рахунок застосування ефективних біоцидів.

Вирішенням важливої проблеми для підприємств паперової галузі буде створення і *впровадження у виробництво клеїв*, які відповідали б вимогам і нормам для забезпечення необхідного ступеня проклеювання паперу (картону) та високої адгезії до поверхонь, що склеюються, повної відсутності токсичності та безпеки застосування.

В умовах надзвичайної ситуації, в якій знаходиться сучасна Україна, особливого значення набуває проблема розробки та виробництва *кровостинних розсмоктувальних* матеріалів на основі окисненої целюлози. Ці матеріали, крім широкого хірургічного застосування, можуть використовуватись для комплектації військових аптечок і на всіх етапах надання допомоги пораненим та постраждалим. Препарати на

основі окисненої целюлози зупиняють кровотечу з ран в короткі строки (1-3 хвилини), використовуються при гемofilії, мають антимікробні властивості як власні, так і в поєднанні з лікарняними засобами, безслідно розсмоктуються в організмі, безболісно видаляються з поверхні ран після закінчення дії, або залишаються на поверхневих ранах, а також в тканинах.

Свого часу методи їх промислового виробництва були розроблені в Україні, але втрачені під час розвалу СРСР. На сьогодні такі і подібні їм препарати закупаються за кордоном в обмеженій кількості і за великі гроші. Дослідження з розробки технологій одержання оксидцелюлози із різної вітчизняної рослинної сировини проводяться на кафедрі екології та технології рослинних полімерів НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», а необхідні технічні та наукові можливості для проведення клінічної апробації розроблених препаратів має Національний Інститут хірургії та трансплантології ім. О.О. Шалімова НАМН України.

Спільними зусиллями можуть бути створені також і інші перспективні *матеріали медичного призначення* на основі целюлози: серветки санітарно-гігієнічні і антибактеріальної дії, перев'язувальні, вбирні, протиопікові, хірургічні комплекти, простирадла, одяг і інші вироби одноразового використання, фільтри для очищення і стерилізації повітря, наприклад, у хірургічних, операційних і фармацевтичних відділеннях, блоках і цехах; для очищення води від важких металів, інших технологічних і медико-біологічних рідин,

середовищ і крові; комплексу біологічно активних паперових матеріалів і виробів на їх основі.

Доцільним також є *створення синтетичного паперу*, прикладом якого може бути папір, який поставляє в Україну компанія MacHOUSE, з поліпропілену без використання целюлозних волокон чи у композиції з ними. Такий папір поєднує в собі переваги натурального паперу і поліпропіленової плівки, відзначається високою вологостійкістю, тобто зберігає механічну міцність і лінійні розміри, не деформуючись під час контакту з водою, має гарні друкарські властивості, стійкий до хімічних реагентів, таких як луги, кислоти, розчинники, олія.

Галузі застосування паперу з поліпропіленових волокон в композиції: видання карт, дорожні атласи, упаковка, наклейки, картки, паперові пакети, каталоги, календарі, записні книжки, блокноти, дитячі книги, обкладинки і суперобкладинки для книг, етикетки для харчових продуктів, контейнерів, самосклеювальні ярлики, реклама і багато іншого.

Зменшення вартості ліків для населення країни, що є однією із соціальних ініціатив Уряду, можливе за умови заміни імпортованих субстратів на вітчизняного виробництва. Такий підхід повністю відповідає Державній програмі захисту вітчизняного виробництва як захист від економічних криз. Більшість українських фармацевтичних компаній в якості наповнювача лікарських засобів використовують імпортовані субстрати, зокрема мікрокристалічну целюлозу, одержану з деревної рослинної сировини. Вітчизняні підприємства щорічно



споживають десятки тон імпортої *мікрокристалічної целюлози*, яку можливо виробляти із вітчизняної рослинної сировини з використанням екологічно безпечних методів. Дослідженнями, які виконані науковцями кафедри екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського, показано, що використання стебел вітчизняних рослин в якості вихідної сировини дозволяє значно знизити вартість мікрокристалічної целюлози без погіршення її якісних показників.

Розробка технологій одержання мікрокристалічної целюлози з рослинної сировини та її впровадження у виробництво лікарських засобів замість імпортованої мікрокристалічної целюлози для економіки України є дуже актуальною науково-технічною проблемою і потребує підтримки держави для доведення вказаної технології до стадії виробництва.

Новим та перспективним матеріалом є *наноцелюлоза*, яка знаходить широке застосування у багатьох галузях промисловості завдяки своїм унікальним фізико-механічними властивостями, за якими целюлозні нанокристали не поступаються кевлару і мають модуль Юнга близько 150 ГПа. Целюлозні нанокристали утворюють композити з різними органічними полімерами: полілактидною кислотою, епоксидами, латексами, тощо, які можна використовувати для виробництва фабр, лаків, плівок, клейких речовин, термопластичних і термореактивних пластиків, синтетичних волокон, нанокомпозитів, мембран, каталізаторів.

Приклади технологій одержання і застосування композиційних матеріалів на основі наноцелюлози, мікрокристалічної та оксидцелюлози із вітчизняної рослинної сировини наведено у розділі 4.

***Контрольні питання:***

1. Перерахуйте проривні технології 21-го століття.
2. Назвіть технології виробництва матеріалів, які конкурують з продукцією целюлозно-паперової промисловості.
3. Які наукові проблеми стоять перед підприємствами вітчизняної целюлозно-паперової промисловості?
4. Який рівень споживання і виробництва паперу і картону на душу населення України за роки незалежності та які фактори впливають на ці показники?
5. Які особливі властивості має наноцелюлоза і де вона використовується?

## РОЗДІЛ 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Завдяки своїй життєдіяльності, зокрема фотосинтезу, рослини поповнюють органічний світ на *230 млрд. тонн* щорічно (сумарна маса сухих органічних речовин первинної продукції рослин на планеті), з яких 170 млрд. тонн синтезується на континентах (суші), а інші 60 млрд. тонн — утворюються у світовому океані.

Рослини відіграють одну із найголовніших ролей у навколишньому середовищі і виконують наступні *п'ять основних функцій*:

1. Підтримують необхідний для існування мікроорганізмів, тварин та людей рівень кисню в атмосфері шляхом переробки вуглекислого газу на кисень.

2. Відіграють головну роль у кругообігу мінеральних і органічних речовин, що забезпечує безперервне існування життя на Землі. Тільки на континентах рослинний світ включає в свій життєвий цикл 34 млрд. тонн різних хімічних елементів (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al та ін.). При цьому в процесі мінерального живлення трав'янистої рослинності лугів і степів щорічно бере участь у кругообігу 500 — 700 кг/га різних хімічних елементів, у той час як ліси використовують тільки 20 — 100 кг/га хімічних речовин. Тому зольність деревини менша зольності недеревної рослинної сировини (НДРС).

3. Рослини суттєво впливають на клімат і формують температурний режим планети. На земній кулі в умовах так званого «парникового ефекту», викликаного викидами у повітря шкідливих газів, зокрема CO<sub>2</sub>, і

збільшенням температури, відбувається танення льодовиків і зміна клімату. В процесі фотосинтезу рослини зв'язують вуглекислий газ і виділяють такий необхідний для життя кисень. При цьому вченими встановлено, що тільки молоді ліси зв'язують оксиду вуглецю значно більше, ніж виділяється його в процесі дихання рослин. Старі ж ліси мають негативний баланс виділення кисню, що навіть призводить до збільшення вмісту CO<sub>2</sub> в атмосфері. Крім того, на бідних землях деревина виснажує ґрунт, а інколи викликає зневоднення ґрунтів. Тому, з точки зору деяких екологів, краще вирощувати НДРС і навіть бур'яни, ніж залишати старі плантації деревини.

4. Рослини беруть активну участь у формуванні ґрунтів, запобігають їх ерозії, а також забезпечують відповідний вологісний режим, родючість землі, насичують землю азотом, калієм, фосфором та іншими елементами (особливо бобові рослини: конюшина, люцерна та нові види рослин, які виведені селекціонерами і починають культивуватися).

5. Рослини утворюють поклади корисних копалин (кам'яного та бурого вугілля, сланців, торфу), котрі є наслідком фотосинтезу та відмирання рослин різних геологічних епох.

У сучасному світі жодна галузь діяльності людини не обходиться без широкого застосування деревини і продуктів її переробки. Науково обґрунтований прогноз свідчить про те, що в досяжному майбутньому це положення істотно не зміниться. Ліс виконує одночасно три функції: споживчу (як джерело волокнистої сировини), захисну і соціальну. Продуктивні можливості

лісу обмежені, а потреби в його корисності неухильно зростають. У багатьох регіонах світу це призводить до загострення протиріч між відтворенням деревини і різних корисних властивостей лісів та їх споживанням.

## 2.1 Світові запаси лісу

Загальна лісова площа Землі складає більше 4 млрд. га, або близько 30 % площі суші, сумарний запас деревини в лісах дорівнює 350 млрд. м<sup>3</sup>. Ліси світу щорічно продукують, за різними оцінками, від 20 до 70 млрд. т органічної маси, споживаючи на це 30 - 50 млрд. т. вуглекислого газу і поповнюючи запаси атмосферного кисню. У помірній зоні 1 га лісу у вегетаційний період виділяє щодня в середньому до 25 кг кисню, 1 га тропічного лісу виробляє на рік близько 60 т кисню [1].

Щорічний обсяг заготівлі деревини у всіх країнах земної кулі перевищує 4,5 млрд. м<sup>3</sup>. Його можна отримати без шкоди для лісів, не викликаючи скорочення площ насаджень, бо щорічний поточний приріст, за розрахунками експертів ФАО, в лісах всієї планети складає 5,5 млрд. м<sup>3</sup>, а в освоєних лісах - 1,8 млрд. м<sup>3</sup>. Лісистість Землі становить 22,8 %. На одного мешканця Землі припадає 0,67 га лісу. Але ліси знищуються на планеті із швидкістю 20 га на хвилину або 11 млн. т на рік. Площа тропічних лісів, які є легенями планети, скорочується щорічно на один відсоток.

Забезпечуючи найважливіші умови життя на Землі, ліси мають загально біосферне значення. Різке зниження продуктивності деревостанів і бурхливий розвиток ерозійних процесів зумовили докорінну перебудову лісового господарства в деяких високорозвинених країнах.

Починаючи з кінця XVIII ст. на місці зведених широколистяних лісів Західної Європи на основі новітніх досягнень науки і техніки плантаційним способом вирощуються лісові культури.

В останні десятиліття для підвищення продуктивності насаджень широко застосовується водна та хімічна меліорація, підбір швидкозростаючих, технічно цінних екзотів, проводиться реконструкція малоцінних заростей. На таких площах річні прирости наближаються до потенційно можливим і складають 7-10 м<sup>3</sup>/га в помірному поясі.

Незважаючи на те, що в країнах, що розвиваються сконцентровано 3/4 населення і більше половини лісів земної кулі, вони споживають лише 13 % ділової деревини світу, включаючи круглі лісоматеріали і всю продукцію переробки деревини. Більшість деревних волокон, з яких роблять папір і картон, надходять з лісів, що призначені для лісової промисловості в Північній Америці, Європі, Азії та з плантацій по всьому світу. Лише 2% деревних волокон надходить з тропічних лісів та незайманих листяних лісів помірного пояса. Із зростанням попиту, тиск на неопрацьовані ліси, ймовірно, збільшиться. В теорії, поточний світовий попит на деревні волокна для виробництва волокнистих напівфабрикатів може бути забезпечений лише з промислових плантацій високого виходу, налічуючи приблизно 40 млн. гектарів (приблизно як Швеція або Парагвай) – площа, еквівалентна приблизно 1,5% площі світових лісів. Тим не менш, інтенсивно оброблювані плантації часто пов'язані з екологічними, соціальними або естетичними компромісами, в порівнянні з природними лісами.

Близько 1/3 ділової деревини знаходиться у сфері міжнародної торгівлі, 4/5 обсягу сконцентровано в розвинених країнах. І якщо північні країни Європи, Росія і Північна Америка характеризуються великими запасами деревини, то Японія і більшість країн Західної Європи відчують гострий дефіцит ділової деревини. Країни, що розвиваються, експортують деревину листяних порід, а самі імпортують папір, картон та інші види продукції деревообробки. З Південно-Східної Азії деревина експортується в основному до Японії, а з тропічних лісів Африки - у Західну Європу.

Наприкінці 20-го сторіччя на одного мешканця планети припадало близько 0,7 га лісів і 76 м<sup>3</sup> запасів деревини. Але сучасні темпи рубок, зростання народонаселення і масштабів лісокультурних робіт призвели до того, що на початку 21-го сторіччя експлуатаційний запас деревини на душу населення скоротився майже вдвічі. Розрахунки фахівців свідчать про те, що площа зімкнутих лісів зменшується від 30 до 55 тис. га в день, або від 10 до 20 млн. га щорічно. У зв'язку з цим, в перспективі значно підвищаться і ціни на всі лісові продукти. Підвищення цін, мабуть, сприятиме вдосконаленню технології лісовирощування, підвищенню продуктивності лісів, а також стимулюванню заміни деревини іншими целюлозовмісними матеріалами.

В залежності від потоку сонячної енергії, географічної широти, висоти над рівнем моря, рельєфу місцевості і хмарності відбувається різний ступінь асиміляція хлорофілом сонячної енергії в лісових біогеоценозах, що призводить до різної продуктивності деревостоїв у різних географічних поясах рослинних зон.

До найбільш забезпечених лісовими ресурсами країн належать Росія, Канада, Бразилія, США, Китай, Заїр, Індонезія, Фінляндія, Швеція, Румунія. Чимало країн зовсім не мають лісу: деякі держави Африки, Центральної Азії, Близького Сходу, деякі в Південній Азії та Південній Америці. У багатьох країнах, що розвиваються, до 80% заготовленої деревини йде на дрова, а у розвинутих країнах понад 90% використовується як сировина для різних сфер економіки.

Для раціонального використання і відтворення лісових ресурсів провідні країни світу здійснюють значну фінансову підтримку лісового господарства, розмір якої залежить від економічного розвитку держави. Наприклад, Європейський Парламент постійно виділяє кошти на заліснення, догляд за насадженнями, покращення стану лісів тощо.

Деревина як промислова сировина історично використовується в деревообробній промисловості, як будівельний матеріал. Із розвитком технологій деревину почали використовувати у наступних виробництвах: деревного вугілля (піроліз), смолокуріння та гідролізне виробництво.

Деревина в цілому має ряд фізико-хімічних властивостей, які зумовлюють застосування деревини як конструкційного матеріалу, так і сировини для хімічної переробки.

Різні ж представники недеревної рослинної сировини мають специфічні властивості, які визначили подальше їх використання з різною метою. Наприклад, бавовну і льон використовують для целюлозно-паперової промисловості у виробництві спеціальних видів паперу та у текстильній



промисловості. Фізичні і хімічні властивості деревини і недеревної рослинної сировини будуть розглянуті нижче.

## 2.2 Лісове господарство України

Лісове господарство України сформувалось під впливом цілої низки факторів: дефіцитність лісових ресурсів, низька якість вітчизняної деревини, нестача інвестиційних ресурсів, застарілість техніки, економічна криза. Величезних збитків лісовій промисловості завдала аварія на Чорнобильській АЕС, що вивела із господарського обігу більш як половину лісових ресурсів України. Все це спонукає фахівців до пошуку внутрішніх сировинних резервів для підвищення рівня забезпеченості потреб країни у продукції лісового господарства і поліпшення показників екологічної безпеки середовища. Обмеженість лісових ресурсів помітно впливає на розміри і внутрішньогалузеву структуру деревообробної галузі, яка посідає провідне місце в межах лісової, деревообробної та целюлозно-паперової індустрії. На неї припадає більша частина підприємств-виробників товарної продукції із деревини.

Природна рослинність України збереглася на території 19 млн. га і налічує понад 25 тисяч видів рослин. Найбільш багатий видовий склад рослинності відзначається у Карпатах - понад 2 тисяч видів і Кримських горах - 2,3 тисяч видів [6].

Однією із основних характеристик лісу кожної країни є показник *лісистості* території — відношення площі лісу до загальної території. Площа, яка покрита лісом в Україні, становить 10,5 млн. гектарів. При цьому близько 50% площі лісів має режим обмеженого лісокористування,

а 14,3% площі лісів займають заповідні ліси. Для України значення показника лісистості території становить 17,5%. На думку фахівців оптимальне значення для України повинно бути 19...21 %. Природний склад лісових насаджень України характеризується наступним розподілом більш ніж 30 видів деревних порід: сосна (33% площі лісів), дуб (20%), бук (12%), ялина (10%), береза (7%), вільха (6%), ясен (4,5%), граб (3,0%), ялиця (2,0%). По регіонах України показник лісистості території має такі значення: Полісся 26%, Карпати 40%, Лісостеп 13%, Крим 10 % [6].

Загалом, Україна відноситься до малолісистих, або лісодефіцитних країн Європи. На одну людину припадає 0,17 га лісу або 21 м<sup>3</sup> деревини. Ліси України поділяються на природні та штучні. Природні лісостани складаються з дерев різного віку. Штучні лісостани складаються з дерев, які були одночасно в один рік висаджені на певних ділянках. У природних лісостанах відбувається природне самовідтворення лісу. Старі дерева відмирають, їхнє місце займають підростаючі дерева. У штучному лісі всі дерева мають однаковий вік, одночасно зростають, перестигають і відмирають. Тому штучні ліси мають в основному промислове значення. Ліси, окрім ринкової вартості, виконують водоохоронні, захисні, санітарно-гігієнічні, оздоровчі, рекреаційні, естетичні та виховні функції.

Загальні запаси лісу в Україні становлять 645,2 млн. м<sup>3</sup>. За віком лісові насадження поділяють на такі види: *молоді* ліси, запаси яких становлять 408,9 млн. м<sup>3</sup> і вони займають 32% вкритої лісом площі; *достигаючі* ліси займають 13% площі лісів і мають запаси 135,9 млн. м<sup>3</sup>,

*стигли або середньовікові* займають 44% площі лісів і *зрілі* ліси - 11% площі лісових насаджень.

Тривалість вирощування лісових насаджень становить для стиглих березових, грабових, осикових насаджень 40...50 років; соснових, ялинових і ялицевих до 70...90 років, а дубових, букових – 100...120 років.

Продуктивність лісу в залежності від ґрунтових умов характеризується ще таким показником як *бонітет лісу* (від лат. *bonitas* – добротність). За продуктивністю лісостани поділяють на 5 класів бонітету, які позначаються римськими цифрами. До I класу відносять найпродуктивніші насадження, до V – найменш продуктивні. Якщо продуктивність лісостанів вища за I або нижча за V клас, то до римської цифри додають літерні позначення (наприклад, Ia, Ib, Va, Vb тощо). Бонітет лісу можна визначати за загальним запасом деревини або за середнім її приростом, але найбільш вживаним показником продуктивності лісу є середня висота дерев першого ярусу лісового насадження у певному віці. Знаючи середню висоту і вік дерев, за таблицями класів бонітету знаходять бонітет насадження.

Найбільшим споживачем деревини в Україні є будівельна галузь. На промислове і житлове будівництво витрачається близько 60% лісоматеріалів і будівельного лісу. Це є великим недоліком, оскільки існує багато альтернативних будівельних матеріалів, використання яких раціональніше за використання деревини, яку можна було б застосувати набагато ефективніше в інших галузях промисловості та побуті.

Багато лісоматеріалів споживають добувні галузі промисловості: вугільна і залізородна. На 1 тис. тонн

добутого вугілля витрачається 30...35 м<sup>3</sup> лісоматеріалів. Високоякісні круглі лісоматеріали та пиломатеріали використовують у суднобудуванні, для виготовлення телеграфних і спеціальних стовпів.

Аналіз матеріаломісткості продукції свідчить, що із загального обсягу переробленої деревної сировини використовується лише 42%, решта йде на паливно-енергетичні потреби або у відходи. В умовах гострого дефіциту цю деревину можливо використовувати як повноцінну сировину для виготовлення різної за споживчими властивостями продукції.

Розподіл площі земель лісового фонду за відомчою підпорядкованістю: Мінлігосп (66,0%), Мінсільгоспспрод (26,4 %), Міноборони (2,2 %), Мінчорнобиль (1,6 %), Мінтранс (1,0 %), Мінєкобезпеки (0,8 %) інші (2,0 %). Основні показники лісів України по роках наведено у табл. 2.1 [7].

Таблиця 2.1 - Основні показники лісів України по роках

Показники	2002	2005	2010	2015
Загальна площа лісів, млн. га	10,8	10,9	11,1	11,3
Загальний запас деревостанів, млрд.м <sup>3</sup>	1,74	1,86	1,97	2,03
Середній запас на 1 гектар, м <sup>3</sup>	186	200	205	210
Лісистість, %	15,6	15,6	15,8	16,1

Лісовий комплекс України характеризується наявністю наступних проблем: дефіцитність лісових ресурсів, низька

якість вітчизняної продукції, нестача інвестиційних ресурсів, застарілість техніки. Обмеженість лісових ресурсів помітно впливає на розміри та внутрішньогалузеву структуру лісової, деревообробної та целюлозно-паперової галузей. Більша частина виробництва товарної продукції припадає на деревообробну галузь вітчизняного лісового комплексу. У деревообробній галузі щорічно утворюється велика кількість відходів. Їх використовують у целюлозно-паперовому і лісохімічному виробництвах, при виготовленні деревостружкових та деревоволокнистих плит. Найбільші центри з виробництва деревостружкових та деревоволокнистих плит - Київ, Харків, Донецьк, Дніпропетровськ, Одеса, Свалява, Дрогобич та ін.

Обсяги попиту на деревні ресурси в Україні з кожним роком зростають, а обсяги пропозицій деревних ресурсів вітчизняними підприємствами свідчать про наявність їх дефіциту.

В той же час, підприємства лісового комплексу залежать від імпоротної сировини. Про залежність українських підприємств від імпортованої целюлозовмісної сировини свідчить збільшення імпорту целюлози і різних видів паперу, зокрема офісного і газетного. Виготовлення целюлози для паперової промисловості в Україні є довгостроковою перспективою, пов'язаною з розвитком целюлозно-паперової промисловості в країні.

Зменшенню обсягів заготівлі деревини сприяє залучення до господарського обігу додаткових деревних ресурсів за рахунок більш повного використання усієї біомаси дерева, вторинних та інших матеріалів та вивільненню цільної деревини шляхом застосування її

замінників. Наприклад, такі лісосічні відходи, як пні, кора, гілки, майже не використовуються. Їх втрати становлять до 1/3 біомаси деревостану, що вирубується, В той же час, з них можна виготовляти паливні брикети, добрива, хімічні препарати. Можна замінити деревину у тарному, целюлозно-паперовому виробництві, у будівництві, паливному балансі вторинними матеріалами (макулатура, місцева недеревна рослинна сировина, лушпиння, лоза тощо).

В Україні щорічно використовується до 20 млн. м<sup>3</sup> деревини, з яких підприємствами ЦПП споживається тільки 1,7%, в той час як у Франції 20%, а в Німеччині 25% від загального обсягу деревини, яка переробляється.

ЦПП не є провідною галуззю господарства України, її валова продукція складає біля 0,5 % від ВВП, в той час, як у розвинутих країнах 3 - 7 %. Виготовлення целюлози для паперової промисловості в Україні є довгостроковою перспективою, пов'язаною з розвитком вітчизняної целюлозно-паперової промисловості.

Підприємства вітчизняного лісового комплексу зацікавлені у подальшому ефективному розвитку внутрішнього ринку продукції лісового господарства. Вони і надалі будуть головними споживачами продукції лісу, оскільки деревина є національним ресурсом і повинна працювати на державу і добробут народу. При цьому велике значення має збереження наукової бази і наукове ведення лісового господарства з виконанням найбільш актуальних для галузі проблем.

Для того, щоб лісова галузь стала прибутковою сферою економіки, могла інтегруватися у світову економіку не лише постачальником сировини і круглого

лісу, а й продукції глибокої переробки, держава повинна створити сприятливі економічні, політичні та інші умови. Повинні виділятися кошти спеціальних фондів, дотації і субсидії з державного бюджету на фінансування конкретних цільових проектів. При цьому потрібно удосконалювати законодавство, реформувати оподаткування, активно запроваджувати інновації, нові прогресивні види техніки і технології.

Така загальна характеристика вітчизняних лісів свідчить про обмеженість вільних запасів деревини та відчутність її дефіциту для багатьох галузей промисловості. Для покращення цього показника і вирішення проблеми нестачі деревини для підприємств целюлозно-паперової і деревообробної промисловості України вченими пропонується:

1. Збільшити продуктивність лісів (зараз становить 40...70%, а оптимальною вважається 85...90%). Для цього потрібно вирубувати дерева, які є баластом, і засадити площі високопродуктивними культурами (наприклад, евкالیптом, тополею).

2. Має бути вироблений якісно новий підхід до плантаційного лісовирощування. Вчені пропонують насаджувати хвойні породи, що швидко ростуть. До них відносяться: ялина європейська, яка в наших умовах набуває нових біологічних властивостей, зокрема має високу інтенсивність росту в молодому віці і швидкість фізіологічного старіння, що дає змогу вирубувати технічно зрілі ялини у 30-річному віці; модринові насадження, котрі мають приріст деревини на рівні 10 м<sup>3</sup> з гектару на рік; дуб північний, який має велику

інтенсивність росту, і вже у віці 35...40 років набуває технологічної зрілості.

4. Необхідно збільшити використання недеревної рослинної сировини (однорічних рослин та відходів сільського господарства), що частково дозволить зменшити витрати деревини у виробництві паперу та картону, гідролізній та хімічних галузях, виробництві паливних брикетів.

### 2.3 Характеристика відходів деревини

За оцінками Державного комітету статистики України об'єми відходів деревини лише у лісовому господарстві країни щорічно складають близько 1 млн. м<sup>3</sup>, в тому числі близько 800 тис. м<sup>3</sup> утворюється під час лісозаготівлі і 200 тис.м<sup>3</sup> у процесі деревообробки (кускові відходи, м'які відходи у вигляді тирси, стружки і т.п.). Кількість відходів у процесі деревообробки становить 45-63 % від об'єму переробки деревини, а тирси – залежить від ширини розпилу і може сягати 11-12 % від об'єму колод, яка розпилюються.

Більшість відходів деревини можуть утилізуватися наступними методами:

- хімічною переробкою з отриманням целюлози, органічних та смолистих речовин, ефірних масел, біологічно-активних речовин і т.п.;

- термохімічною конверсією (пряме спалювання, газифікація, піроліз) з отриманням енергії чи тепла;

- біотехнологічною конверсією з отриманням біогазу, жирних кислот, низькоатомних спиртів і т.п.;

- виробництвом продукції для будівельної індустрії, побуту, промисловості (рейкові щити, елементи панель-



них будинків, щити для настилу підлоги, нижня основа для паркетних дошок).

Відходи заготівлі деревини найбільш придатні для хімічної переробки, основними напрямками якої є делігніфікація, гідроліз та екстракція (рис. 2.1).

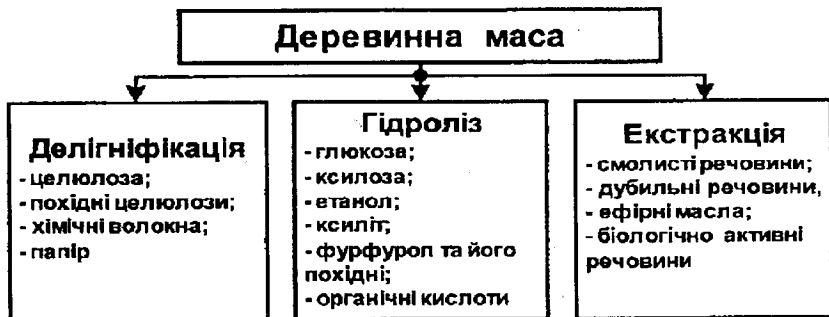


Рис. 2.1 – Основні напрями переробки деревинних відходів

Найсучаснішим напрямом утилізації деревинних відходів вважається їх комплексна переробка, яка дозволяє видалити з них максимальну кількість корисних речовин. Приклад комплексної переробки деревини наведено на рис. 2.2.

Продуктами часткового гідролізу деревини є гідролізована деревина та пентозний гідролізат. Останній в подальшому гідролізується в ксиліт чи фурфурол, а гідролізована деревина може оброблятися за двома альтернативними технологіями.

*Фурфурол* застосовується як екстрагент у нафтопереробці, для отримання фенол-фурфурольних смол, фурфурилового спирту, тетрагідрофурану та інших важливих речовин. Фурфурол вважається



Рис. 2.2 - Схема комплексної переробки деревини берези

найбільш перспективною сировиною для синтезу таких полімерних матеріалів, як поліефіри, поліаміди та поліуретани. Сьогодні у світі щорічно отримується близько 200 тис. т. фуфуролу. *Ксиліт* найчастіше застосовується у харчовій та фармацевтичній промисловостях, може служити замінником гліцерину в процесах отримання органічних сполук або сировиною для отримання пластмас, гліцерину, етилен- та пропіленгліколю.

Одним із шляхів переробки гідролізованої деревини є її каталітичне окислення молекулярним киснем в лужному середовищі з отриманням ваніліну, бузкового альдегіду та целюлози. Остання шляхом конверсії за

температури 170-180 °С в середовищі 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> переходить у левулінову кислоту.

*Левулінова кислота* та її сполуки використовуються у харчовій, фармацевтичній галузях, виробництві косметичних засобів, гербіцидів та пестицидів, стимуляторів росту рослин, епоксидних смол та антиоксидантів. *Ванілін* та *бузковий альдегід* є сировиною для харчової, парфумерної та фармацевтичної галузей промисловості.

Альтернативний шлях переробки гідролізованої деревини передбачає її каталітичну делігніфікацію за температури 120 °С сумішшю оцтової кислоти та перекису водню. В результаті процесу отримують до 30 % хімічно чистої чи мікрокристалічної целюлози та 9 % фенольних речовин від абс. сух. сировини.

*Фенольні речовини* використовуються як замітники фенолів та у виробництві ароматичних сполук, в т.ч. і антиоксидантів. *Мікрокристалічна целюлоза* (МКЦ) широко використовується в медицині, харчовій та парфумерній промисловості, для виробництва сорбентів, в тонкошаровій хроматографії та інших галузях діяльності людини.

На сьогодні найбільш масовим продуктом, який отримується із відходів деревної зелені, кори, стружки та тирси, є масла, що отримують шляхом екстракції водяною парою летких терпеноїдів. Отримана газова фаза конденсується з наступним розділенням органічної та водної фаз. Аналогічні технології можуть бути використані для переробки зелені і кори деревини. Наприклад, з 1 т кори модрина можна отримати до 240 кг дубильного екстракту, близько 180 кг антоціанідінового

барвника, 140 кг вугільного сорбенту, 15 кг скипидару та 35 кг каніфолі.

Відходи деревини можуть знайти застосування в сільському господарстві шляхом безпосереднього внесення кори, тирси та інших деревинних відходів у ґрунт, що значно покращує його структуру, збільшує вологоємність ґрунту, його пористість. Відходи деревини збагачують ґрунт макро- та мікроелементами, сорбують шкідливі для рослин речовини та протягом тривалого часу є джерелом калію та магнію, що забезпечує збільшення врожайності.

За умов нормальної організації функціонування лісового господарства вищевказані відходи постійно відновлюються.

## 2.4 Недеревна рослинна сировина

Зростання дефіциту деревини та цін на вироби з целюлози, особливо на папір, призвело до того, що у багатьох країнах, особливо у яких обмежені лісові ресурси, в целюлозно-паперовому виробництві замість деревини використовують недеревні рослини: стебла злакових і технічних культур.

Світовий потенційний ресурс *недеревної рослинної сировини* (НДРС) перевищує 1 млрд. тонн. Недеревна рослинна сировина відіграє важливу роль у світовій практиці целюлозно-паперового виробництва. Запаси найбільш перспективних видів сировини у світі становлять (у млн. т.): солома пшенична – 550, рисова – 180, житня – 60, багасса – 55, тростина та бамбук – по 30. Частка недеревної сировини в загальносвітовому використанні волокнистої сировини в целюлозно-

паперовому виробництві складає близько 10...12% і має тенденцію до збільшення.

Щорічний приріст споживання недеревних видів рослинної сировини у 1,5...2 рази перевищує приріст споживання деревини. Світовими лідерами з використання в ЦПП відходів сільського господарства та однорічних рослин є Китай, Індонезія, Австралія, Південна Корея, Індія, Японія. Наприклад, у Китайській Народній Республіці, яка займає третє місце у світі за обсягами виробництва паперу та картону, одержують близько 55% волокна із соломи рису та пшениці і 15% із очерету та тростини.

Широко використовують недеревну рослинну сировину і усі високорозвинені країни Європи, котрі відчують ускладнення з вільними запасами деревини (Італія, Іспанія, Франція, Англія).

Україна, як держава з розвинутим сільським господарством, виробляє велику кількість зернових та технічних культур, з яких в результаті їх переробки можна отримувати волокнисті напівфабрикати для виробництва картонно-паперової продукції. Кожного року в результаті переробки злакових і технічних культур утворюється значна кількість побічних волокнистих продуктів, придатних для виробництва паперу і картону.

Оскільки споживчі якості паперу та картону значною мірою визначаються властивостями вихідних волокнистих напівфабрикатів, які, у свою чергу, залежать від виду рослинної сировини та способу делігніфікації, наведемо коротку порівняльну характеристику недеревної сировини.

У світовій практиці для одержання паперу та картону визнані придатними наступні види недеревної рослинної сировини [7]:

- солома злакових культур (пшениці, жита, рису);
- льоно-конопляні та бавовняні відходи (коротке волокно та костриця);
- стебла технічних культур (льону, конопель, ріпаку, кенафу, бавовни, соняшника);
- перестиглі для годівлі тварин рослини (кукурудза, канарник очеретяний);
- дикорослі рослини (тростина, рогіз, очерет);
- різні види ганчір'я (відходи текстильних та швейних виробництв без синтетичних і штучних волокон, старі вживані вироби із бавовняних, лляних і конопляних тканин, конопляні мотузки та шпагати).

За вмістом основних компонентів та довжиною волокон недеревну рослинну сировину поділяють на дві групи. До першої належать волокна рослинної сировини, які містять 75 - 85 % целюлози, 1 - 2 % лігніну і мають міцні та довгі волокна розміром більше 7 мм (бавовна, луб'яні волокна льону та конопель). З цієї найбільш цінної сировини виробляють спеціальні високоякісні цінні види паперу та целюлозу для хімічної переробки.

До другої групи належить переважаюча за абсолютними запасами частина рослинної сировини. Вона містить 35 - 62 % целюлози, 10 - 25 % лігніну, 18 - 36 % пентозанів. Волокна в неї коротші волокон першої групи та хвойної деревини (довжина 0,3 - 2 мм). Для цієї групи сировини потрібна складніша хімічна переробка. Волокнисті напівфабрикати, які отримують з такої

сировини, можуть бути використані для виробництва багатьох видів паперу та картону.

Постійний ріст виробництва і використання целюлозно-паперової продукції у світі ставить перед галуззю важливу задачу розширення сировинної бази, оскільки ті запаси і приріст деревини, які є в більшості країн світу, не можуть забезпечити потреби виробництва напівфабрикатів, паперу і картону. До таких країн, які не мають великих запасів вільної деревини, належить і Україна. У світовій практиці частка волокнистих напівфабрикатів із недеревної рослинної сировини, які використовуються у ЦПП, постійно зростає і становить зараз близько 10% від загального обсягу виробництва волокнистих напівфабрикатів.

У загальній кількості недеревної сировини, що використовується в ЦПП, перше місце за обсягами переробки займає солом злакових культур, особливо пшенична, житня та рисова. Злакові культури - це одно-, дво- або багаторічні рослини, у яких стебло має набір порожнистих циліндричних міжвузлів, а листя ростошовуються почергово або у два ряди.

*Пшениця*, ярова та озима, як основна хлібна культура у світі, має порожнисте стебло, плоскі листя, 3-7 квіткові колоски у вигляді дворядного колосу.

*Жито* має схожу з пшеницею будову, але укороче стебло. *Рис* — це однорічна кустиста рослина із стеблом 30-50 см та листом до 50 см, суцвіття - крупна метелка.

Наземна частина недеревної рослинної сировини складається з стебла, листя, колосу або суцвіття. Відносний вміст морфологічних частин рослин може коливатися в залежності від виду і сорту рослини,

вегетативного періоду, місця вирощування та способу збору.

Проведеними на кафедрі екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського дослідженнями фракційного складу недеревної рослинної сировини встановлено (табл. 2.2), що основна маса рослини припадає на стебло - від 55,7 до 85,6 %, яке є найбільш цінною частиною рослини для ЦПП.

Таблиця 2.2 - Основні анатомічні елементи недеревної рослинної сировини

№ п/п	Назви рослин	Анатомічні елементи, % від загальної маси		
		Стебло	Листя	Колос/Суцвіття
1	Пшениця	57...73	18...30	1...10
2	Жито	65...72	13...29	5...14
3	Рис	32...56	39...49	4...6
4	Кенаф	88,0	10,0	2,0
5	Тростина	60...82	15...38	0,5...12
6	Канарник очеретяний	60,0	37,0	3,0
7	Сорго однорічне	68...70	10...11	12...20
8	Амарант	70...73	8...9	18...22
9	Сіда багаторічна	67...70	8...11	18...20
10	Мальва мелюка	60...62	14...16	22...25
11	Щавнат	50...53	17...21	29...30



Зовнішня частина стебла складається із збагачених кремнієвою кислотою клітин епідермісу. За ними ідуть луб'яні клітини, а потім основна паренхімна тканина, у якій знаходяться судинно-волокнисті пучки, а також сосуди спіральні та кільцеві. Крім того, у вузлах стебла є склеренхімні клітини, які просочуванні кремнієвою кислотою.

Найбільш цінні луб'яні клітини мають витягнуту форму з вузьким каналом, довжиною від 0,5 до 2 мм і шириною від 0,01 до 0,02 мм. Паренхімні клітини мають круглу, овальну, інколи витягнуту форму з тонкими стінками з простими порами. Їхня довжина від 0,06 до 0,3 мм, ширина від 0,02 до 0,08 мм. Сосуди – ніжні відкриті з обох сторін трубки з повздовжніми порами. Їх довжина не більш 0,6 мм, а ширина до 0,05 мм.

У табл. 2.3 наведено визначений фахівцями КПІ ім. Ігоря Сікорського хімічний склад [8] різних представників недеревної рослинної сировини. Із даних табл. 2.3 видно, що вміст целюлози в соломі злакових культур нижче ніж в деревині, але загальний вміст вуглеводів (холоцелюлози) приблизно однаковий. Це зумовлено високим вмістом геміцелюлоз, особливо пентозанів, і зниженим вмістом в них лігніну.

Характерною особливістю соломи є високий вміст мінеральних речовин (золи). За хімічним складом і розмірам елементарних волокон різні морфологічні частини соломи не рівноцінні для виробництва необхідної продукції.

В соломі злакових культур найбільшу цінність становить власно стебло. Вміст целюлози та довжина елементарних волокон в ньому найбільший, а вміст золи найменший.

Таблиця 2.3 - Хімічний склад недеревної рослинної сировини у порівнянні з деревиною, % від маси а.с.с.

Сировина	Целюлоза	Лігнін	Розчинність у		СЖВ *	Пентозани	Зольність
			воді	NaOH			
Береза	41,0	21,0	2,2	11,2	1,8	28,0	0,5
Ялина	46,1	28,5	7,3	18,3	2,9	10,7	0,2
Пшенична солома	44,3	16,5	10,1	38,4	5,2	26,7	6,6
Житня солома	45,0	16,2	15	38,3	4,2	25,3	4,2
Рисова солома	43,6	22,3	12,7	48,2	5,1	23,4	13,7
Амарант	36,4	26,5	17,9	35,6	0,6	19,8	3,4
Бавовник	36,7	25,9	7,5	18,3	3,9	19,2	6,1
Багасса	59,0	20,4	5,2	1,1	0,5	20,6	1,2
Вава	45,6	28,5	14,0	19,8	7,0	21,8	1,7
Елевсіна	31,2	23,8	23,4	43,8	1,3	19,3	2,1
Канарник	39,4	24,3	8,5	24,9	5,6	36,0	4,3
Кенаф	52,4	15,9	8,9	26,1	2,21	25,5	3,3
Коноплі	46,2	17,0	6,9	25,0	1,2	20,2	2,6
Козлятник	42,6	28,6	4,8	22,3	0,7	12,2	1,1

Куку-рудза	42,6	17,9	10,1	18,7	3,0	25,7	3,9
Лаватера	36,8	23,7	24,7	39,9	1,3	16,8	3,8
Льон	59,6	10,9	4,1	13,6	4,7	16,8	2,4
Мальва	39,9	27,2	13,3	37,2	4,6	22,6	3,1
Мискантус	42,9	24,4	6,1	24,4	4,8	23,4	2,7
Очерет	41,8	21,0	-	-	1,2	22,7	4,4
Ріпак	35,6	22,9	11,6	25,6	4,8	27,6	6,9
Рогіз	45,7	23,0	-	-	1,9	25,0	5,9
Свербіга	34,3	22,0	25,4	35,7	1,4	19,9	9,8
Сіда	38,5	22,9	1,3	24,9	2,8	22,6	4,2
Сільфій	25,1	24,5	18,5	46,9	1,3	21,1	4,1
Соняш-ник	40,6	20,1	5,6	35,2	-	21,3	3,0
Сорго	49,3	16,2	11,3	32,2	1,8	22,7	4,4
Соя	41,8	19,7	11,3	23,8	2,9	24,6	2,5
Суречія	18,2	21,4	26,8	54,1	2,8	-	7,8
Трости-на	41,8	21,0	6,7	23,6	12,0	22,7	4,4
Щавнат	37,8	21,4	1,4	26,0	1,4	21,9	5,1

\*- СЖВ -смоли, жири, воски

Інші морфологічні частини цих видів сировини (листя, волоті, колосся) менш цінні, а в окремих випадках і шкідливі, в основному із-за високого вмісту золи, в тому

числі окису кремнію, який призводить до великих технологічних ускладнень при виробництві напівфабрикатів і знижує їхню якість. Сучасна целюлозно-паперова промисловість має необхідні технічні можливості і технологічні прийоми для ефективної переробки цієї специфічної сировини в найбільш доцільні види продукції.

Із соломи злакових культур виробляють два види напівфабрикатів: грубу солом'яну масу (вихід біля 70% від сировини), яку зазвичай використовують для виробництва картону та паперу для гофрування, і целюлозу (вихід від сировини 35 - 45 %), яка в невибіленому та вибіленому вигляді використовується для виробництва якісних паперів та картонів. Для промислової переробки надають перевагу використанню соломи пшениці і жита, із яких отримуються більш міцну целюлозу, папір та картон, ніж із інших видів соломи.

Більш або менш повне видалення целюлозної частини із недеревної рослинної сировини досягається шляхом обробки її хімічними реагентами за визначених температурних умовах. Комбінуючи вид реагентів, їх витрати і температурний режим обробки, із недеревинної рослинної сировини можна отримати волокнисті напівфабрикати різного виходу, якості та призначення. В кожному конкретному випадку вибір способу та режиму переробки повинен бути обумовлений специфічними особливостями морфологічної будови та хімічного складу сировини, які визначають ефективність і доцільність організації промислової переробки недеревинної сировини на целюлозно-паперову продукцію.

Основні види продукції із використанням в її композиції солом'яної целюлози наведено у табл. 2.4.

Таблиця 2.4 - Види паперу і картону із солом'яної целюлози

Види паперу	Письмений та друкарський папір	Папір-основа для гофрування	Солом'яний картон	Мішко-вий папір
ВНФ, %				
Солом'яна целюлоза	60-70	70-75	40-45	40-45
Довговолокниста маса із деревини	40-30	-	20-25	20-25
Макулатурна маса	-	30-25	40-30	40-30

Підвищення матеріальної зацікавленості сільського господарства в підвищенні збору соломи, покращення механізованих методів збору, пресування і транспортування, широке використання в якості грубих кормів для тваринництва силосу, сінажу та інших кормів дозволить сільському господарству вивільнити частину соломи для промислової переробки на целюлозно-паперову продукцію. Виділення вільних ресурсів соломи для промислової переробки буде економічно вигідно і для самого сільського господарства, оскільки при організації комплексної переробки соломи в целюлозно-паперовій промисловості сільському господарству у вигляді білкових кормових

дріжджів може бути повернено білкового корму більше, ніж його міститься у виділеній для переробки соломі.

Виділення сільським господарством для целюлозно-паперової промисловості тільки 10% досягнутого валового врожаю пшеничної і житньої соломі (20 млн. т) забезпечить виробництво до 10 млн. т волокнистих напівфабрикатів різного призначення.

Україна нині займає одне з останніх місць в Європі за рівнем споживання паперу та картону на душу населення. При цьому слід відзначити, що виробничі потужності вітчизняних підприємств ЦПП завантаженні не більш як на 40%. Головною причиною, того що сталося, є відсутність власної сировинної бази галузі. Одним із шляхів виходу з існуючого стану – необхідність створення власної бази волокнистих напівфабрикатів для виробництва паперу та картону за рахунок використання місцевої рослинної сировини, насамперед, пшеничної соломі, обсяг якої перевищує інші відходи сільського господарства.

## 2.5 Характеристика нових рослинних культур

Серед нових сільськогосподарських рослин, які останнім часом селекціонуються фахівцями Національного ботанічного саду імені М.М. Гришка НАН України і починають культивуватися, можна назвати такі рослинні культури, як: амарант, мальва мелюка, свербіга звичайна, сіда багаторічна, сільфій пронизолистий, щавнат [9].

*Амарант або щириця* (лат. *Amaranthus*) високопродуктивна однорічна культура (рис. 2.3), яка використовується у виробництві кормів: надземна маса –



Рис. 2.3 – Амарант (щириця)

на зелений корм, силос, трав'яну муку, як білковий концентрат, зерно – на корм для птахів, у кондитерській хлібобулочній, фармацевтичній, парфумерній промисловостях, у дитячому харчуванні, а також як декоративна культура. Біологічна врожайність різних сортів в зоні Полісся становить від 3,5 до 8,6 т/га. Основними перевагами амаранту

є інтенсивне посухо- і солестійкість, стійкість до хвороб, пластичність, легко адаптується до різних умов середовища, висока продуктивність зеленої маси і насіння та поживна цінність.

Амарант високо-врожайна культура. Розглядається можливість використання амаранту у виробництві паливних брекєтів та ВНФ для ЦПП. Для амаранту характерним є висока насіннева продуктивність. Сорти Національного ботанічного саду ім. М.М. Гришка НАН України у виробничих посівах у різних умовах зон Полісся та Лісостепу забезпечують від 25 до 120 т/га зеленої маси. Амарант у культурі – однорічна, високоросла, облистнена рослина. Стебло неправильно-

округле, жолобоподібне, пряме, сягає висоти від 120 до 200 см і більше, зелене, червоне, жовтогаряче. Листки двочерешкові, яйцевидно-ромбічні, загострені, шорсткі і, залежно від видових та сортових особливостей, мають різне забарвлення від світло-зеленого до пурпурового. Суцвіття – велика пряма волоть, у верхівці нахилена, у хвостатих видів – як довга волоть. Коренева система амаранту стрижнева, у верхній частині помітно потовщена, дуже розгалужена в орному шарі. Корінь недостатньо могутній і нерідко вивалюється під тиском надземної маси.

**Мальва мелюка** (лат. *M. meluca Graebn*) - однорічна рослина (рис. 2.4), яка завезена в Україну з Центральної Європи. Зустрічається серед рослинності Південної Америки. Протягом останніх років впроваджується в культуру як білковий компонент у силосних посівах кукурудзи. Мальва під час росту утворює прямостоячий гіллястий кущ заввишки 180...200 см. Стебла неправильно округлі, 9...17 мм у діаметрі, добре облиствені. Залежно від густоти посіву на одній рослині формується 40...60 листків, що становить понад 40% від маси. Врожайність зеленої маси становить 40-100 т/га. Корінь стрижневий, на 50...60 см проникає в підґрунтя.

Мальва мелюка – скоростигла, холодостійка, вологолюбна рослина. Врожай надземної маси і насіння, висота рослин та інші показники значною мірою залежать від норми висіву, густоти стояння рослин і площі живлення. Теплові ресурси, зокрема сума ефективних температур агрокліматичної зони Полісся України цілком відповідає потребам однорічних інтродуцентів роду



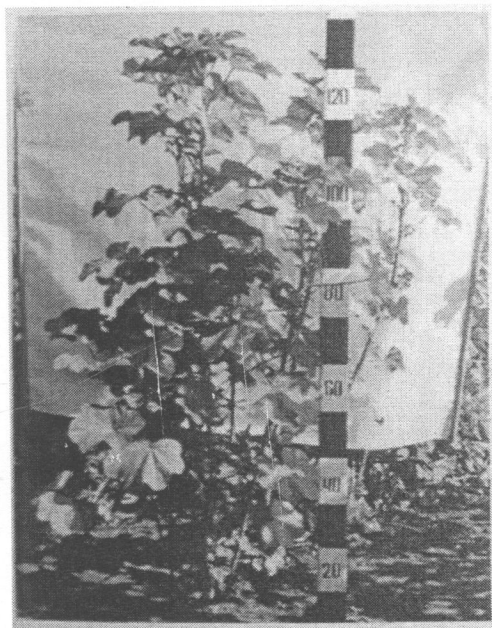


Рис. 2.4 - Мальва мелюка

мальва, що дозволяє їм нормально розвиватися і пройти всі фази вегетації до дозрівання насіння. Завдяки широкій екологічній амплітуді, мальви добре ростуть у вологих умовах, і в той же час виявляють високу стійкість до посухи. Мальви добре реагують на внесення органічних і мінеральних добрив.

Під впливом мінеральних добрив у них, незалежно від фази розвитку, значно підвищується врожайність надземної маси. Ефективнішими є азотні добрива. Із збільшенням дози мінеральних добрив, врожайність значно зростає.

**Свербіга** (лат. *Bunias*) - трав'яниста рослина (рис. 2.5), яка поширена на всій території України. Врожайність зеленої маси становить 25 - 70 т/га. Стебло пряме, гіллясте, вкрите короткими жорсткими волосками і чорними бородавками, висотою від 40 до 100 см. Листки - чергові, нижні - ліровидні, стеблові - зубчасті, біля основи списовидні. Суцвіття - квітки на верхівках стебел зібрані в китиці, Пелюстки жовтого кольору. Корінь - стрижневий.



Рис. 2.5 – Свербіга звичайна.

Плід – стручечок. Форма плоду – яйцевидна. Колір соломистий або зеленувато-сірий. Насіння жовто-коричневе довжиною 2,5 - 3 мм, шириною і товщиною від 1,25 до 2 мм. Сходить у березні – червні, цвіте у травні – серпні, плодоносить у липні – вересні. Біологічні

особливості: глибина проростання - не більше 7 см. Свербіга поширена на всій території України.

**Сіда багаторічна** (лат. *Sida hermaphroditica* Rusby) належить до багаторічних трав та кущів, і використовується як кормова і прядильна культура (рис. 2.6). Походить з південно-східної частини Північної Америки.

Перспективна до поширення як посухостійка багаторічна кормова рослина на півдні України. Ця культура на другий-третій рік життя утворює потужний кущ з 8...10 пагонів заввишки 2...2,5 м. Стебла у верхній частині гіллясті, порожнисті, світло-зелені, 15...20 мм у діаметрі. Листки довгочерешкові, великі, 3 - 5 лопатеві, гострокінцеві. На верхівках пагонів розміщуються по 5 - 8 білих

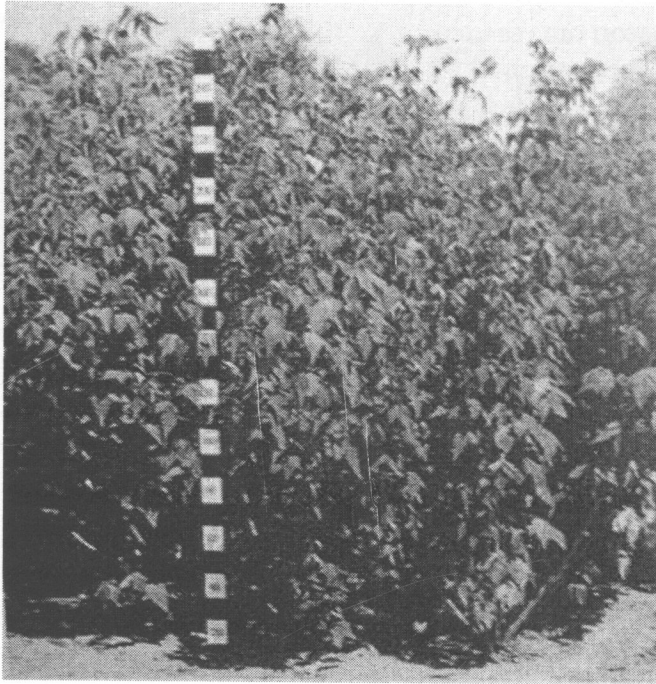


Рис. 2.6 - Сіда багаторічна.  
Сорт Вірджинія у стадії цвітіння

квіток. Плоди розташовані у дрібній коробочці, мають 3...5 мм у діаметрі, містить по 4...8 коричневих нирковидних насінин. До кінця вегетації стебло грубе, здеревніле з бічними пагонами, які розміщені під кутом 35 - 45°. Вегетація триває до жовтня, тому на півночі Лісостепу і Поліссі України насіння часто не досягає. Рослина посухостійка, перспективна в посушливих умовах півдня за відсутності зрошення. Коренева система потужна, розгалужена, проникає у ґрунт до 3 м. На глибині 10...15 см розміщені корневища, з яких щорічно формуються нові пагони.

В перший рік насіння не утворюється і формується незначний врожай трави. В наступний та подальші роки за два укуси можна зібрати 80–90 т/га надземної маси, на півдні України – 120...130 т/га. Біологічний врожай насіння становить 150...200 кг/га. Однак неоднчасне пізнє досягання, переважно у верхній частині пагонів, утруднює його збирання.

**Сильфій** (лат. *Silhium perfoliatum*) багаторічна трав'яниста рослина (рис. 2.7) із сімейства складноцвітих, відрізняється тривалим періодом цвітіння [9].

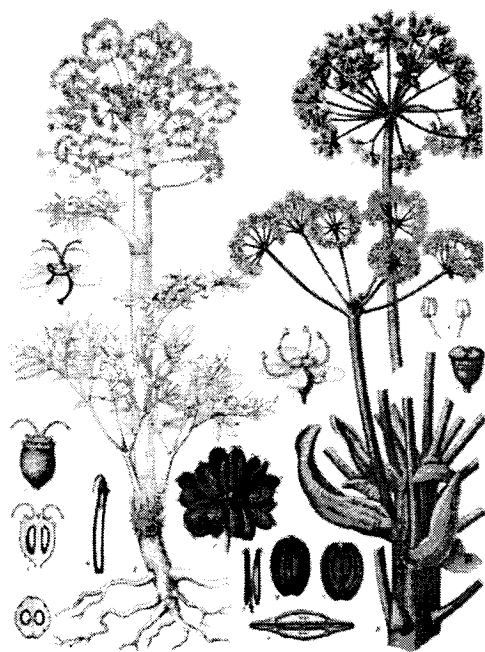


Рис. 2.7 – Сільфій пронизанолистий

В природних умовах росте у вологих місцях центральної частини північно-американських високотравних прерій, до південних кордонів Східної Канади, переважно по берегах річок і озер. В Європу завезена у XVIII ст. як декоративну рослину. Розміщення їх супротивне. У верхній частині стебла листки безчерешкові.

Сільфій має потовщений головний корінь і велику кількість добре розгалужених бічних корінців та розетку листків з 6...12 штук. Весняне відростання рослин розпочинається відразу після танення снігу і проходить повільно до початку стеблуння.

В умовах Лісостепу та Полісся України сільфій росте 2,3...3,0 м заввишки. Врожайність зеленої маси становить 100-120 т/га за два укоси. Стебло пряме, добре олистнене, товсте, чотири- і шестигранне. Кожне стебло складається з 8...12 міжвузлів. Кількість продуктивних стебел у кущі становить від 6 до 12 шт. Листки темно-зеленого кольору жорсткі, зазубрені, довжиною 30 см і шириною 13...15 см.

Вегетаційний період від весняного відростання до досягання насіння становить 150...170 діб. Суцвіття – кошик. Квітки жовті, зібрані в кошик діаметром 3...5 см. Плід – двокрила сім'янка. У перший рік вегетації сільфій утворює сильну кореневу систему. Сільфій приризанолистий зимо- і холодостійкий, витримує морози до мінус 20...25 °С. Сільфій розміщують на запільних добре зволжених ділянках, заплавах землях, у балках і ярах та на низинних місцях. Не можна вирощувати його на заболочених ділянках. Кращими попередниками є озимі зернові, тифон, суріпиця і ріпак озимі, чорний пар. Після збирання попередників поле дискують на глибину 8...10 см. Враховуючи, що сільфій росте на одному місці багато років, ґрунт необхідно удобрювати. Досвід показує, що при внесенні добрив врожай його зростає вдвічі.

**Сорго** (лат. *Sorghum*) - ярова культура (рис. 2.8) із Північно-Східної Африки, відрізняється засухостійкістю, солестійкістю, легко адаптується до різних ґрунтів.

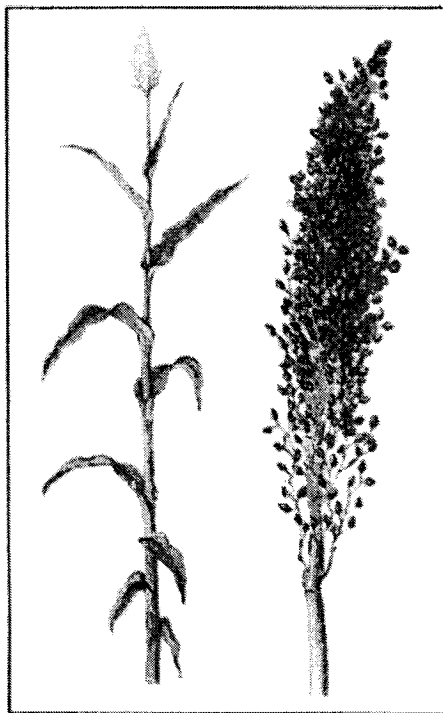


Рис. 2.8 - Сорго цукрове

Вимогою до вирощування є те, що сорго досить світлолюбна рослина короткого дня. Вона важко переносить затінення. До того ж у перший період свого розвитку сорго росте досить повільно і зовсім не переносить забур'яненості.

Веgetаційний період становить 120...130 діб. Сорго - однорічні чи багаторічні високі трави, з сильно гілчастими волотями, колосся одноквіткове, парне з усіх сторін

гілки та потроєні на її кінцівці; колосся двостатеве, колоскова луска при жіночому колосі випукла, при чоловічому - менш широка; квіткова луска містить перетинки. Зерно крупне, яйцеподібне чи майже кулеподібне. Сорго дуже економно та високопродуктивно витрачає вологу на формування одиниці сухої маси (в декілька разів менше, ніж такі традиційні кормові культури, як: кукурудза, люцерна, соя, горох та інші). Сорго має дуже розвинену кореневу систему, яка проникає на глибину до 2...2,5 метрів, та здатність відбивати надмірну сонячну радіацію.

За даними державних сортовипробувальних станцій південних областей України, врожаї сорго перевищували врожаї кукурудзи на зрошених землях на 14...15%. Сорго формує зерно з високими кормовими та харчовими цінностями для всіх видів худоби, птиці, риби (зерно сорго вміщує 70...75% крохмалю, 12...14% білку, 3...5% жиру). В 100 кг зерна міститься 120...130 кормових одиниць, а в 100 кг зеленої маси – 22...25 кормових одиниць. В умовах суходолу зернове сорго значно переважає такі традиційні культури, як ячмінь, кукурудза та горох, як по урожайності, так і по виробництву кормових одиниць на 1 га, а вихід сировини з 1 га посіву сорго на 100...200 кг більший, ніж кукурудзи.

Також зерно сорго з успіхом переробляється на спирт та добавки до бензину. В багатьох країнах Африки, Азії та Америки зерно сорго є традиційно харчовою культурою, з якої виробляють борошно, крупи та інше. Спеціальні гібриди сорго з успіхом вирощують на зелену масу, поживність та урожайність якої не менша за кукурудзяну. За деякими показниками, такими як, наприклад, вміст каротину, зелена маса сорго краща за кукурудзу. Причому з зеленої маси можна виготовляти високоякісне сіно, силос. Здатність сорго відростати до 3-х разів на рік ставить його поза конкуренцією з іншими однорічними зеленими кормовими культурами.

**Щавнат** – нова багаторічна культура, яку було створено в Національному ботанічному саду ім. М.М. Гришка внаслідок гібридизації і багаторічного добору щавлю шпинатного та щавлю тянь-шанського (рис. 2.9). Щавель шпинатний передав гарну облиственість пагонів і незначну кислотність, а щавель



Рис. 2.9 - Щавнат

тянь-шанський —  
ранньостиглість і  
зимостійкість.

Щавнат при  
правильній техноло-  
гії обробки забез-  
печує високі врожаї  
зеленої маси або  
насіння до 8 років  
[9]. За рахунок  
живильних речовин,  
що накопичилися в  
кореневій системі,  
щавнат росте  
навесні раніше за  
інші рослини і  
активно розвиваєть-  
ся, досягаючи до

кінця вегетації (дозрівання насіння) висоти 220...250 см. Коренева система не пошкоджується низькими температурами (до мінус 25...30 °С), навіть коли взимку ґрунт не має сніжного покриву. Щавнат як ультрарання весняна овочева і кормова культура характеризується високою екологічною пластичністю, зимо- і морозостійкістю, продуктивністю, харчовими, кормовими і лікувальними властивостями (як лікарська рослина).

За рахунок поживних речовин, що накопичуються в кореневій системі, щавнат має діаметр стебел біля основи від 10 до 25 мм.

Стебла багатогранно-округлої форми, всередині порожністі, мають злегка виражене антоціанове



забарвлення. Суцвіття досягає довжини 60...120 см. Квітки дрібні, двостатеві, рожеві, запилюються за допомогою вітру впродовж 7...10 днів. Плід – 3-граневий горішок. Корінь стрижньовий, розгалужений, проникає в глибину до 1,5...2,0 м.

#### **Контрольні питання:**

1. Перерахуйте основні функції, які відіграють рослини у навколишньому середовищі.
2. Дайте характеристику світовим запасам лісу.
3. Що пропонується вченими для досягнення оптимальної лісистості в Україні?
4. Дайте характеристику відходів деревини як джерела сировини для різних галузей промисловості.
5. Які основні анатомічні елементи недеревної рослинної сировини?
6. Порівняйте нові рослинні культури з традиційними за продуктивністю маси.

## РОЗДІЛ 3

# ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ

### 3.1 Концепція зеленої економіки

Наш бурхливий час вимагає переосмислення парадигми сучасного економічного розвитку, пріоритетом якої стає соціалізація та екологізація економіки. Відомі економічні школи та життя, що завжди об'єктивно окреслюють сучасну парадигму розвитку, визначають не тільки ретроспективу економічного становлення держави, але й її перспективи в глобалізаційному просторі. Соціалізація та екологізація економіки потребують нової, *зеленої економіки*, яка розглядається як інноваційний базис і магістральний напрям у моделі сталого розвитку України.

Зелена економіка – це економічна система, яка має за мету забезпечити добробут людей і соціальну справедливість, зменшуючи при цьому екологічні ризики і скорочуючи дефіцит природних ресурсів.

Забезпечення умов сталості відноситься до завдань, які розглядаються як регулятивна ідея сучасного етапу світового розвитку. Не дивлячись на це, національна стратегія сталого розвитку все ще не прийнята, а відносно „зеленої” економіки світовою спільнотою не сформовано однозначне розуміння, проте „зелений” вектор зростання вимагає обґрунтованого наукового наповнення.

Тобто, концепція зеленої економіки є логічним, об'єктивно обумовленим баченням вектору подальшого розвитку людства, продовженням ідей інших напрямів економічної науки та філософії сучасного розвитку.

Структура природно-ресурсного потенціалу, як складової соціально-економічного потенціалу країни, обумовлює спроможність країни до економічного росту та визначає місце в міжнародному розподілі праці. Генезис природно-ресурсного потенціалу супроводжувався певними перетвореннями, які знайшли відображення у закономірній зміні як кількісних, так і якісних індикаторів ресурсного забезпечення.

Сучасний стан економічного розвитку держави свідчить про:

- кардинальні зміни в економіці країни та невідповідність ресурсних можливостей української економіки її кризовому стану на протязі всього незалежного періоду існування держави;

- необхідність відтворення природних ресурсів та природних умов на постійній основі.

В своєму розвитку Україна вже пройшла необхідний перший етап становлення незалежної держави, первинного формування демократичних інститутів і ринкової економіки. За прикладом країн Центральної та Східної Європи потрібно ще прийняти і впровадити низку інституційних та структурних реформ, які будуть сприяти вирішенню проблеми збереження власного природно-ресурсного потенціалу та рухатися шляхом „зелених” перетворень.

Вирішальний вплив на розвиток економіки країни справляють наступні компоненти природно-ресурсного потенціалу.

По-перше, *споживання органічного палива*. Так, енергоємність ВВП нашої країни залишається однією з найбільших у світі. За всіма прогнозами, виконаних різними авторитетними організаціями, передбачається,

що принаймні впродовж найближчих 20-30 років споживання вугілля зростатиме з середньорічними темпами 1,4-1,6 %, нафти - 1,7% і природного газу 2,7 - 2,8%. Для заощадження, наприклад, 35 % природного газу, потрібно близько 40-60 мільярдів гривень інвестицій для реформування енергозберігаючих потужностей країни.

По-друге, *лісові ресурси та деревина*. Заготівля деревини в останні 15 років зростає в 1,5 рази, а загибель лісових насаджень - у 2,8 рази. Такий дисбаланс вимагає зміни державної політики у відношенні до запасів рослинної сировини.

По-третє, *стан ґрунтів* погіршується через деградаційні процеси практично у всіх природних зонах України. Вкрай незадовільне використання земель підтверджується динамікою агрохімічних робіт з підвищення родючості земель та заходів з охорони земель.

По-четверте, *забруднення природного середовища* вимагає посилення заходів охорони навколишнього середовища. Впровадження більш чистих технологій, які відкривають нові можливості зростання у зелених напрямках, компенсують втрату робочих місць у виробництвах, що забруднюють довкілля.

До секторів зеленої економіки, які використовують природні ресурси та впливають на їх стан, відносяться наступні: лісове і сільське господарства, рибальство, будівництво, транспорт, енергопостачання, управління водними ресурсами та управління відходами, туризм.

Збереження традиційних орієнтирів економічного зростання націлює на виконання соціально-економічних перетворень та визначення альтернативних шляхів подальшого розвитку експортоорієнтованої економіки,

високотехнологічної ефективної економіки, ресурсозбереження як основи сучасного виробництва.

Концепція «зеленої» економіки повинна враховувати існуючу глобальну проблему збільшення обсягів продовольства у зв'язку з ростом чисельності населення планети. Цю проблему потрібно вирішувати не за рахунок освоєння нових регіонів землі (розорювання степів, вирубування лісів, забудова великими населеними пунктами лісових ділянок, осушення водойм і заболочених земель) і збільшення поголів'я свійських тварин (що призводить до зростання споживання вирощеної сільськогосподарської продукції та забруднення навколишнього середовища - води, повітря, землі), а за рахунок принципово нового підходу до глибокої переробки вирощеної сільськогосподарської сировини в умовах потепління і досягнутого прогресу у зупинці росту чисельності населення планети. Безплановість ведення сільського господарства призводить до порушення рівноваги рослинного і тваринного світу, коли в гонитві за максимально можливими прибутками, в сільських господарствах вирощують все більшу кількість свійських тварин (корів, овець, свиней, птахів), яким стрімко потрібні все більші території землі (луки, степи, вирубуються під пасовища тропічні ліси) і які забруднюють все більшу кількість водойм і споживають все більшу кількість прісної води, від нестачі якої вже зараз страждає значна частина людства. Крім того, за даними ООН, вже зараз за рік до 45 % зерна від усього вирощеного врожаю на планеті, використовується на корм тваринам. Тому неважно передбачити, наскільки значні катастрофічні наслідки очікують людство в недалекому майбутньому. Наприклад, в Англії за останні 25 років у

зв'язку з освоєнням фермерами земель, кількість диких птахів скоротилася вдвічі.

Тому в рамках концепції зеленої економіки невідкладними завданнями на найближчі часи є:

а) використання технологій глибокої переробки сільськогосподарської сировини з повним безвідходним виробництвом, що дозволяє максимально зберегти в рослинному продукті цілющі унікальні властивості живої природи, такий необхідний живому організму біоенергетичний потенціал і мікроелементний вітамінний склад;

б) переведення промислового виробництва виключно на споживання лише електроенергії, одержуваної від застосування нових розробок у галузі використання альтернативної енергії води, повітря, сонця і світла (вітрянні установки і сонячні електробатареї, акумуляторні батареї нових типів, таких, як літєві та інші).

в) впровадження нових видів обладнання в мобільному варіанті, що дозволяє максимально повно в найкоротші терміни переробити вирощений сільськогосподарський урожай без додаткового використання газу і нафтопродуктів.

Нові технології і обладнання дозволяють максимально повно переробляти вирощену сільськогосподарську сировину і випускати продукцію харчової, фармацевтичної, косметичної та інших галузей національного господарства, яка користується підвищеним попитом, з низькими енерговитратами, зі збереженням екологічної чистоти навколишнього середовища (повітря, вода, земля) і дуже високою якістю.

Нові технології збільшують обсяг готової продукції з вирощуваної сільськогосподарської сировини на 1/3 за

рахунок повної переробки біологічно активної частини рослин, яка до теперішнього часу є відходами через відсутність обладнання, яке дозволяло б їх переробляти. Глибокій переробці піддаються не тільки такі відходи, як бадилля коренеплодів (картоплі, буряка, моркви тощо), але і стебла соняшнику, кукурудзи, інших рослин.

Екологічно чиста глибока переробка дозволяє випускати продукцію у вигляді сушеної соломки, кубиків, порошоків, гранул, таблеток, капсул, соків, чаїв, добавок і застосовувати для дитячого, громадського і спеціального харчування, у фармацевтичній косметичці, а також для виробництва комбікормів, добрив, пакувальних і лікувальних матеріалів.

Крім того, застосування нового обладнання і технологій дозволять знизити собівартість продукції, яка випускається, в кілька разів за рахунок:

- скорочення енерговитрат за рахунок відмови від пари, газу, нафтопродуктів і використання тільки електроенергії у невеликій кількості;
- зменшення часу технологічного процесу і підвищення продуктивності за рахунок виконання декількох технологічних функцій одночасно, таких, як розпорошення і стерилізація, в одному агрегаті;
- використання холодної технології замість високотемпературної, що дозволить зберігати енергоресурси і підвищувати безпеку праці.

Комплексне використання нових технологій і обладнання дозволить за тих же фінансових витрат без збільшення кількості сировини, що переробляється, значно розширити асортимент нових видів продукції і підвищити дохід в декілька разів, зменшити забруднення довкілля, допоможе додатково значною мірою вирішити

проблему нестачі продовольства в світі. Для цього пропонується, наприклад, комплексна переробка відходів консервної промисловості (винограду, томатів, яблук, слив, тощо) з одержанням крім томатної пасти, фруктових і овочевих пюре, соків, порошків, ще додатково біологічно активних добавок, компонентів для лікарських препаратів, косметичних і парфумерних товарів, добрив, комбікормів для тварин, тощо.

### **3.2 Приклади зелених технологій переробки рослинної сировини**

З метою зменшення навантаження на довкілля останнім часом науковці і компанії пропонують екологічно більш чисті технології виробництва, зокрема целюлозовмісних матеріалів. Так, наприклад, фірма *Go Green Compost Us* пропонує виготовляти із цукрової тростини харчові лотки за технологією, яка передбачає наступний кругообіг компонентів (рис. 3.1).

У порівнянні з іншими видами сільськогосподарських культур, цукрова тростина дуже стійка до хвороб і зневоднення. Цукрову тростину збирають через 18 місяців після того, як вона була посіяна, але коріння рослини залишається в землі. Цукрова тростина може рости понад 10 років з одного і того ж кореня. Тростина постачається на цукрові заводи, де з неї віджимають солодкий розчин, з якого потім відбувається кристалізація цукру. Залишок тростини у вигляді волокнистої маси, яка називається багасса, є основним матеріалом, з якого підприємство виготовляє волокнисті плити і харчові лотки для виготовлення тарілок, мисок і коробок для гамбургерів.



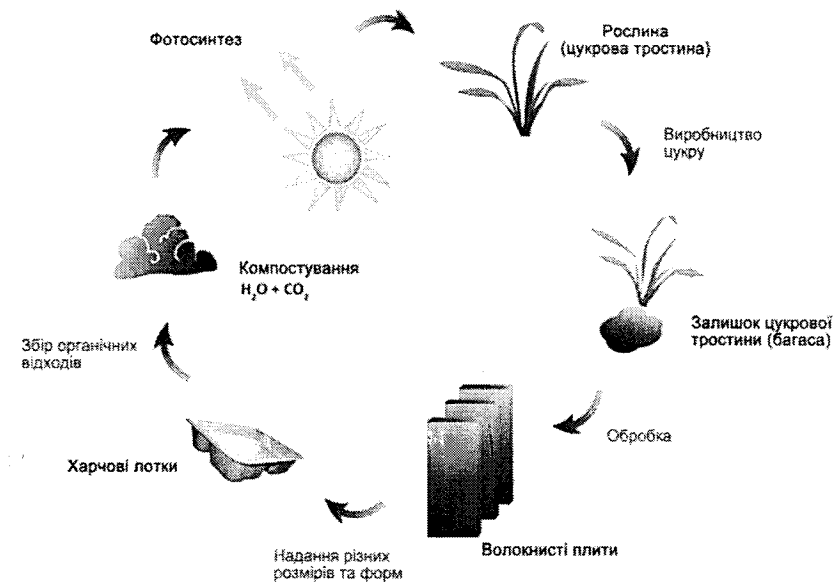


Рис. 3.1 – Екологічно чиста технологія виробництва харчових лотків

Відпрацьовані харчові лотки збираються, компостуються і легко під дією води та бактерій перетворюються на гумус без шкоди для довкілля. Багасса є не лише екологічно чистою сировиною, яка легко перегниває під дією мікроорганізмів, вона є альтернативною деревині сировиною для виробництва ВНФ, її переробка потребує значно менше витрат води та електроенергії, ніж для виготовлення ВНФ із деревини традиційними способами.

Пакуванням харчових лотків із цукрової тростини в модифікованому газовому середовищі, для збільшення терміну придатності запакованого продукту, вдається досягти терміну придатності 21 день, а лотки піддаються розкладанню під дією мікроорганізмів протягом 90 днів відповідно до стандарту EN13432 (рис. 3.2)

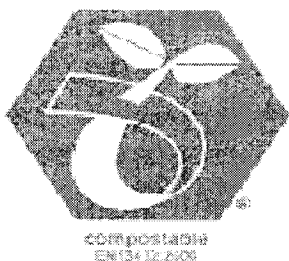


Рис. 3.2 – Маркування харчових лотків відповідно до стандарту EN13432

До переваг використання пакувальних виробів із цукрової тростини відносяться:

- Можливість безпосередньо змінювати форму упаковки, не змінюючи пакувального обладнання. Замовнику не потрібно змінювати пакувальні лінії та конвеєрні системи.
- Упаковка є непроникною для газу та рідини, залежно від того, що в ній знаходиться.
- Робочий інтервал температур становить від  $-20$  до  $170^{\circ}\text{C}$  у випадку пакування у модифікованому газовому середовищі, а за його відсутності – від  $-20$  до  $220^{\circ}\text{C}$ , що є значно ширшим діапазоном температур, ніж для існуючих пластиків.
- Вироби виготовлені із відновлювальної сировини, яка повністю перегниває і не впливає на харчовий ланцюг; кінцевими продуктами її розкладу є вуглекислий газ, вода та біомаса.
- Вироби є нешкідливими, що позитивно впливає на захист навколишнього середовища.

До переваг технології відноситься відсутність необхідності придбання нових форм для пакувальної машини. Вартість таких форм є значно нижчою, ніж вартість пластикових виробів, а також немає жодних перешкод для виготовлення форм на замовлення чи копіюванням вже існуючих форм.

Поza комерційного використання деревини або спалювання біомаси, лігноцелюлозні матеріали мають бути перероблені в одну із складових частин (наприклад, целюлоза для паперової промисловості) або перероблені так, щоб була можливість перетворення однієї частини в похідний продукт, такий як етанол. Технології переробки рослинної сировини на паливні брикети, пелети, біогаз, біоетанол розглядаються у розділі 5.

Компанія *Green Cleaning Products* також пропонує технології переробки соломи зернових культур, очерету, бамбуку або багаси на екологічні побутові товари. Так, наприклад, переробка багаси, як побічного продукту переробки цукрової тростини, скорочує потребу у деревній целюлозі, а це означає зменшення вирубки лісів. Цукрова тростина вирощується і широко використовується в усьому світі. Стебла дозрілої тростини збирають і направляють на цукрові заводи, де з них отримують цукор, а волокнистий залишок стебел подрібнюють для виділення соку. Після цього ВНФ може використовуватися як біопаливо або як сировина для виготовлення паперу (рис. 3.3).

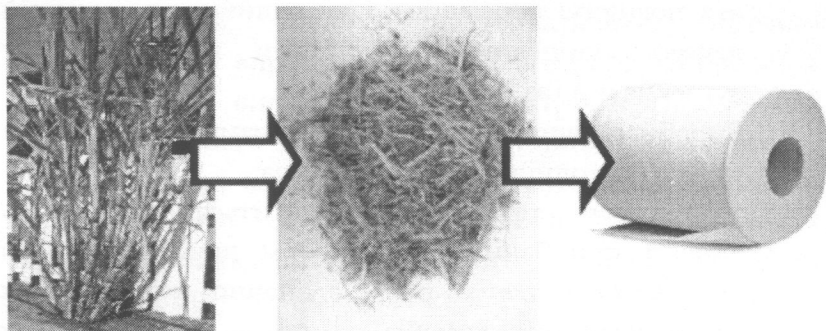


Рис. 3.3 – Переробка цукрової тростини у папір

Багасса з високим вмістом вологи, близько 40 - 50 %, не може використовуватися як паливо, але придатна для виробництва паперу, оскільки вона полегшує видалення коротких волокон, які негативно впливають на процес виготовлення паперу та видалення залишкового цукру.

Виробництво із багасси таких виробів, як туалетний папір, санітарно-гігієнічний папір, рушники та в інші екологічні побутові вироби запобігає нанесенню шкоди довкіллю через забруднення повітря вуглекислим газом, який утворюється під час традиційного методу утилізації багасси - її спалювання.

Процеси переробки рослинної сировини можна умовно розподілити на **фізичні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні** способи обробки.

Фізична, хімічна і біохімічна обробки або їх комбінації можуть бути попередньою обробкою рослинної сировини з метою перетворення або зменшення вмісту геміцелюлоз та/чи лігніну, а також збільшення площі поверхні волокон рослинного матеріалу (рис. 3.4).

Ефективність кожної технології попередньої обробки рослинної сировини різниться залежно від сировини. Успішна технологія попередньої обробки має:

1. Максимізувати потенціал подальшої конверсії у ферментовані цукри;
2. Мінімізувати втрати цукру;
3. Максимізувати потенціал виробництва побічних продуктів;
4. Мінімізувати утворення інгібіторів подальшої переробки;
5. Мінімізувати витрати на енергію та хімікати.

## Дія попередньої обробки

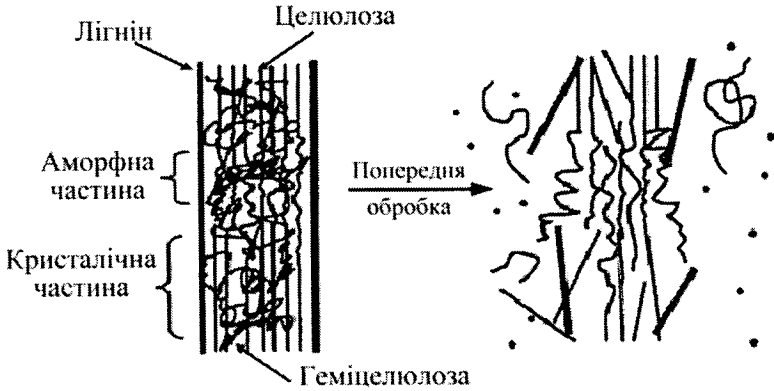


Рис. 3.4 – Дія попередньої обробки на рослинну сировину

### 3.3 Фізичні методи обробки рослинної сировини

Фізичні методи обробки рослинної сировини мають на меті зменшення розміру частинок біомаси, а отже збільшення площі її поверхні. Збільшена площа поверхні покращує проникнення розчинників та ензимів в біомасу, покращуючи подальшу обробку, зокрема її гідроліз. Фізична обробка поділяється на дефібрування; розмелювання; обробку за високих температури і тиску; заморожування і розморожування; ультразвукове опромінювання. Фізична обробка зазвичай комбінується з іншими етапами попередньої обробки рослинної сировини, зокрема перед проведенням хімічних способів одержання целюлози.

З відомими технологіями дефібрування деревини та розмелювання волокнистих напівфабрикатів, а також

обробки рослинної сировини за високих температурах і тиску можна ознайомитися в навчальних посібниках [3, 4].

До фізичних методів обробки лігноцелюлозного матеріалу відноситься *парова або вибухова обробка*, коли рослинна сировина оброблюється паром під високим тиском із раптовим зниженням тиску. Швидке зниження тиску призводить до масивного випускання тиску із біомаси, руйнуючи стінки клітин.

У *вибуховому способі* одержання волокнистих напівфабрикатів відбувається автогідроліз рослинної сировини. Парова обробка має ефекти хімічного і фізичного руйнування. Видалення ацетильних груп з геміцелюлози під час процесу може призвести до утворення оцтової або мурашиної кислот, що каталізує процес руйнування геміцелюлоз. Парова обробка може призвести до перегрупування біомаси. Лігнін частково видаляється і переміщується на поверхню волокон, що збільшує площу поверхні волокнистих напівфабрикатів.

Парова обробка може бути модифікованою, використовуючи сульфатну кислоту або діоксид сірки з концентрацією 0,3 - 3 %. Газ  $\text{SO}_2$  може швидко просочити біомасу та зменшити проблему корозії від сульфатної кислоти.

Парова обробка використовується для виробництва ДВП і для комерційної попередньої обробки біомаси для виробництва етанолу. Парова обробка більш ефективна для листяних порід, ніж для хвойних, оскільки для хвойних необхідне застосування кислотного каталізу. Перевага вибухового способу полягає в тому, що не треба застосовувати хімікати, що зменшує вплив на навколишнє середовище та зменшує витрати. Однак, розбавлена сульфатна кислота може збільшити вихід пентозних

цукрів до 70 % (бо кислоти розчиняють геміцелюлози), дозволяє зменшити час і температури, необхідні для процесу, зменшує утворення інгібіторів та покращує руйнування ензимами. Тому вибуховий спосіб є економічно ефективним варіантом попередньої обробки рослинної сировини.

До недоліків способу необхідно віднести неповне руйнування лігнін-целюлозної матриці та часткову деградацію пентозанів з утворенням таких побічних продуктів, як фурфурол і феноли, які є токсичними для мікроорганізмів. Видалення цих продуктів деградації шляхом промивання може призвести до втрат цукрів в подальших стадіях.

Процес вибухового автогідролізу включає короткочасну обробку деревної тріски або тирси насиченою водяною парою за температури 180 - 250 °C без введення каталізаторів. Оскільки полісахариди геміцелюлоз деревини частково ацетильовані, то за підвищених температурах протікають реакції деацетилювання з утворенням оцтової кислоти та в процесі розпаду цукрів генерується мурашина кислота. У цих умовах відбувається гідроліз і деполімеризація лігновуглеводного комплексу деревної біомаси, причому із збільшенням кількості кислот, що утворюються в ході процесу, прискорюється загальний гідроліз вуглеводів. Після витримки в реакторі протягом певного часу і хімічних перетворень відбувається різке скидання тиску - "вибух" обробленого матеріалу в приймач. Під дією створеного градієнта тиску в оброблюваному матеріалі волога миттєво скипає і створює розривне зусилля, що призводить до подрібнення частинок деревини на волокна.

Процес вибухового подрібнення деревини був запропонований М.С.Блекманом у 1887 р. для розщеплення волокнистих матеріалів. Потім цілий ряд дослідників застосовували скидання тиску з різною метою: А.П. Андерсон - для отримання "вибухових" зерен кукурудзи, пшениці, рису, різних круп та відділення лущиння від зерен кукурудзи; Д.Н. Банкрофт - для розщеплення слюди; У. Мессон - для розщеплення дерев'яних стружок; Б. Дмитрієв, Д. Тімрот, З. Геллер, О. Ковальов - для подрібнення палива і лісоматеріалів. Однак процес подрібнення деревини скиданням тиску вивчався, в основному, експериментально, а в прикладному напрямі отримані результати використовувалися переважно за кордоном.

Основоположником "вибухового" отримання волокнистої маси вважається У. Мейсон (США), який вперше в 30-х роках 19-го сторіччя здійснив так званий процес Месоніт, в якому використовувався метод скидання тиску, що приводить до розволокнення трісок. З парового котла пара під тиском 28-32 атм надходила у посудину з трісками. У посудині відбувалося просочування трісок паром. Відкриттям невеликого вентиля відбувалося скидання тиску, при якому тріски перетворювалися на безформну волокнисту масу. Досліди, проведені У. Месоном, показали, що тривалість перебування трісок під тиском пари при збільшенні тиску могла бути скорочена.

Відомі установки періодичної і безперервної дії. У випадку реалізації періодичного процесу технологічна схема полягає у наступному: генератор пари - реактор - циклон з пристроєм отримання конденсату (летючих продуктів). Технологічні схеми вирішують задачу після



процесу автогідролізу, з подальшим виділенням хімічних продуктів. Ефективність комплексної переробки деревини на цих установках вельми низька, оскільки основна частка цінного оброблюваного матеріалу (60 - 65 %) міститься в целюлозі. Тому комплексна переробка саме лігноцелюлозного залишку (деревино-волокнистої маси) дозволить багато в чому підвищити ефективність подібних установок. Схема установки для отримання технічної целюлози і рідких продуктів гідролізу з відходів деревини наведена на рис. 3.5.

Установка працює наступних чином. Завантажувальний пристрій 1 заповнюється суспензією води і трісок, яка перемішується мішалкою 4, що працює від електродвигуна 2 через редуктор 3. Використання оброблюваного матеріалу у вигляді суспензії з водою дозволяє провести швидко завантаження реактора 6 через малий прохідний діаметр завантажувального клапана 5. Пара, що надходить з чергової стадії паро-вибухового автогідролізу з циклону 13 по паропроводу 14, барботує в суспензію і миттєво конденсується, нагріваючи тріски. Рівномірний прогрів і просочення трісок в завантажувальному пристрої відпрацьованою парою досягається роботою мішалки, що дозволяє попередньо підготувати сировину до високотемпературного автогідролізу, а також скоротити тривалість обробки матеріалу. Шляхом відкриття завантажувального клапана 5 при закритому клапані 10 тріски потрапляють в циліндричну ємність 7 з перфорованою бічною поверхнею, яка встановлена у внутрішній порожнині реактору. Перфорована бокова поверхня забезпечує рівномірний прогрів трісок парою під час здійснення високотемпературної обробки.

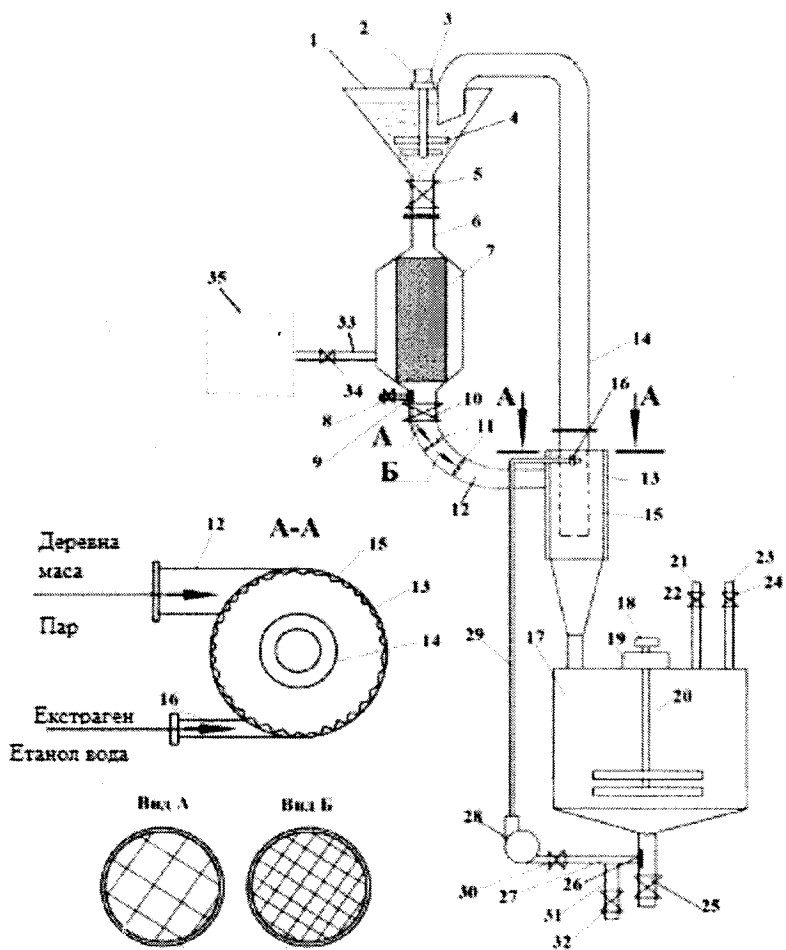


Рис. 3.5 - Установка для комплексної переробки деревини вибуховим методом [10]

Вода від суспензії видаляється через штуцер 8 для зливу води, встановлений в нижній частини реактора. Для запобігання попадання трісок в штуцер для зливу води, перед ним встановлена фільтруюча насадка 9. Після зливу води з реактора закриваються клапани 5 і 8, і шляхом

відкриття вентиля 34 перегріта пара з температурою 220 °С і тиском 22 атм з парогенератора 35 по паропроводу 33 подається в реактор, в результаті чого відбувається теплова обробка деревного матеріалу протягом 3 - 5 хвилин. Час витримки в реакторі залежить від середнього геометричного розміру частинки деревини. Після закінчення витримки деревної сировини в реакторі закривається вентиль 34, і різко відкривається скидний клапан 10. Утворений при скиданні тиску градієнт тиску викликає подрібнення автогідролізованого матеріалу в процесі його руху по розвантажувальному трубопроводу 12 у циклон 13. Різке відкриття скидного клапана дозволяє досягти максимального градієнта тиску, що позитивно позначається на ступені подрібнення автогідролізованої деревини. Вивантажену деревну масу додатково подрібнюють, пускаючи її через дві стаціонарні послідовно встановлені після скидного клапана насадки 11 змінного прохідного перерізу, що її подрібнюють. Установка подібних елементів у розвантажувальному трубопроводі на шляху виходу деревної маси дозволяє використовувати динамічну енергію «пострілу», що призводить до скорочення енерговитрат на додаткове механічне подрібнення одержуваного волокна. Конструкція насадок, що подрібнюють, ілюструється на рис. 3.5, де вид А - перша стаціонарно встановлена насадка, вид Б - друга, обидві з яких виконані у вигляді ножів, встановлених усередині кільця перпендикулярно один одному. Площа прохідного перерізу осередку другої насадки вдвічі менша площі прохідного перерізу комірки першої насадки, що обумовлюється збільшенням ступеня подрібнення деревних часток, що проходять через першу насадку.

Перед відкриттям скидного клапана 10 у циклон 13 подається екстрагент етанол-вода з концентрацією 9:1 і температурою 90 °С, що надходить з приймального резервуара 17 по трубопроводу 29 при відкритому вентилі 30. Екстрагент подається в циклон через додатковий тангенціально розташований вище рівня входу циклону штуцер 16 для подачі екстрагента, що працює в режимі протитечії. Зливний штуцер 27 приймального резервуара через відцентровий насос 28 з штуцером 16 циклону для подачі екстрагента. У приймальний резервуар екстрагент попередньо заливається через штуцер 21 для подачі екстрагенту етанол-вода шляхом відкриття вентиля 22. Кількість екстрагента береться з розрахунку 0,66 л на 100 г оброблюваного матеріалу. Після відкриття скидного клапана деревна маса з паром тангенціально «вибухає» у циклон 13, в якому за рахунок екстрагента етанол-вода з встановленими режимними параметрами одночасно відбувається конденсація водяної пари і часткова екстракція розчинів цукрів з рідких продуктів деревної біомаси, утворених в результаті автогідролізу. Волокнисті частинки деревної маси піддаються тертю по абразивній сорочці 15, розташованій на внутрішній бічній поверхні циклону, що підвищує ступінь подрібнення волокна. Видалення твердих частинок деревної маси з циклону в приймальний резервуар здійснюється за рахунок примусової циркуляції екстрагента. Тангенціальна подача екстрагента в режимі протитоку в циклон вище рівня входу деревної маси і пара дозволяє максимально сконденсувати пару та інтенсифікувати екстракцію розчинів цукрів з рідких продуктів деревної біомаси, утворених в результаті автогідролізу. Організація входу

екстрагента і входу деревної маси з парою ілюструються кресленням перетину А-А (рис. 3.5).

Сконденсована пара йде паропроводом 14 в завантажувальний пристрій для попереднього прогріву чергової партії необробленого деревного матеріалу, де остаточно конденсується. Автогідролізована деревна маса повністю екстрагується в приймальному резервуарі 17 екстрагентом етанол-вода. Інтенсивність екстракції забезпечується мішалкою 20, яка працює від електродвигуна 18 через редуктор 19. Для запобігання потрапляння деревної маси в циркулюючий екстрагент, на виході з приймального резервуара перед зливним штуцером 27 встановлена фільтруюча насадка 26.

Після першої ступені екстракції закривається вентиль 30, і відпрацьований розчин з приймального резервуара відводиться через штуцер 31 зливу відпрацьованого екстрагента шляхом відкриття вентилля 32. Деревна маса сепарується від відпрацьованого екстрагента фільтруючою насадкою 26. Вентиль 32 закривається, і в приймальний резервуар подається екстрагент - розчин гідроксиду натрію концентрацією 2 %, температурою 25 °С через штуцер 23. Для подачі екстрагента розчину гідроксиду натрію відкривається вентиль 24. Кількість екстрагенту береться така ж, що і для екстракції розчинів цукрів екстрагентом етанол-вода. У результаті екстракції відбувається звільнення лігновуглеводного комплексу деревини від лігніну, як від небажаної домішки. За закінчення часу екстракції припиняється робота мішалки, і маса з відпрацьованим розчином відводиться з приймального резервуара через клапан вивантаження 25 на промивання і сушіння.

Час циклу двоетапної екстракції збігається із сумарним часом на прогрів, завантаження та обробку трісок у реакторі. Таким чином, під час першого ступеня екстракції відбувається прогрівання і просочення матеріалу в завантажувальну пристрої, а під час другого ступеня екстракції відбувається завантаження матеріалу в реактор, злив води, витримка і обробка матеріалу в реакторі. Така організація роботи установки та її особлива конструкція дозволяють досягти напівбезперервного процесу, а, отже, високої продуктивності установки.

Таким чином, пропонується установка для отримання технічної целюлози вибуховим методом завдяки оснащенню комплексом раціонально організованих технологічних елементів, дозволяє попередньо підготувати сировину до високотемпературного автогідролізу, скоротити тривалість обробки матеріалу, збільшити ступінь подрібнення автогідролізованої деревини, провести максимальну рекуперацію тепла водяної пари, провести двоетапну очистку автогідролізованої деревини від розчинів цукрів і лігніну, як небажаних домішок, досягнути високої продуктивності за рахунок організації напівбезперервного процесу. Вищевказані переваги забезпечують зниження енерговитрат процесу отримання технічної целюлози паро-вибуховим методом, а також підвищення якості виготовленого продукту.

### **3.4 Хімічні технології одержання целюлози**

Хімічна обробка рослинної сировини проводиться з метою розчинення компонентів біомаси (екстрактивних речовин, лігніну, геміцелюлоз) під дією різних хімічних речовин та переведення їх у розчин. Обробка лігноцелюлозних матеріалів історично сфокусована на

відділенні одного компоненту деревини, зокрема целюлози для використання її у виробництві паперу і картону або наступної хімічної переробки. Фокусування на відділенні одного компоненту, дало початок процесам, які зменшують вартість процесу. Наприклад, в сульфатному способі одержання целюлози отримується якісне целюлозне волокно, але геміцелюлози та лігнін спалюються для виробництва енергії, яку споживає сульфатцелюлозний завод.

Найбільш розповсюджені у світовій практиці целюлозно-паперової промисловості сульфатний і сульфітний способи виробництва целюлози залишаються основними забруднювачами довкілля за рахунок шкідливих викидів сполук сірки в атмосферу та лігносульфонатів у водоймища [11].

Хімічні методи можуть бути використані як засоби фракціонування біомаси (використовуючи в процесах варіння) або як засоби попередньої обробки (у процесах ферментації цукру). Хімічні процеси відрізняються лише глибиною делігніфікації: процес варіння потребує більшого ступеня делігніфікації, ніж попередня обробка.

До екологічно більш чистих технологій одержання целюлози відносяться *органосольвентні способи* варіння целюлози.

Перші наукові дослідження по виділенню целюлози органічними розчинниками були проведені ще в 30-х роках минулого століття. Варіння з органічними розчинниками або органосольвентні варіння можуть здійснюватися без додаткових хімічних реагентів.

Більшість варінь з використанням органічних розчинників проводиться у середовищі з утворенням бінарних водно-органічних сумішей. Розчинники, що

використовуються для делігніфікації, відносяться до різних класів органічних сполук (одноатомні та багатоатомні спирти, феноли, карбонові кислоти, прості і складні ефіри, кетони, аміни, сульфоксиди) і суттєво відрізняються за своїми властивостями і характером взаємодії з компонентами рослинної сировини. Більш детально про характеристики органічних розчинників, які використовуються в органосольвентних варіннях, наведено у [12]. Розробка нових органосольвентних методів проводиться з метою створення більш екологічно безпечних процесів, які можуть бути використані в масштабі не меншому, ніж сульфатні і сульфатні способи одержання целюлози.

Органосольвентні способи варіння демонструють переваги над іншими технологіями завдяки:

- органічні розчинники легко відновлюються дистиляцією;
- можливості відділення окремо целюлози, лігніну, геміцелюлоз.

Але органосольвентні способи мають і певні недоліки:

- отримана целюлоза має бути промита від органічних розчинників водою, щоб запобігти осадженню лігніну на волокна;
- органічні розчинники мають більшу вартість, а тому мають бути регенеровані, для чого потрібні додаткові витрати енергії;
- використання органічних розчинників пов'язане із небезпекою пожежі та вибуху, оскільки вони леткі, а отже необхідні додаткові інженерні витрати.

Основними продуктами, що отримуються після органосольвентної обробки, є:



1. Целюлозні волокна із різним вмістом лігніну та геміцелюлоз в залежності від способу і умов обробки
2. Твердий лігнін, який може містити ліпофільні екстракти із сировини.
3. Водяна фракція, що містить геміцелюлозні цукри, переважно ксилолу.

Класифікацію органосольвентних способів варіння наведено на рис. 3.6, а основні характеристики органічних розчинників – у табл. 3.1, а показники органосольвентних целюлоз – у табл. 3.2. Органосольвентна обробка дозволяє проводити гідроліз геміцелюлозної фракції та видаляти лігнін. Частіше у цих процесах використовують етанол (метанол) або інші спирти, які киплять за високих температур, що дозволяє проводити варіння за атмосферного тиску. Серед органосольвентних методів з використанням спиртів найбільш розробленими методами є способи **Organocell** та **Alcell**.

Метод **Organocell** використовує спирти (зазвичай, етанол) та воду за температури варіння 150-200 °С, тривалістю 30-60 хв. за підвищеного тиску, використовуючи як каталізатор кислоту або, рідше, гідроксид натрію.

Метод **Alcell** (рис. 3.7) використовує як варильний розчин суміш етанолу і води у співвідношенні 1:1 по об'єму. Варіння проводять за температури близько 195 °С впродовж зазвичай 1 години. Під час варіння з ацетильних груп біомаси утворюється оцтова кислота, яка підтримує рН на рівні 4. В щолоці міститься низькомолекулярний лігнін, геміцелюлозні цукри, фурфурол та оцтова кислота. Лігнін осаджується з щолоку та висушується для продажу. Щолок дистильується для

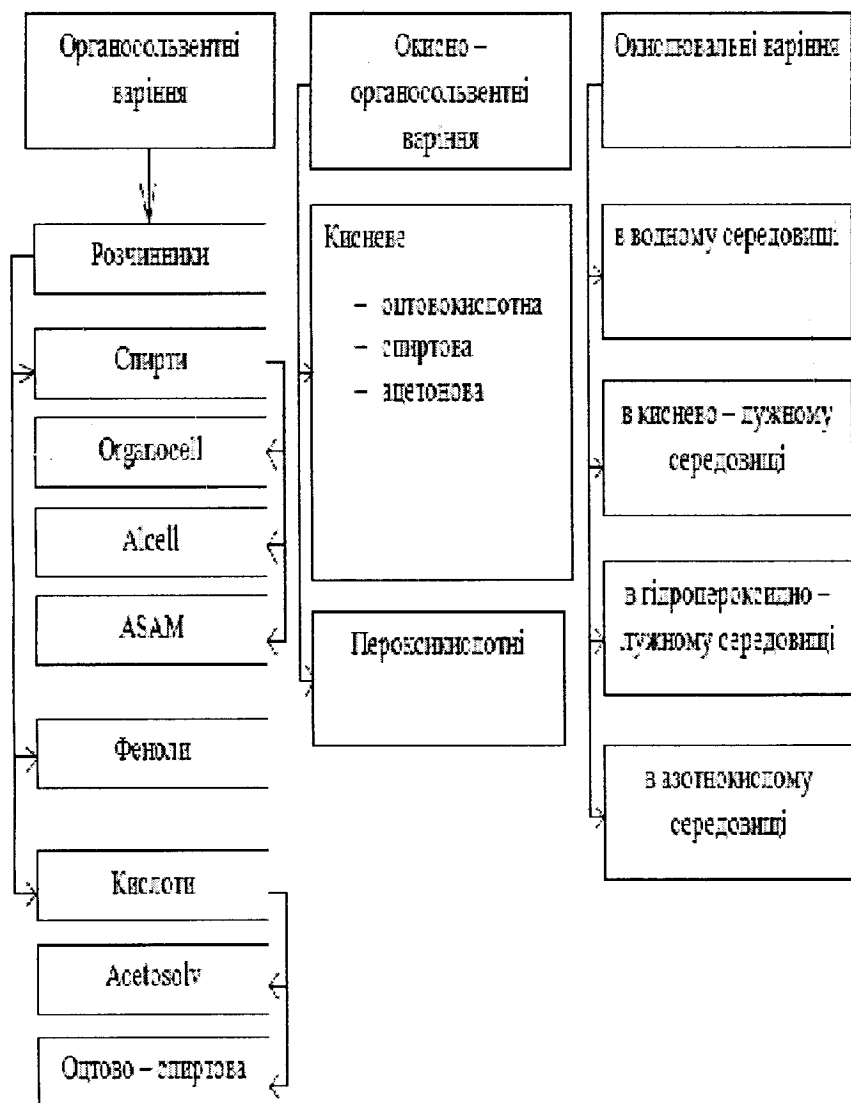


Рис. 3.6 - Класифікація методів органосольвентного варіння

Таблиця 3.1 - Основні характеристики органічних розчинників

Розчинник	T кипіння, °C	Щільність, кг/м <sup>3</sup> при 20 °C	Діелектрична проникність при 25 °C	Дипольний момент, ×10 <sup>30</sup> , Кл·м	В'язкість*, мПа·с	ГДК в робочій зоні, мг/м <sup>3</sup>
Вода	100	998	78,3	6,17	1,00	-
Метанол	64,5	791	32,6	5,7	0,58	5
Етанол	78,4	789	25,7 (20 °C)	5,8	1,17	1000
Пропаном	97,4	804	20,7	5,5	2,26	10
Бутанол	117,4	810	17,9	5,8	2,59 (25°C)	10
Етиленгліколь	197,6	1109	38,7 (20 °C)	7,3 (30 °C)	19,8	5
Метилцелозольв	124,6	965	16,0	2,2	1,7	5
Етилцелозольв	135,6	931	29,6	-	2,1	10
1,4 - Діоксан	101,3	1034	2,2	1,6	1,31	10
Фенол	181,8	1058 (41 °C)	11,6 (40 °C)	4,7	4,60 (40°C)	0,003
Мурашина кислота	100,7	1220	56,1	4,7	1,78 (25°C)	1
Оцтова кислота	117,8	1049	6,2	5,6	1,18	5
Метилацетат	57,0	933	7,3 (20 °C)	6,0	0,36	100
Етилацетат	77,1	900	6,1	6,0	0,46	200
Ацетон	56,1	792	20,7	2,9	0,36 (10°C)	200
Метилетилкетон	79,6	805	18,5 (20 °C)	2,5	0,43	200
Диметилсульфоксид	189,0	1096	48,9	13,0	2,47	20
Диметилформаид	153,0	945	36,7	12,7	0,80	10
Диметилацетаид	165,5	937	37,8	16,4	0,92	10
Піридин	115,4	982	13,2	7,3	0,89 (25°C)	0,005

Таблиця 3. 2 –Порівняльна характеристика органосольвентних методів варіння волокнистих напівфабрикатів із рослинної сировини

Органічний розчинник	Об'ємна частка розчинника, %	Додаткові реагенти і каталізатори, % від а.с.с.	Сировина*	Температура варіння, °С	Тривалість варіння, хв.	Вихід, % від маси а.с.с.	Жорсткість, од. Каппа	Вміст залишкового лігніну, %	Розривна довжина, км	Опір Продавлюванню, кПа м <sup>2</sup> /г
Етанол (метанол)	50	-	Х Л	195 182...185	60...66 30...45	54...56 53...56	-	2,0...7,0	10,5...10,8 7,0...7,1	92...102 39...60
Метанол (етанол)	80	CaCl <sub>2</sub>	Х Л	200...220 190...220	20...50 15...50	52...76 54...67	25...83 8...84	- -	10,8...15,5 9,3...11,3	73...91 60..91
Етанол	50	SO <sub>2</sub>	Х Л	125...130 125...130	75...135 30...110	48...53 47...56	29...41 27...34	- -	7,4...9,3 6,0...7,0	- -
Етанол	35 35	SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	Л С	165 130...150	150 30...150	70,6 69...88	22,6 -	- 2,9...9,1	8,4 7,0...10,1	381...616
Етанол	35	NaOH, AQ*	С	110...130	120...210	54...64	-	6,0...9,6	7,9...10,6	312...562
Ізо-пропанол	50	MgHSO <sub>3</sub>	Х Л	165 165	150 80...120	51...52 53...60	35...51 23...50	- -	7,2...7,6 8,0...8,8	- -
Тетрагідрофуриловий спирт	80...90	HCl	Х Л	100...115 100...115	240...360 240...360	43...54 40...58	10...60 8...60	- -	- -	- -
Етилен-гліколь	100	HCl	Х Л	165 165	15 5...10	44...48 52...57	- -	5,0...7,0 4,0...6,0	7,6...8,1 8,0...8,2	- -
Пропанол	50	PhOH	Х Л	190 180	120 60	46...51 51	- -	5,9...7,0 3,9...5,6	- -	- -
Етанол, метанол, пропанол, бутанол	24	NaOH, AQ*	Х	170	120	51...53	-	6,9...8,2	-	-

Продовження табл. 3.2										
Органічний розчинник	Об'ємна частка розчинника, %	Додаткові реагенти і каталізатори, % від а.с.с.	Сировина*	Температура варіння, °С	Тривалість варіння, хв.	Вихід, % від маси а.с.с.	Жорсткість, од. Каппа	Вміст залишкового лігніну, %	Розривна довжина, км	Опір продавлюванню, кПа м <sup>2</sup> /г
Метанол	40	NaOH, AQ	X	160	210	50...53	28...39	-	9,4-10,0	6,6...6,9
Етанол	35	NaOH, Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , AQ	C	130...170	60...150	53...66	-	1,4...4,9	7,8...9,9	421...649
Етанол+ HAc	(24...40) (25...35)	-	Л	160...170	90...120	55...57	-	2,5...4,0	7,2	350
Оцтова кислота	70...90 75	-	Л C	145...165 140...160	20...240 90...180	48...61 54...82	- -	1,5...4,1 16...19	6,2...8,0 2,6...4,2	300 106...183
Оцтова кислота + мурашина	80+10	-	X Л	170...180 160...170	120 60...120	47...48 42...57	11...21 2...11	- -	- -	- -
Оцтова кислота + етилацетат	33+33	-	X Л C	170...200 170...200 150...180	30...120 30...120 90...120	42...47 46...64 54...76	22...31 11...23 -	- - 13,3...18	7,8...8,9 7,1...8,7 3,0...6,0	40...49 33...37 117...188
Оцтова кислота + Крезолі	(21...35)+ (35...49)	-	X	180	90	49...50	-	2,4...2,7	10,5...11,3	-
Оцтова кислота	93	HCl	X Л	110 110	30...300 30...300	- -	19...21 6...11	- -	10,1...11 7,5...9,3	- -
Мурашина кислота+ Ацетон	70+30	-	X Л	165 154	23 30	46,2 51,6	16,1 7,4	- -	- -	- -

Закінчення табл. 3.2										
Органічний розчинник	Об'ємна частка розчинника, %	Додаткові реагенти і каталізатори, % від а.с.с.	Сировина*	Температура варіння, °С	Тривалість варіння, хв.	Вихід, % від а.с.с.	Жорсткість, од. Каппа	Вміст залишкового лігніну, %	Розривна довжина, км	Опір продавлюванню, кПа м <sup>2</sup> /г
Крезоло	70	Нас	Х Л	180 170...180	90 60...120	58...62 45...57	- -	5,6...10, 7 3,5...7,3	10,7...11, 9 5,2...8,4	- -
Фенол	40	НCl	Х Л	100 100	480 240	58 42...44	40 11...14	- -	- 7,8	- 42
Диметилсульфоксид	75...95	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl	Х	140...160	150...390	40...49	-	1,2...8,0	-	-
Метилетилкетон (циклогексанон, ацетон)	30	NH <sub>3</sub>	Х	200...210	120...150	57...67	-	6,0...11, 6	-	-
Моноетаноламін	25...75	NaOH	Х	160	90...150	48...59	26...31	-	7,7...8,8	5,5...6,6
Етилєндіамін	10...35	NaOH	Х Л	160...170 160	90 90	44...53 53	37...46 16	- -	8,3...11,4 6,4...8,2	5,7...8,5 3,1...5,0

\*AQ – антрахінон; Х – деревина хвойних порід; Л – деревина листяних порід; С – стебла однорічних рослин

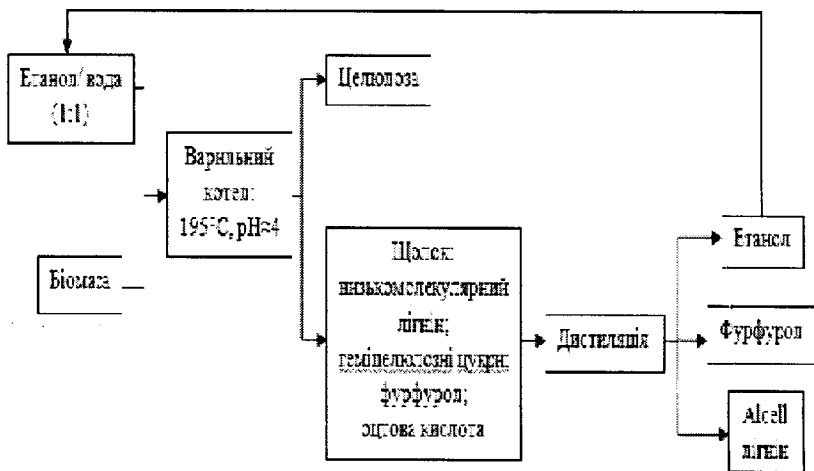


Рис. 3.7 - Спрощена блок-схема процесу Alcell

Таблиця 3.3 - Показники вибіленої целюлози з деревини твердолистяних порід, отриманої різними методом

Показники	Alcell	Сульфатний
Розривна довжина, км	7,47	7,40
Міцність на розрив, мН·м <sup>2</sup> /г	7,20	6,75
Опір продавлюванню, кПа·м <sup>2</sup> /г	5,08	5,18
Білість, % ISO	88,7	89,6

Як видно із наведених даних, целюлоза Alcell переважає показники сульфатної целюлози за рахунок збереження

більшого вмісту геміцелюлоз, зокрема глюкану і ксилану.

Метод Alcell було продемонстровано ще у 1989 році на заводі Repar Enterprises, що побудовано в Ньюкастлі, Канада. За перші 18 місяців роботи завод виробив 5000 тонн целюлози за більш ніж 1000 варінь. Метод Alcell зараз сфокусовано на одержанні високочистого лігніну методом *Lignol*.

Технологія *Lignol* базується на модифікованому методі Alcell, який використовує суміш етанолу і води (1:1) з додаванням як каталізатор близько 1 %  $H_2SO_4$  за температури 180 °C впродовж 60 хв для видалення лігніну з біомаси. Лігнін відновлюється як осад після освітлення варильного щолоку та швидкого розбавлення водою. Залежно від умов проведення, целюлоза може бути гідролізована до менших олігомерів, які залишаються нерозчинними у варильному розчині. Геміцелюлози гідролізуються до розчинних цукрів з виділенням оцтової кислоти. Виділення оцтової кислоти зменшує рН варильного розчину, призводячи до дегідратації пентозних цукрів до фурфуролу. Лігнін частково гідролізується для отримання олігомерів з меншою молекулярною масою, які розчиняються у варильному розчині. За цих умов близько 88 % целюлози в сировині було перетворено на волокнистий напівфабрикат. Близько 72 % ксилози, що містилась в сировині, перетворена на мономер, або олігомери. Екстракція етанолу з відпрацьованих щолоків дала вихід лігніну близько 74 %.

Для процесу *Lignol* підходять листяні і хвойні породи деревини, багасса, пшенична солома.



У технологічному процесі NREL використовуються спирт, кетон і вода, як середовище для проведення фракціонування целюлози, геміцелюлоз та лігніну із рослинної сировини (рис. 3.8).

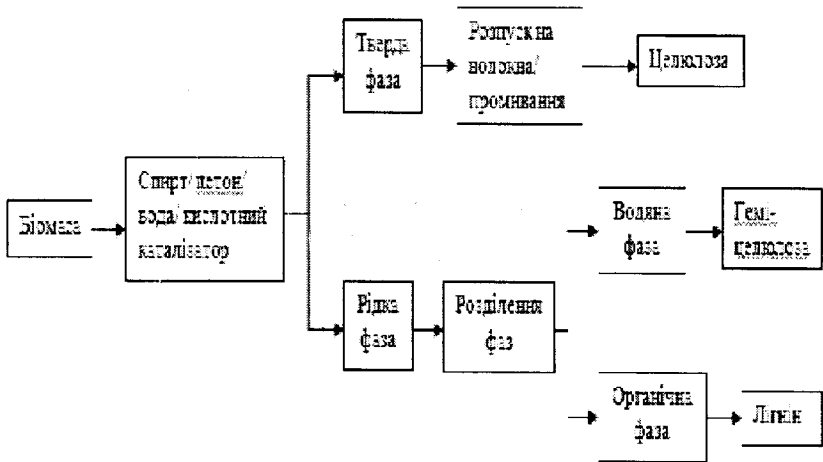


Рис. 3.8 – Блок схема технологічного процесу NREL

Біомаса оброблюється сумішшю, що містить не змішуваний у воді кетон, наприклад, метилізобутилкетон, спирт (метанол чи етанол) та воду. Співвідношення між ними може варіюватись, але необхідна однофазна система для успішного застосування. Суміш, яка включає кислотний катализатор (наприклад, 0,1 нормальний розчин  $H_2SO_4$ ), нагрівається до 140-160 °С, щоб розчинити лігнін та геміцелюлозні компоненти. Фракція целюлози утворюється у вигляді нерозчинної твердої речовини та очищується промиванням і сушінням. Фаза відділення потоку рідини досягається додаванням води або іншого не змішуваного з водою розчинника. Випаровування органічного розчинника дозволяє отримати потік чистого

лігніну. Геміцелюлози та розчинені цукри регенеруються з водяного розчину. Майже 99 % органічного розчинника регенерується та заново застосовується, покращуючи економіку процесу. Вихід лігніну, геміцелюлоз та целюлози складає близько 95 %. Взаємне забруднення між фракціями мінімальне; лігнін чистий на 94 %, целюлоза чиста на 97 %, а геміцелюлозна фракція менш чиста. Залежно від умов, всі нецелюлозні включення можуть бути видалені в процесі вибілювання. Цей метод застосований до біомаси для виробництва целюлози для хімічної переробки, з якої виробляються естери целюлози, до того ж ця целюлоза відповідає або перевершує стандарти якості для продуктів похідних естерів целюлози.

Процес *ASAM* був розроблений у Німеччині на початку 80-х минулого століття і використовує розчини луку, сульфїту натрію, антрахінону і метанолу. Процес має наступні переваги:

- використання звичайних пристроїв та компонентів; процес може бути періодичним або безперервним;
- порівняно із іншими варильними процесами досягнута більш висока якість та відсоток виходу ВНФ;
- хімікати можна легко відновлювати;
- відсутні сполуки хлору і неприємного запаху сірки.

Останнім часом замість спиртів, як розчинники, використовують органічні кислоти - оцтову або мурашину, пероцтову кислоту або кетони, зокрема ацетон.

Метод *Acetosolv* використовує оцтову кислоту концентрацією від 75 до 95 %, температуру варіння від 150 до 200 °С, тривалість варіння 2 - 5 годин в залежності від сировини. Різні каталізатори, як мінеральні кислоти, були протестовані для варіння оцтовою кислотою, проводячи

швидку та глибоку делігніфікацію, а також гідроліз геміцелюлоз за низьких температур.

В методі **Formacell** до оцтової кислоти додають мурашину кислоту в кількості 10-20 % від загального обсягу органічних кислот. Температура варіння від 150 до 190 °С, що дозволяє проводити варіння протягом 1 - 2 години.

Одним із найбільш розповсюджених способів варінням з використанням пероксокарбонів кислот є спосіб **MILOX**, розроблений у Фінляндії. Назва способу **MILOX** походить від поєднання перших літер двох з трьох англійських слів - «milieu pure oxidative» (чисте окиснювальне середовище), що відображають мету і суть цього способу. У методі **MILOX** використовується мурашина кислота концентрацією 80 % і пероксид водню в трьохстадійному варінні. Після просочування за температури 60 - 80 °С, температура піднімається до 100 °С. Ці дві стадії потребують загалом 4 - 5 годин. В третій стадії свіжа мурашина кислота та пероксид водню додаються і витримуються за температури 60 °С приблизно 2 години. Додавання пероксиду водню до варильного розчину, що містить концентровану оцтову або мурашину кислоту, призводить до утворення пероксикислот, які мають більшу окислювальну здатність. Оскільки лігнін піддається окисненню, ця стадія може бути застосована для делігніфікації або вибілювання. Метод **MILOX** відноситься до окисно-органосольвентних способів варіння целюлози.

Окисно - органосольвентні варіння проводять у водному, лужному або кислому середовищах. В якості окиснювачів використовують молекулярний кисень, пероксид водню або азотну кислоту різної концентрації. В

цьому способі варіння технологічний цикл включає наступні основні стадії: підготовка розчину для варіння, підготовка сировини у вигляді деревних трісок або січки з однорічних рослин, варіння рослинної сировини в одну (для недеревної рослинної сировини), дві або три (для деревної сировини) ступеня, промивання отриманої целюлозної маси, регенерація відпрацьованого варильного розчину і промивних вод, сортування та очищення отриманої целюлози, сушіння целюлози.

Окисно-органосольвентні варіння проводять в присутності кисневомісткого окисника (кисню або пероксиду водню) в органічному розчиннику за рН = 2 - 4. На початку процесу делігніфікації рослинної сировини в результаті окисно-органосольвентних варінь відбувається гетеролітична реакція протонування кисневого атома гідроксильної групи в  $\alpha$ -етерну групу за участі розчинника.

Використання органічних перкислот (пермурашина і пероцтова) з концентрацією 4 - 10 % дозволяє проводити делігніфікацію рослинної сировини за невисоких температур (до 100 °С). Принципова технологічна схема отримання целюлози із соломи рису окисно-органосольвентним способом делігніфікації з використанням оцтової кислоти і пероксиду водню наведена на рис. 3.9.

Фінська компанія *Chempolis* розробила групу процесів **Formico®** для отримання високоякісних кінцевих продуктів - целюлози, біопалива та біохімікатів - на основі прибуткового та екологічно чистого способу переробки різноманітних недеревних відходів сільського господарства, які не є харчовими. Основним реагентом у цьому

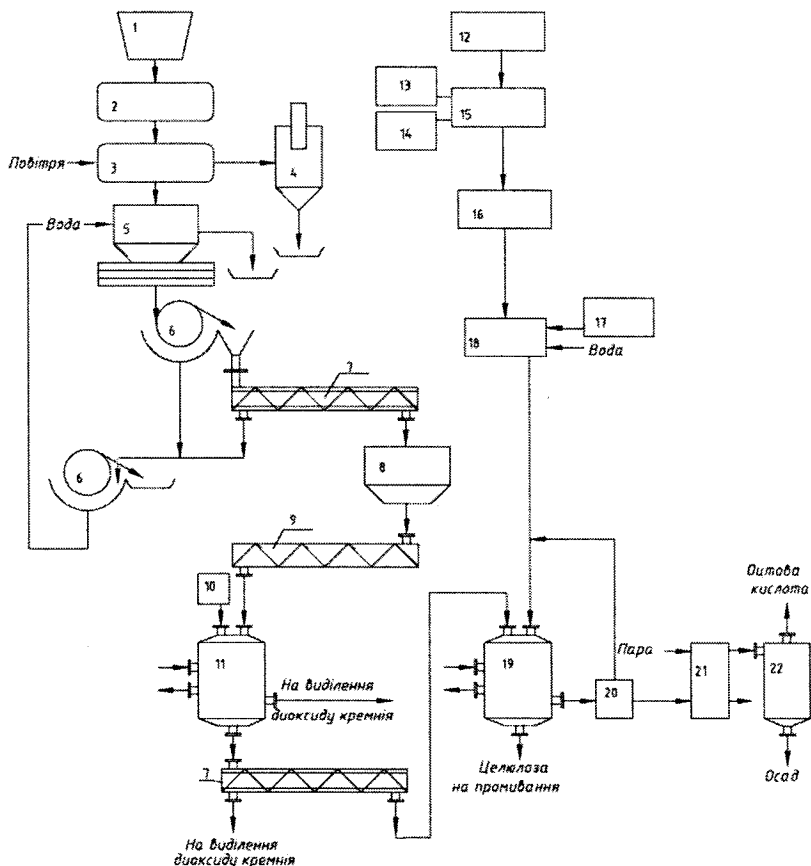


Рис. 3.9 Принципова схема отримання целюлози із соломи рису окисно-органосольвентним способом: 1 - бункер рисової соломи; 2 - солоторізка; 3 - відпиловочна камера; 4 - циклон; 5 - гідророзбивач; 6 - зневоднювальний барабан; 7 - шнековий прес; 8 - бункер підготовленої соломи; 9 - шнековий живильник; 10 - бак оцтової кислоти; 11 - бак пероксиду водню; 12 - бак сірчаної кислоти; 13 - бак свіжої пероцтової кислоти; 14 - бак рівноважної концентрації пероцтової кислоти; 15 - бак стабілізатор; 16 - бак варильної композиції; 17 - бак лугу; 18 - реактор лужної обробки; 19 - варильний реактор; 20 - бак відпрацьованого варильного розчину; 21 - випарний апарат; 22 - гідравлічний циклон

способі отримання целюлози є мурашина кислота. Кисле середовище запобігає розчиненню силікатів і дозволяє відновлювати реагенти, воду та виділяти твердий залишок. Виділений сухий залишок можна спалювати для вироблення електроенергії на поповнення її витрат на виробничий процес. Також цей спосіб є простішим і вимагає менших витрат хімічних речовин і води у порівнянні з існуючими способами виробництва.

Спосіб **Formicobio™** було розроблено як третинну технологію для виробництва високосортного палива, в тому числі біоетанолу, з того ж самого типу сировини. Завдяки простому, але прогресивному хімізму, спосіб **Formicobio™** дозволяє уникнути головних проблем, які виникають під час інших технологічних способів обробки НДРС.

Третім технологічним способом у групі технологій **Formico®** є спосіб **Formicochem™**, який разом з біоочищенням **formico®** дозволяє запуснути подвійне виробництво оцтової кислоти, фурфуролу та лігніну. Крім того, що оцтова кислота головним чином використовується для отримання оцту, вона також може бути сировиною для виготовлення фарб, клеїв та пластиків; тоді як фурфурол, незначна кількість якого міститься в бренді та хлібі, використовується у промисловості як розчинник та сировина для вироблення смол.

Група технологій **formico®** від **Chempolis** мають декілька переваг щодо необхідних витрат енергії, води та вихідних матеріалів:

- автономна система енергозабезпечення та відсутність забруднення атмосфери вуглекислим газом;

- мінімальні необхідні витрати води, які є нижчими ніж у конкуруючих технологій;
- використання відходів харчової промисловості, що позбавляє від необхідності заготівлі деревини та проблеми виснаження лісових ресурсів;
- у технологічному процесі **formico®** відсутні шкідливі хімічні реагенти, такі як адсорбовані органічні галогени чи сульфовмісні сполуки;
- усі реагенти та вода регенеруються;
- відсутні стічні води;
- кінцеві продукти повністю перегнивають і розкладаються на прості сполуки.

Компанія *Chempolis* отримала ліцензію на свої технології для проведення діяльності у Китаї від *CPM* – однієї з провідних деревообробних компаній, яка зацікавлена у побудові виробництва промислового масштабу переробки сільськогосподарських відходів на додаток до більшості вже існуючих підприємств переробного паперового виробництва.

В цілому, вартість органосольвентних способів одержання целюлози дещо вища у порівнянні з традиційними методами варіння за рахунок вартості органічних розчинників. Використання спиртів, що мають низьку температуру кипіння, переважає через низьку вартість та легкість їх регенерації. Але їх використання потребує обладнання, яке працює за підвищеного тиску під час варіння. Застосування розчинників, які мають високу температуру кипіння, наприклад, гліцерин, дозволяє проводити варіння за атмосферного тиску, але вартість регенерації стає ще більшою. Використання органічних кислот, як розчинників, дозволяє проводити

обробку рослинної сировини за атмосферного тиску, але при цьому виникає проблема корозії та ацетилювання целюлози. Вартість перексокислот зменшує масштаб їх використання у виробництві целюлози. Ацетон також придатний як розчинник для делігніфікації, але його вартість порівняно із етанолом та метанолом ускладнює його використання.

Ще одним нетрадиційним способом отримання целюлози є *гідротропний спосіб* делігніфікації рослинної сировини. Гідротропними розчинами називають концентровані водні розчини органічних солей, в яких добре розчиняються речовини, які погано розчинні у воді за тієї ж температури. Найсильніше цей ефект проявляється у дуже добре розчинних нейтральних солях органічних кислот. Типові гідротропні розчини утворюють натрієві і калієві солі толуолсульфону, ксилосульфону і цимолсульфону, а також бензойної, тіоціанової і саліцилової кислот. Найбільш придатними є такі розчинники, як натрієві солі ксилосульфону, цимолсульфону і бензойної кислот.

Лігнін і геміцелюлози розчиняються гідротропними розчинниками значно легше, ніж целюлоза. На цьому заснований гідротропний спосіб отримання целюлози з деревини та різних представників недревної рослинної сировини.

Перші варіанти гідротропних варіантів були здійснені американським винахідником Мак-Кі, який запатентував цей процес у 1933 р. із застосуванням нейтрального 30 – 40 % водного розчину ксилосульфонату натрію. Варіння деревини тополі цим реагентом за температури 150 °С протягом 11 - 12 годин призвело до отримання целюлози з



виходом 52 % від маси вихідної деревини. Целюлоза мала вміст  $\alpha$ -целюлози 89 – 93 % і зольність близько 0,01% [13].

Варіння багаси протікає набагато швидше - за 3 години обробки за температури 160 °С було отримано целюлозу з виходом 48 %, яка після багатоступеневого вибілювання мала вихід 42 % від маси вихідної сировини.

Велика перевага гідротропного способу варіння полягає в тому, що варильний розчин можна застосовувати для варіння багаторазово: 30 – 40 % розчин ксилолсульфонату натрію здатний ефективно розчинити лігнін після 6 - 7 кратної послідовної обробки. Після цього досягається межа насичення (350 г лігніну на 1 дм<sup>3</sup>) і розчин повинен бути замінений свіжим. Регенерація здійснюється шляхом розбавлення водою відпрацьованого варильного розчину до концентрації 10 % ксилолсульфонату натрію, при цьому лігнін випадає в осад. Лігнін відфільтровують, а розчин ксилолсульфонату натрію упарюють до концентрації 30 – 40 % і він знову придатний для варіння. На рис. 3.10 зображена схема промислового використання гідротропного методу з можливістю регенерації варильного розчину.

Для усунення основних технологічних недоліків гідротропного варіння - тривалості процесу і низьких механічних показників, додатково використовуються різні хімічні речовини. Так, додавання окислювальних речовин, наприклад, 0,5 %-го розчину  $H_2O_2$ , внаслідок додаткової окислювальної деструкції лігніну за одночасної стабілізації полісахаридів дозволяє скоротити тривалість варіння у 1,2 - 1,4 рази, підвищити розривну довжину на 10 – 20 % і опір зламу на 10 - 70% [13].

У випадку додавання мінеральної кислоти, наприклад,

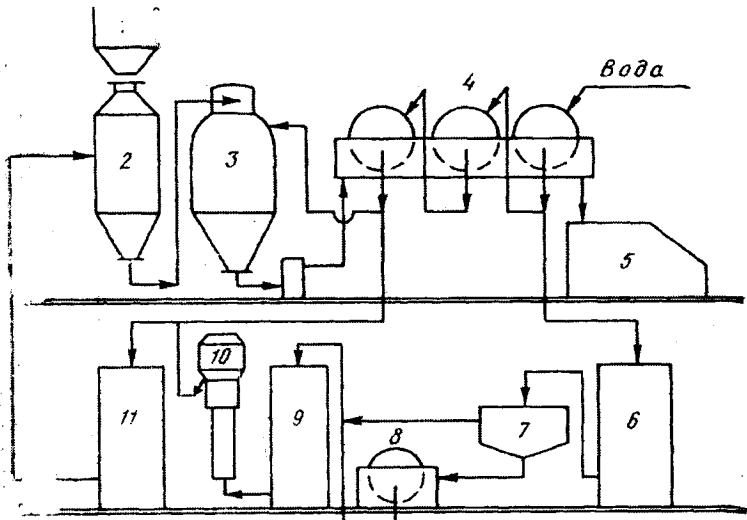


Рис. 3.10 –Схема отримання целюлози з багаси гідротропним методом: 1 – бункер для багаси; 2 – варильний котел; 3 – видувний резервуар; 4 – вакуум – фільтр; 5 – басейн невибіленої целюлози; 6 – бак чорного щолоку; 7 – відстійник лігніну; 8 – фільтр для промивання лігніну; 9 – бак; 10 – випарна установка; 11 – бак гідротропного розчину

$H_2SO_4$ , скорочується тривалість варіння, але підсилюється гідролітична деструкція целюлози.

Додавання луку значно покращує механічні властивості одержаної целюлози, але не прискорює процес варіння. Так у процесі варіння осикових трісок з додаванням 3 % NaOH від маси абс. сух. деревини за температури 150 °С продовж 4 годин отримана целюлоза з виходом 56 %, яка містила 9,5 % лігніну.

Додавання етанолу в процесі варіння з ксилосульфанатом натрію дозволяє отримувати целюлозу за 1,5 год, але при цьому значно підвищується тиск в котлі і ускладнюється система регенерації хімікатів.

В цілому, встановлено, що в процесі гідротропного варіння 77 % лігніну переходить у варильний розчин вже за перші 2 години варіння за температури 150 °С. Однак селективність процесу впродовж всього варіння невисока, кількість розчиненого лігніну і целюлози знаходиться в співвідношенні 1 : 1.

### 3.5 Біохімічні методи обробки біомаси

У лабораторіях світу розробляються інноваційні технології переробки рослинної сировини з використанням ензимів, так звані *біо-варіння та біо-вибілювання*. При цьому подрібнену рослинну сировину обробляють спеціальними групами *ензимів, ферментів, штамів*, які діють переважно на лігнін, а полісахариди затишаються не займаними. Біологічно оброблену біомасу після завершення процесу промивають від бактерій, ферментів, штамів та продуктів їх взаємодії з компонентами рослинної сировини, а целюлозу використовують, наприклад, для виробництва паперу і картону.

Недоліком процесу *біо-варіння* є його тривалість, яка становить декілька днів, а головною перевагою процесу є скорочення впливу шкідливих речовин на довкілля. Дослідження цього процесу направлені на скорочення його тривалості, зменшення собівартості і підвищення його привабливості у комерційному використанні.

Як відомо, лігноцелюлозна біомаса надзвичайно стійка до гідролізу ензимами. Це значить, що для розвитку технології, заснованої на ферментованих цукрах, отриманих із целюлози і геміцелюлоз, економічно вигідна попередня обробка рослинної сировини.

В основі біологічної деградації лігноцелюлозної маси лежить дія на неї ферментів. Реакційна здатність природних целюлозовмісних матеріалів невелика, тому сировина для ферментативного оцукрювання целюлози повинна мати велику поверхню, а мікрофібрилярна структура целюлози повинна бути зруйнована. Реакційну здатність природних субстратів також знижує наявність лігніну. Найбільш ефективним, але також дорогим і енергоємним способом попередньої підготовки сировини, є розмелювання. Тому для попередньої обробки використовують вплив 0,5 - 2 % розчинів лугу, гамма-опромінення, механо-термообробку у розчині сульфатної кислоти з наступною екстракцією лігніну та інших компонентів.

Гідроліз можна проводити і біологічним способом за допомогою ферментів, які виділяються грибами видів *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Sporotrichum*. При їх використанні можна отримати етиловий спирт, а при використанні бактерій *Klebsiella* або *Aeromonas* - бутанол. Ряд мікроорганізмів роду *Clostridium* можуть продукувати оцтову і молочну кислоти, ацетон із тирси, соломи, відходів цукрової тростини. За допомогою бактерій *Trichoderma reesii* біомаса розкладається до цукрів.

Ферменти і целюлоза надходять на повторні цикли, а залишковий лігнін використовується як джерело енергії для перегонки спирту. Технологія, яка розроблена в Арканзаському університеті і використовується в промисловості нафтовою компанією «Галф ойл», полягає в одночасному оцукрюванні целюлози і зброджуванні цукрів, отриманих шляхом гідролізу. Для цього до суміші целюлозної біомаси і дріжджів додають розчин целюлаз. Лігнін, який залишається, також використовується для

перегонки як паливо, але пентози не зброджуються. Фірма «Біо фьюел індастріз» має намір побудувати в штаті Вірджинія фабрику, на якій буде вироблятися 500 т етилового спирту на добу з 2500 т целюлозних відходів за допомогою цієї технології і целюлаз *Trichoderma reesii*.

Третій вид технології полягає в прямому зброджуванні целюлозними бактеріями гексоз і пентоз, що утворюються в процесі гідролізу целюлози і геміцелюлози. Переваги цієї технології, розробленої в лабораторіях Массачусетського технологічного інституту, полягають в наступному: крім одночасної конверсії целюлози і пентоз в етанол відбувається комбінація целюлозного і спиртового бродіння, а, крім того, необхідна попередня обробка субстратів зводиться до мінімуму.

У процесі мікробної деградації і конверсії целюлози і геміцелюлози можна отримувати етиловий спирт і сировину для хімічної промисловості (фурфурол, феноли, крезолі). Із 200 000 т належним чином переробленої соломи отримують 50 000 т етанолу і 20 000 т фурфуролу. За оцінками деяких фахівців, за мікробної переробки целюлози можна отримати до 30 % нафтохімікатів.

Методи генної інженерії допомагають створити штами, які будуть краще адаптовані до цих типів конверсії і дають більший вихід. Перенесення генів целюлаз і геміцелюлази з *Clostridium thermocellum* в інші види *Clostridium* дозволить перетворювати целюлози і геміцелюлози в етиловий спирт, ацетон, бутанол, оцтову і молочну кислоти.

Нагадаємо, що у процесі сульфітного варіння целюлози отримується чорний щолок, який містить різні речовини, а саме: вуглеводні (3 - 4,5 %), альдонові кислоти (0,6 - 0,8%), сірчисту кислоту та її солі, мурашину і оцтову кислоти

тощо. При цьому під час виробництва однієї тонни целюлози одержують 8-9 м<sup>3</sup> сульфітного щолоку. Оскільки сульфітний щолок містить значну кількість моносахаридів, його піддають біохімічній або хімічній переробці [14].

Біохімічною переробкою сульфітного щолоку переважно одержують кормові білки, етиловий спирт, антибіотики та багатоатомні спирти. Із однієї тонни отриманого сульфітного щолоку одержують 100-110 кг кормових білків, або 80-100 літрів етилового спирту, а також 1,0-1,2 тонн концентрату сульфітно-спиртової барди. Хімічною переробкою сульфітного щолоку одержують ванілін, феноли, ароматичні кислоти. У світі цим способом одержують близько 30 % деревної целюлози, яку використовують для виробництва різних сортів паперу і картону.

### 3.6 Оцінка придатності рослинної сировини для виробництва целюлози

Роботи з оцінки придатності різних видів рослинної сировини для виробництва целюлози проведені в лабораторії професора Джайме. Було досліджено понад 30 різних рослинних матеріалів, визначено їх хімічний склад і проведено з ними сульфатне варіння в м'яких умовах з розрахунком одержання целюлози з максимальними показниками механічної міцності. За результатами варіння для кожного рослинного матеріалу обчислено *показник варіння А* за запропонованою емпіричною формулою [11]:

$$A = (t_{\max} + 5) \cdot \tau \cdot a \cdot c, \quad (3.1)$$

де:  $t$  - максимальна температура варіння, у °С (від 120 до 170 °С);  $\tau$  - тривалість варіння за максимальної температури, години;  $a$  - вміст лігніну в целюлозі, %;  $c$  - вміст луку у варильному розчині, %.

Із рівняння 3.1 видно, що чим менше числове значення показника  $A$ , тим легше піддається процесу делігніфікації дана рослинна сировина.

На основі визначених таких фізико-механічних показників одержаної невибіленої целюлози, як: розривна довжина, міцність на злам при багаторазових перегибах, опір на роздирання - розраховано сумарний показник *механічної міцності* (ММ) за ступеня мливу 60 °ШР; показник *придатності* (ПП) невибіленої целюлози для виробництва паперу; *загальний показник придатності рослинної сировини* (ЗПП) для отримання невибіленої целюлози.

Нижче наведено емпіричні формули для розрахунку вказаних вище показників:

показник механічної міцності

$$MM = L + \text{ч.п.п.} + E, \quad (3.2)$$

де:  $L$  - розривна довжина, м; ч.п.п. - міцність на злам при багаторазових перегибах;  $E$  - опір роздиранню, МН.

$$ПП = MM \cdot V/100 \quad (3.3)$$

де:  $V$  - вихід целюлози, %

$$ЗПП = ПП \cdot 100 / A \quad (3.4)$$

У табл. 3.4 наведено розраховані за рівняннями 3.1- 3.4 показники придатності для різної рослинної сировини. Як видно із наведених даних, найбільше значення загального показника придатності для одержання целюлози, призна-

Таблиця 3.4 - Показники придатності різної рослинної сировини

Вид рослини	Вихід, %	Показники			Загаль- ний показник придат- ності ЗПП
		варін- ня А	механіч ної міцності ММ	придат ності ПП	
Бадилля картопляне	53,14	1512	37,1	1,97	0,12
Верес	30,60	2139	20,8	6,30	0,30
Виноградна лоза	26,90	3705	44,0	11,84	0,32
Соняшник	40,60	3488	70,1	28,40	0,82
Стебла хмелю	33,54	2120	53,1	17,81	0,84
Стебла квіверу	43,32	1540	48,2	2088	1,36
Рогоз	36,33	1254	49,3	17,91	1,43
Вівсяна полова	43,60	816	31,5	13,70	1,68
Тютюн	35,37	1154	68,4	24,46	2,12
Очерет	32,48	947	68,9	22,38	2,36
Коноплі	43,33	950	65,9	28,54	3,00
Стебла рицини	47,96	1073	87,6	42,01	3,91
Житня солома	47,40	621	58,6	28,36	4,57
Пшенична солома	49,16	432	71,0	34,90	8,08
Стебла кукурудзи	42,6	297	8,8	29,31	9,87
Стебла сорго	49,44	153	59,8	29,56	19,45



ченої для використання у паперовому виробництві, отримали стебла кукурудзи та сорго.

Також примітні в 2-3 рази вищі показники придатності, які отримали пшенична і житня солома у порівнянні з очеретом. На останніх місцях за загальним показником придатності закономірно розташувалися виноградна лоза, верес і картопляне бадилля. Виноградна лоза разом із стеблами соняшнику показала найбільш важку здатність до варіння.

Наведені рівняння 3.1 – 3.4 можна використовувати також для порівняння різних методів делігніфікації для одного виду сировини. Так, наприклад, у табл. 3.5 порівняно показники придатності процесу делігніфікації

Таблиця 3.5 - Значення показників придатності процесу варіння целюлози органосольвентними способами делігніфікації пшеничної соломи

Спосіб делігніфікації	А	ММ	ПП	ЗПП
Оцетовий (Ac)	647088	3210	1756,5	0,27
Естерний (Es)	271428	3090	1641,4	0,60
двоступеневий лужно-спиртовий	32523	7300	3363,1	10,34
двоступеневий лужно-спиртовий +AQ	32906	10600	5724,0	17,39
ASAE*	18375	9090	5058,6	27,53
ACC**	6734	6110	3596,3	53,4
ACC+AQ	9517	9260	6421,8	67,48

\*ASAE – лужно-сульфітно-спиртовий з антрахіноном

\*\*ACC – аміачно-сульфітно-спиртовий; AQ – антрахінон;

пшеничної соломи різними органосольвентними способами варіння, які розробляються на кафедрі екології та технології рослинних полімерів НТУУ «КПІ».

Як видно із наведених у табл. 3.5 даних, менші значення показника варіння  $A$  і більші значення показника придатності рослинної сировини  $Z_{П}$  характерні для аміачно-сульфітно-спиртового способу варіння АСС та аміачно-сульфітно-спиртового способу з використанням антрахінону АСС+АQ.

Таким чином, можна зробити висновок про те, що система оцінки придатності рослинної сировини для виробництва целюлози, яка запропонована Джайме, незважаючи на її відому умовність, безсумнівно становить практичний інтерес для дослідників.

### 3.7 Показники селективності і кінетичні характеристики процесів делігніфікації рослинної сировини

Для порівняння різних способів делігніфікації використовуються також такі показники, які характеризують *ступінь вилучення лігніну* із рослинної сировини та *кінетичні характеристики* процесу варіння целюлози. До показників вилучення лігніну відносяться: *селективність* ( $S_l$ ), *ступінь видалення вуглеводів* (СВВ) і *ступінь делігніфікації* (СД), які визначаються за наступними рівняннями [15]:

$$S_l = \frac{B}{100 - \frac{A \cdot CД}{100}} \cdot 100, \% \quad (3.5)$$

$$CBV = 100 - B \cdot \frac{100 - C}{100 - A}, \% \quad (3.6)$$

$$CD = 100 - \frac{B \cdot C}{A}, \% \quad (3.7)$$

де: *A* - початкове вміст лігніну в рослинній сировині, %;  
*B* - вихід рослинного залишку, %; *C* - вміст залишкового лігніну у волокнистому напівфабрикаті, %.

Для прикладу у табл. 3.6 наведено інтервали змін значень показників вибіркості вивчених органосольвентних процесів делігніфікації пшеничної соломи, розрахованих за рівняннями (3.5-3.7), для окремих температурно-часових інтервалів.

Наведені в табл. 3.6 дані свідчать про те, що за збільшення температури і часу варіння такі показники вибіркості як ступінь видалення вуглеводів і ступінь делігніфікації закономірно збільшуються, а такий показник як селективність - зменшується (з рівняння 3.5 видно, що збільшення *CD* призводить до зменшення показника *Cl*). Зменшення показника селективності *Cl* також пов'язане з перевагою видалення вуглеводів у порівнянні з видаленням лігніну, що підтверджується збільшенням показника *CBV* у вивчених температурно-часових інтервалах. Використання етанолу в 2AS, ACC і ASAE варіння, який виконує функцію буфера, перешкоджає проходженню процесу конденсації лігніну і стабілізує вуглеводну частину рослинної сировини, і тим самим, сприяє більш м'якому проходженню процесу делігніфікації і збільшенню селективності в порівнянні з селективністю Ac та Es варіння.

Таблиця 3.6 – Показники вибірковості процесів делігніфікації пшеничної соломи різних органосольвентних способів [16]

Спосіб делігніфікації*	Температура варіння, °С	Тривалість варіння, хв	Сл, %	СВВ, %	СД, %
Ac	160	120	65,7	38,5	63,1
Es	160	120	71,6	31,7	64,1
Na	160	120	59,5	44,4	76,6
H-Cy	155	120	65,5	35,9	82,8
2AS	130	120	76,0	28,1	82,8
	160	120	64,2	36,9	89,7
2AS+AQ	130	120	76,3	25,1	81,6
B-Cy	160	90	53,0	49,5	91,7
ПОК	90	120	65,3	35,2	93,0
ACC	150	120	87,7	12,7	89,9
	160	120	86,9	13,3	93,7
ACC+AQ	150	120	89,7	12,6	91,9
ASAE	160	120	74,5	25,9	94,9

\*Ac – оцтовим; Es – естерний; Na – натронний; 2AS – двоступеневий лужно-спиртовий; \*ASAE – лужно-сульфітно-спиртовий з антрахіноном; ПОК – пероцтовий; \*\*ACC – аміачно-сульфітно-спиртовий; AQ – антрахінон;

З отриманих даних можна також зробити висновок про те, що процес делігніфікації пшеничної соломи 2AS, ACC і

ASAE способами характеризується більшою вибірковістю вилучення лігніну з пшеничної соломи у порівнянні з оцтовим та ефірним варінням, що підтверджується меншим вмістом залишкового лігніну і меншим ступенем видалення вуглеводів з отриманих волокнистих напівфабрикатів. На прикладі ACC і 2AS варіння також підтверджено, що введення в варильний розчин антрахінону покращує вибірковість процесу вилучення лігніну з пшеничної соломи. При цьому показники вибіркової і ступеня делігніфікації збільшуються, а ступінь видалення вуглеводів - зменшується.

Серед розглянутих нами органосольвентних способів варіння пшеничної соломи найбільшою селективністю і ступенем делігніфікації характеризуються аміачно - сульфітно - спиртовий і лужно - сульфітно - спиртовий способи делігніфікації пшеничної соломи. Тому, з нашої точки зору, вони найбільш придатні для практичного використання у ЦПП.

Поглибленню знань про сутність процесів, що відбуваються під час варіння целюлози, сприяють *кінетичні характеристики*. Їх знання дозволяє проводити процеси делігніфікації рослинної сировини за оптимальних умов. Константи швидкості процесу делігніфікації можуть розраховуватися за різними рівняннями, наприклад, топохімічними рівняннями Колмогорова-Єрофєєва, Праута-Томпкінсона, Гістлінга - Браунштейна, але частіше за рівняння першого (3.8) і другого (3.9) порядку [17]:

$$\ln ([A]_0/[A]) = k t \quad (3.8)$$

$$k t = (1/[A] - 1/[A]_0), \quad (3.9)$$

де:  $k$  – константа швидкості процесу,  $t$  – тривалість процесу делігніфікації,  $[A]$  і  $[A_0]$  – поточний і початковий вміст лігніну в рослинній сировині, відповідно.

Енергія активації ( $E_a$ ) розраховується за рівнянням Арреніуса:

$$E_a = \frac{R \ln (k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (3.10)$$

де:  $R$  – газова стала;  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості за початкової ( $T_1$ ) і кінцевої ( $T_2$ ) температури; температура у градусах Кельвіна.

За розробленою на кафедрі екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського методикою визначено кінетичні характеристики ряду органосольвентних способів делігніфікації пшеничної соломи. Після проведеного аналізу кінетичних кривих було встановлено, що органосольвентна делігніфікація стебел соломи описується кінетичним рівнянням другого порядку, тому що на графічних залежностях вмісту залишкового лігніну від тривалості варіння, отриманих за рівняннями 3.8 і 3.9, немає перегинів.

Як видно з даних табл. 3.7, з підвищенням температури варіння константи швидкості процесів органосольвентної делігніфікації пшеничної соломи різними варильними розчинами закономірно збільшуються. При цьому органосольвентна делігніфікація пшеничної соломи характеризується більш низькими значеннями енергії активації при порівнянні з органосольвентною делігніфікацією деревини, для якої вона знаходиться в межах 63...117 кДж/моль. Така залежність пояснюється тим, що лігнін однорічних рослин менш полімеризований,

Таблиця 3.7 - Кінетичні характеристики процесів делігніфікації пшеничної соломи різними органосольвентних способами [16]

Температура варіння, °C	Аналитический метод		Графический метод	
	Константа скорости $k$ , м <sup>3</sup> /мол·с	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	Константа скорости $k$ , м <sup>3</sup> /мол·с	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль
<b>Ac</b>				
140	$7,91 \cdot 10^{-5}$	24,3	$8,33 \cdot 10^{-5}$	35,3
150	$9,59 \cdot 10^{-5}$		$1,10 \cdot 10^{-5}$	
160	$1,06 \cdot 10^{-4}$		$1,36 \cdot 10^{-4}$	
<b>Ec</b>				
140	$8,11 \cdot 10^{-5}$	54,3	$5,00 \cdot 10^{-5}$	76,2
150	$1,11 \cdot 10^{-4}$		$1,11 \cdot 10^{-4}$	
160	$1,24 \cdot 10^{-4}$		$1,62 \cdot 10^{-4}$	
170	$1,44 \cdot 10^{-4}$		$3,01 \cdot 10^{-4}$	
<b>ACC</b>				
130	$7,61 \cdot 10^{-4}$	45,5	$6,67 \cdot 10^{-4}$	41,5
150	$1,07 \cdot 10^{-3}$		$1,20 \cdot 10^{-3}$	
170	$2,01 \cdot 10^{-3}$		$2,33 \cdot 10^{-3}$	
180	$2,27 \cdot 10^{-3}$		$2,51 \cdot 10^{-3}$	
<b>ACC+AQ</b>				
130	$9,24 \cdot 10^{-4}$	25,1	$7,12 \cdot 10^{-4}$	24,7
140	$9,65 \cdot 10^{-4}$		$1,00 \cdot 10^{-4}$	
150	$1,25 \cdot 10^{-3}$		$1,33 \cdot 10^{-3}$	
<b>ASAE</b>				
130	$6,12 \cdot 10^{-4}$	52,3	$7,22 \cdot 10^{-4}$	50,6
150	$1,84 \cdot 10^{-3}$		$2,00 \cdot 10^{-3}$	
160	$2,24 \cdot 10^{-3}$		$2,08 \cdot 10^{-3}$	
170	$2,68 \cdot 10^{-3}$		$2,83 \cdot 10^{-3}$	

а тому вимагає менших витрат енергії на перехід його в розчин.

Низькі значення енергії активації ASAE, ACC, ACC + AQ, 2AS і 2AS + AQ способів делігніфікації пшеничної соломи свідчать про те, що зазначені процеси варіння проходять в дифузійній області.

Висока ж енергія активації ефірної варіння свідчить про проходження процесу делігніфікації в кінетичній області, де швидкість процесу лімітується стадією хімічної реакції, яка вимагає великих енергетичних витрат.

З даних табл. 3.7 також видно, що введення в варильний розчин антрахінону призводить до зниження енергії активації на 16,8 - 20,4 кДж/моль для ACC способу делігніфікації, і на 1,3 - 3,2 кДж/моль для способу 2AS. Для порівняння у табл. 3.8 наведено кінетичні характеристики лужно-сульфітно-спиртового способу делігніфікації стебел кукурудзи [18].

Таблиця 3.8 - Кінетичні характеристики лужно-сульфітно-спиртового способу делігніфікації стебел кукурудзи

Температура варіння, °C	Графічний спосіб		Аналітичний спосіб	
	Константа швидкості $k$ , $\text{хв}^{-1}$	Енергія активації $\Delta E$ , кДж/моль	Константа швидкості $k$ , $\text{хв}^{-1}$	Енергія активації $\Delta E$ , кДж/моль
110	$0,53 \cdot 10^{-3}$	20,9	$0,97 \cdot 10^{-3}$	28,5
130	$1,83 \cdot 10^{-3}$		$2,90 \cdot 10^{-3}$	
150	$2,10 \cdot 10^{-3}$		$3,10 \cdot 10^{-3}$	
170	$2,50 \cdot 10^{-3}$		$3,90 \cdot 10^{-3}$	



Як видно з наведених у табл. 3.8 даних, константи швидкості процесу органосольвентної делігніфікації стебел кукурудзи збільшуються зі зростанням температури варіння, що відповідає відомим залежностям впливу температури на швидкість реакції делігніфікації (закон Ареніуса). При цьому встановлено, що органосольвентна делігніфікація стебел кукурудзи характеризується нижчими чисельними значеннями енергії активації у порівнянні з ASAE делігніфікацією пшеничної соломи, для якої відповідні значення знаходяться в межах 50,6 - 52,3 кДж/моль (табл. 3.7).

### 3.8 Діаграми, що характеризують процес видалення лігніну і розчинення вуглеводів

Як вже було показано, кожен із процесів делігніфікації рослинної сировини в залежності від необхідної якості ВНФ (виходу і вмісту лігніну, фізико-механічних показників) характеризується своїми оптимальними значеннями основних технологічних параметрів (температурою, тривалістю і гідромодулем варіння, витратами хімікатів), кінетичними характеристиками (константами реакції та енергією активації), показниками вибіркової вилучення лігніну із рослинної сировини (селективністю, ступенем видалення вуглеводів, ступенем делігніфікації).

Для ВНФ, які використовуються у виробництві паперу і картону, «ідеальним» процесом делігніфікації вважається такий, який руйнує лігнін, виводить його із рослинної сировини і максимально зберігає вуглеводи (целюлозу і геміцелюлози). Ілюстрацією такої вибіркової дії хімічних реагентів варильних розчинів на лігнін є так звані *лігнін - вуглеводні діаграми*, які наводяться авторами лише для

сульфатного і сульфитного способів делігніфікації деяких представників хвойних та листяних порід деревини. В літературі, нажаль, також майже відсутні дані порівняльного аналізу ефективності різних процесів делігніфікації рослинної сировини, зокрема недеревних рослин.

Діаграма Гірца (рис.3.11) будується наступним чином: на лівій осі ординат відкладається вихід ВНФ у % від а.с.с. (за початок відліку береться вміст целюлози у рослинній сировині, наприклад, 42% для ялини), на правій осі ординат - вміст геміцелюлози у рослинній сировині - від 0

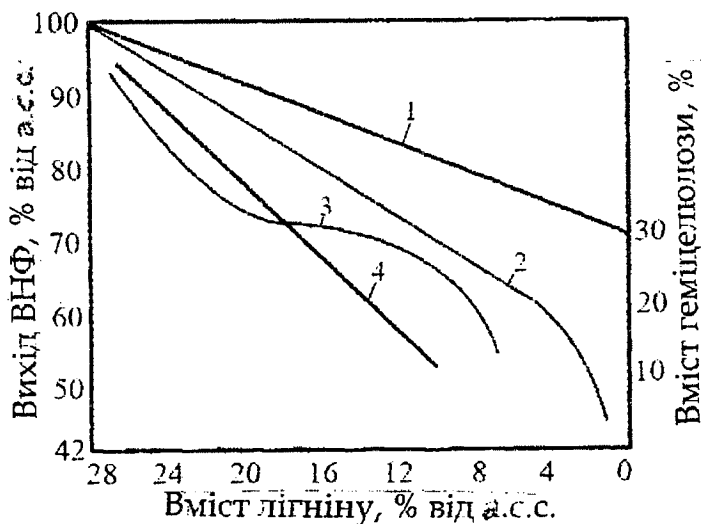


Рис. 3.11 - Лігнін - вуглеводна діаграма Гірца:

1 - лінія «ідеальної делігніфікації»; 2-4 - реальні процеси одержання технічної целюлози

до значення вмісту геміцелюлози у рослинній сировині, наприклад, 30 % для ялини. По осі абсцис справа наліво відкладається вміст лігніну у вихідній рослинній сировині від нуля до, наприклад, 28 % у ялині. Тоді з'єднав дві

верхні крайні точки ординат, отримують лінію 1 - так звану «лінію ідеальної делігніфікації». Усі інші криві, які розміщені нижче цієї лінії, наприклад, лінії 2 - 4, відповідають різним умовам реальних процесів делігніфікації рослинної сировини. Важливо відзначити, що чим ближче лінія реального процесу знаходиться до «лінії ідеальної делігніфікації», тим більш вибіркоким є цей спосіб делігніфікації і тим вище вихід ВНФ за даного вмісту лігніну за рахунок кращого збереження геміцелюлози.

Хід процесу делігніфікації рослинної сировини можна навести *діаграмою Росса* (рис. 3.12), на якій на осі ординат

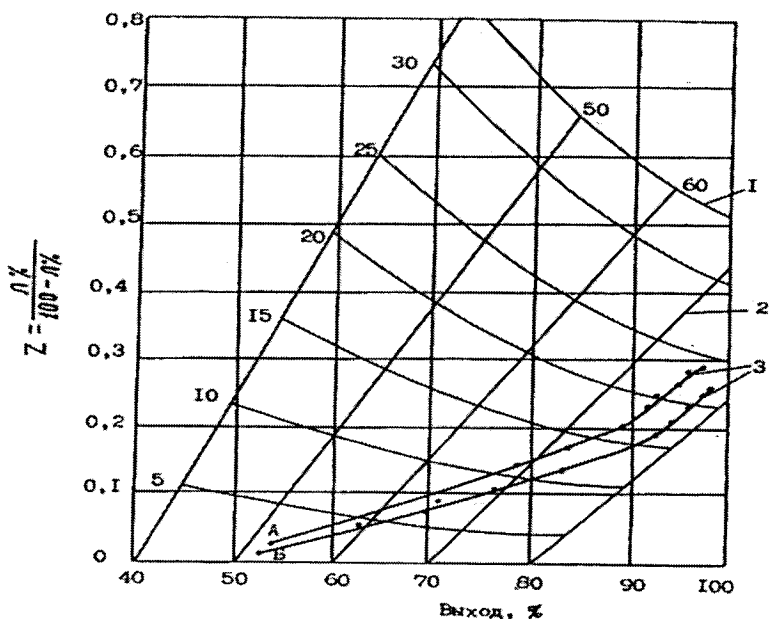


Рис. 3.12 - *Діаграма Росса* для бісульфітної делігніфікації молоді (А) і стиглої (Б) деревини берези: 1 - ізолінії лігніну; 2 - ізолінії вуглеводів; 3 - криві бісульфітної делігніфікації

відкладається показник зміни вмісту лігніну  $Z$ , на осі абсцис - зміна виходу ВНФ, а на діаграмі - ізолінії лігніну і вуглеводів. Рис. 3.12 наочно відображає процес видалення лігніну і розчинення вуглеводів під час процесу бісульфітної делігніфікації молодої і стиглої деревини берези.

Як видно із діаграми Росса, на початковій стадії варіння спостерігається інтенсивне розчинення лігніну при незначному розчиненні вуглеводної частини деревини. Надалі процес варіння супроводжується гідролізом і лігніну, і вуглеводів: вихід лігніну знижується від 17 до 2%, а загальний вихід вуглеводів зменшується від 75 до 52%, тобто гідроліз вуглеводів протікає менш інтенсивно, при цьому вибірковість процесу делігніфікації невисока.

Наведено порівняльне вивчення зміни в процесі варіння ступеня рівномірності делігніфікації деревини шляхом розподілу зразків на умовні геометричні зони. З наведених даних випливає, що в разі делігніфікації берези в будь-який момент процесу зміст лігніну в зовнішніх шарах тріски трохи нижче, ніж у внутрішніх, однак ця різниця незначна.

Рівномірність делігніфікації обох зразків деревини вельми висока. Значення вмісту лігніну в зразку ВНФ із молодої берези вище в порівнянні зі зразком ВНФ із стиглої деревини, що підтверджує більш повільне проходження бісульфітної делігніфікації тонкомірної березової деревини.

Значну роль в процесі делігніфікації деревної сировини грає ступінь розвитку капілярно-пористої системи клітинних оболонок деревини. Вона є шляхами

підведення варильного розчину до компонентів деревини і виведення продуктів реакції, тому має велике значення для успішного здійснення варильного процесу.

На рис. 3.13 наведена лігнін-вуглеводна *діаграма Шмідта* для процесу сульфатного варіння різних представників рослинної сировини.

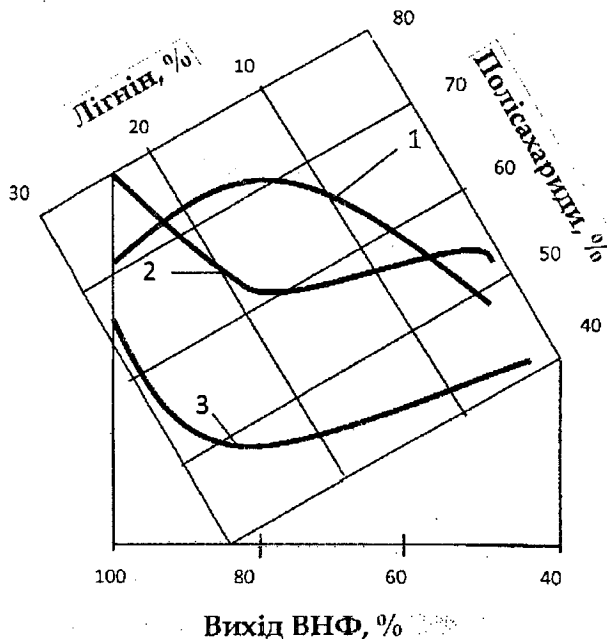


Рис. 3.13 - Лігнін-вуглеводна діаграма Шмідта:

1- багаса; 2 - береза; 3- сосна

Як видно із даних діаграми, за однакового вмісту лігніну (наприклад, 10 % від а.с.с.) вміст полісахаридів у ВНФ із багаси складає 70 %, для берези – 55 %, а для сосни – тільки 46 %, що відповідним чином впливає на вихід ВНФ із досліджених видів рослинної сировини.

На кафедрі екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського запропонована модифікована лігнін-вуглеводна *діаграма Барбаша-Трембус* [16] для визначення найбільш ефективного способу делігніфікації для одного представника рослинної сировини серед різних способів варіння, або для визначення кращої рослинної сировини серед досліджених способів варіння. Так, наприклад, на рис. 3.14 наведена лігнін-вуглеводна діаграма Барбаша-Трембус для різних способів делігніфікації пшеничної соломи.

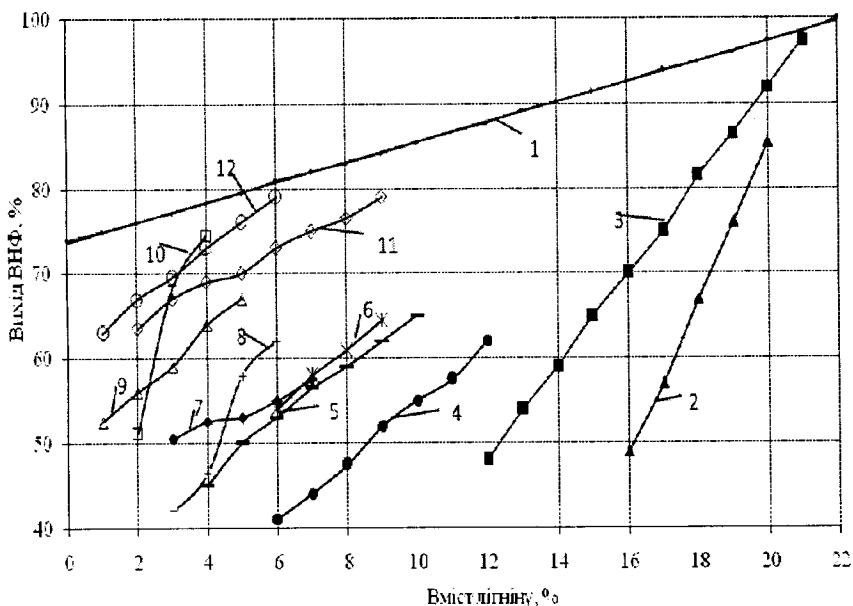


Рис. 3.14 - Лігнін-вуглеводна діаграма Барбаша-Трембус для різних способів делігніфікації пшеничної соломи:  
 1- «лінія ідеальної делігніфікації»; 2 - Ас; 3 - Es; 4 - Na; 5 - 2AS; 6 - 2AS+AQ; 7 - H-Cy; 8 - B-Cy; 9 - ASAE; 10 - ПОК; 11 - ACC; 12 - ACC+AQ

Запропонована діаграма відрізняється від відомих діаграм Гірца, Росса, Шмідта методологією її побудови. Діаграма побудована наступним чином: на вісі ординат відкладається вихід одержаних ВНФ від 40% (для наочності на декілька відсотків нижче вмісту целюлози у рослинній сировині) до 100%. По осі ординат також відкладається точка, що відповідає вмісту в рослинній сировині холоцелюлози (сума целюлози, пентозанів і гексозанів). По осі абсцис зліва направо відкладається вміст лігніну у відсотках в ВНФ від нуля до максимального значення вмісту лігніну в рослинній сировині. Перетин горизонтальної лінії 100 % ВНФ виходу і вертикальної лінії вмісту лігніну в рослинній сировині дає точку, що відповідає початковому вмісту всіх компонентів рослинної сировини (целюлози, геміцелюлози, лігніну, смол, жирів, восків, мінеральних та екстрактивних речовин). Лінія, що з'єднує цю точку з вмістом холоцелюлози, може розглядатися як лінія «ідеальної делігніфікації». Вона характеризує максимальний вміст полісахаридів рослинної сировини для певного вмісту залишкового лігніну в ВНФ. Тому, чим ближче лінія конкретного процесу делігніфікації до лінії «ідеальної» делігніфікації для певного значення залишкового вмісту лігніну, тим більше вихід полісахаридів у одержаному ВНФ за рахунок збереження вуглеводів (целюлози і геміцелюлози).

Із наведеної на рис. 3.14 діаграми можна зробити висновок про те, що вищевказані способи делігніфікації пшеничної соломи за ефективністю одержання ВНФ наближаються до «лінії ідеальної делігніфікації» у такій послідовності: Ас - Es - Na - Н-Су - Б-Су - 2AS - 2AS+AQ - ASAE- ПОК - ACC - ACC+AQ. Розташування досліджених способів делігніфікації у такій послідовності свідчить про

те, що органосольвентні способи варіння ВНФ дозволяють більш вибірково (за виключенням Ас і Еs) вилучати лігнін із соломи пшениці і одержувати ВНФ з більшим вмістом полісахаридів ніж, наприклад, традиційними Na, H-Cy, B-Cy способами варіння.

На рис. 3.15 наведено приклад застосування лігнін-вуглеводної діаграми Барбаша-Трембус для лужно-сульфітно-спиртової делігніфікації різних представників недеревної рослинної сировини [19].

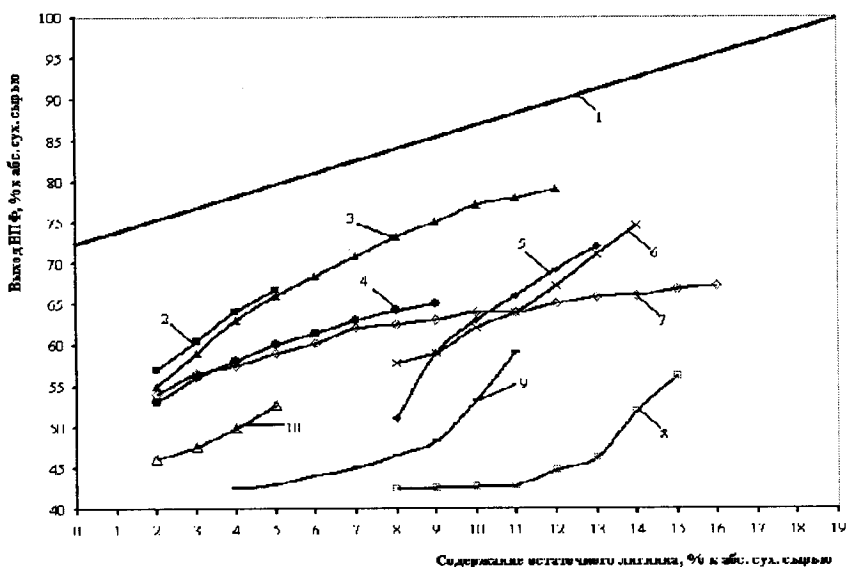


Рис. 3.15 – Лігнін-вуглеводна діаграма Барбаша-Трембус для лужно-сульфітно-спиртової делігніфікації різних представників недеревної рослинної сировини: 1- «лінія ідеальної делігніфікації»; 2- пшенична солома; 3- кукурудза; 4- сорго; 5- мальва; 6- сіда; 7- коноплі; 8- щавнат; 9- соя; 10- амарант

З наведеної діаграми можна зробити висновок про те, що за ступенем наближення до лінії «ідеальної делігніфікації»



лужно-сульфітно-спиртовим способом варіння досліджені представники недеревної рослинної сировини розташовуються в такий ряд: щавнат - соя - амарант - конопель - сіда багаторічна - мальва - сорго багаторічне - стебла кукурудзи - пшенична солома. Тобто, лужно-сульфітно-спиртовим способом найбільш ефективно одержувати ВНФ із пшеничної соломи.

### **Контрольні питання:**

1. Перерахуйте основні положення концепції зеленої економіки та наведіть приклади зелених технологій переробки рослинної сировини.
2. В чому полягає суть процесу вибухового автогідролізу рослинної сировини?
3. Вкажіть переваги і недоліки органосольвентних способів варіння целюлози.
4. В чому полягають переваги гідротропного способу варіння?
5. За якими показниками визначається оцінка придатності рослинної сировини для виробництва целюлози?
6. Як визначаються показники селективності і кінетичні характеристики процесів делігніфікації рослинної сировини?
7. Дайте характеристику лігнін-вуглеводним діаграмам для визначення найбільш ефективного способу делігніфікації.

## Розділ 4

### ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОВКИ ЦЕЛЮЛОЗИ У ТОВАРИ ШИРОКОГО ВЖИТКУ

Целюлоза є найбільш поширеною органічною сполукою у світі, яка щорічно продукується за рахунок фотосинтезу в кількості до  $7.5 \times 10^{10}$  тонн. Целюлоза як основний структурний компонент клітинних стінок рослинної сировини є перспективним матеріалом для виробництва різних товарів широкого вжитку.

Як відомо, целюлоза є полісахаридом  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , макромолекула якого складається із ланок  $\beta$ -D-глюкопіранози, що з'єднані між собою 1-4-глікозидним зв'язком (рис. 4.1),

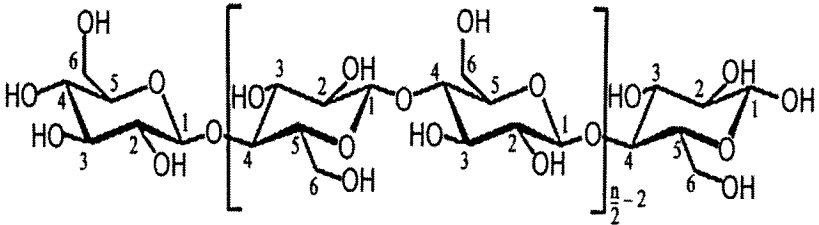


Рис. 4.1 - Макромолекула целюлози за Хеурсом [8]

де:  $n$  - ступінь полімеризації (СП) целюлози, який визначає її властивості і залежить як від виду рослини, так і умов вилучення із неї целюлози.

За рахунок реакції фотосинтезу близько 36 окремих целюлозних макромолекул угруповуються в елементарні фібрили, які, в свою чергу, об'єднуються в так звані мікрофібрили, а останні - у макрофібрили.

Схематично на рис. 4.2 наведена макро- і мікроструктура рослинної сировини [20].

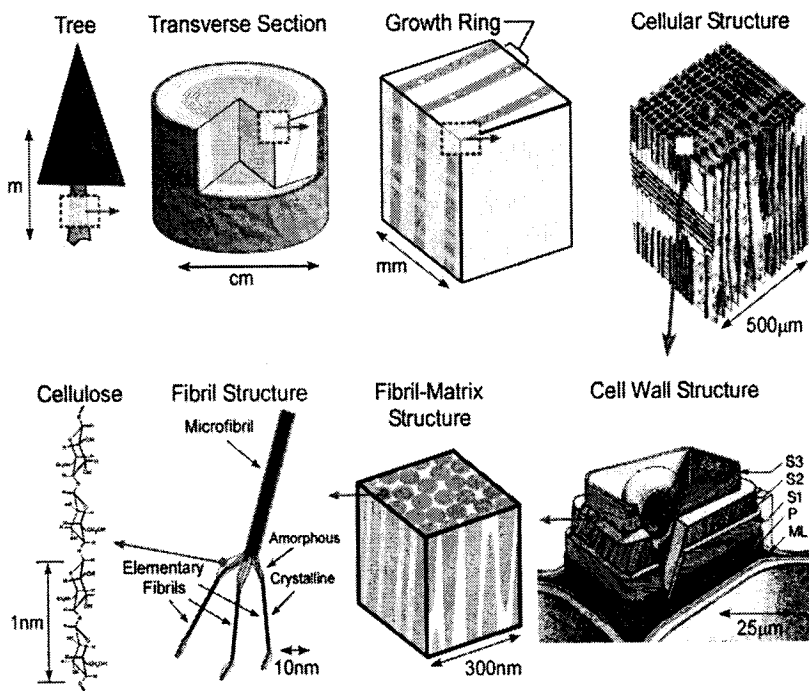


Рис. 4.2 – Макро- і мікроструктура рослинної сировини

Внутрішня ієрархічна структура, наприклад, дерева охоплює кілька розмірних порядків: метрами вимірюється ціле дерево, сантиметрами - поперечний зріз дерева (серцевина, ядро, заболонь і кора), міліметрами - річні кільця (вік дерева), десятками мікрометрів - макробудова клітин, мікрометрами - мікробудова клітинної стінки, десятками нанометрів - діаметр целюлозних мікрофібрил в матриці геміцелюлози і лігніну, нанометрами - діаметр

елементарних фібрил, а довжина молекули целюлози дорівнює близько 1 нм.

Діаметр елементарних фібрил становить близько 5 нм, а діаметр мікрофібрили знаходиться у діапазоні від 20 до 50 нм і має кілька мікрометрів у довжину. Мікрофібрили складаються із кристалічних упорядкованих областей та з'єднаних разом у ланцюг неупорядкованими аморфними областями целюлози. Лінійна (ланцюгова) будова фібрил стабілізуються силою складної мережі внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків.

#### 4.1 Технології одержання мікрокристалічної целюлози

Вченими продовжуються дослідження нових перспективних матеріалів на основі природних полімерів – різноманітних похідних целюлози, які мають унікальні фізичні, хімічні та фізіологічні властивості. Це зумовлено такими факторами, як зростання використання альтернативної сировини для отримання целюлози, наприклад, із сільськогосподарських відходів, та розробка нових екологічно більш безпечних технологій.

Одним із таких похідних є *мікрокристалічна целюлоза* (МКЦ) – продукт хімічної переробки целюлози, що відрізняється високим ступенем чистоти і високим вмістом впорядкованої частини целюлози з кристалографічною орієнтацією макромолекул. Завдяки унікальній морфологічній структурі та фізико-хімічним властивостям мікрокристалічна целюлоза отримала велике практичне значення та використовується в різних галузях промисловості та техніки, для яких традиційні целюлозні волокна є неприйнятними.

Традиційно мікрокристалічну целюлозу отримують із деревної целюлози та бавовни. Однак, зважаючи на постійне збільшення обсягів використання мікрокристалічної целюлози, потребує вирішення питання використання місцевої сировини і заміни існуючих технологій отримання мікрокристалічної целюлози на більш екологічно безпечні та економічно доцільні методи одержання целюлози із різних видів рослинної сировини.

Для країн, що не мають великих запасів вільної деревини та бавовни, зокрема для України, актуальною проблемою залишається пошук альтернативних джерел сировини. Проте Україна, як держава з розвиненим сільським господарством, щорічно вирощує велику кількість зернових та технічних культур, у результаті переробки яких утворюється значна кількість целюлозовмісних матеріалів.

Серед сільськогосподарських культур, які мають більш довгі волокна, як альтернативні джерела, замість імпоротної бавовняної і хвойної целюлози, можна розглядати волокна льону, конопель, кенафу.

Мікрокристалічна целюлоза виготовляється методом обробки целюлози кислотним гідролізом до часткового розчинення і подальшим видаленням менш впорядкованих аморфних ділянок полісахариду. Кінцевий продукт містить переважно кристалічні агрегати. Іншими словами, мікрокристалічна целюлоза – це очищена, частково деполімеризована целюлоза, що становить білий або майже білий, без запаху і смаку кристалічний порошок, який складається з пористих частинок. Сорти мікрокристалічної целюлози відрізняються розміром частинок і вмістом вологи, відповідно мають різні властивості та сферу застосування.

Традиційно МКЦ отримують із деревної целюлози та бавовни. Були спроби отримання МКЦ з інших джерел, наприклад, із відходів кукурудзяних качанів, багаси, рисової соломи, а також вибіленої целюлози зі стебел бавовнику. Також проводилися вітчизняні дослідження з отримання МКЦ із волокон льону, конопель, кенафу і соломи.

Тому використання недеревної рослинної сировини для отримання МКЦ може бути альтернативою імпортній деревній або бавовняній целюлозі.

Для одержання МКЦ застосовуються наступні *способи переробки рослинної сировини: механічні, термомеханічні, хімічні, радіаційно-хімічні, обробка струмом надвисокої частоти, біологічні*. У промисловості МКЦ частіше отримують хімічним способом, зокрема гідролізом технічної целюлози розчинами різних хімічних речовин (кислот, лугів, кислих солей, пероксидів), що здатні руйнувати структуру клітинної стінки. У процесі такої переробки відбувається часткова деструкція геміцелюлози і лігніну, а також часткова деполімеризація целюлозних макромолекул з видаленням аморфної фракції, що сприяє підвищенню питомої поверхні й сорбційних властивостей МКЦ відносно вихідної сировини. Технічну целюлозу для виробництва МКЦ хімічним способом (гідролізом) одержують переважно із деревини або бавовни з використанням традиційних методів делігніфікації – сульфатним, сульфітним, натронним.

Першою стадією отримання мікрокристалічної целюлози є перетворення фібрильованої целюлози в препарати, відомі під назвою «целюлоза з граничним ступенем полімеризації». *Граничний ступінь полімеризації* целюлози – це відносно постійний ступінь полімеризації

целюлози, який досягається в процесі дуже тривалої деструкції в м'яких умовах або за дуже короткі періоди деструкції в жорстких умовах. Величина граничного ступеня полімеризації залежить у першу чергу від розмірів мікрокристалітів вихідної целюлози і меншою мірою - від умов отримання МКЦ. Для бавовняної МКЦ значення граничного ступеня полімеризації становить 200...300, деревної - 120...280, целюлози віскозних волокон - 30...50 [21].

На першій стадії целюлозу піддають жорсткому кислотному гідролізу, в результаті якого аморфні фракції у целюлозному волокні руйнуються, а целюлозний матеріал перетворюється на висококристалічний препарат. Коли целюлоза вступає в реакцію з кислотою,  $\beta$ -(1-4)-глікозидний і ацетильний зв'язки руйнуються, тим самим ступінь полімеризації зменшується. З іншого боку, окисники впливають на ланцюги целюлози, а гідроксильні групи реагують з утворенням карбонільних і карбоксильних груп.

Надалі для виділення висококристалічної целюлози з граничним ступенем полімеризації, що складається з кількох мільйонів мікрокристалічних агрегатів, окремі мікрокристали препаратів гідролізованої целюлози піддають подальшому подрібненню.

Класичним вважається спосіб отримання МКЦ за допомогою гідролізу природної або гідратної целюлози розчином 2,5 нормальної соляної кислоти за 105 °С до утворення целюлози з граничним ступенем полімеризації. Продукт після розмелювання - це тонкий білий порошок. Зазначений спосіб дає змогу отримувати МКЦ із необхідним ступенем полімеризації в межах 160...200. У той же час, цей спосіб є неекологічним, тому що

виробництво деревної целюлози традиційними способами є шкідливим для довкілля, а також тому, що як реагент використовується соляна кислота, продукти розкладу якої є отруйними. До того ж, як сировина для цього способу використовується деревна або бавовняна целюлоза, яка має високу вартість [22].

Також відомий спосіб отримання МКЦ, для якого в якості сировини використовують вибілену листяну сульфатну целюлозу. Промиту водою вибілену целюлозу переносять у розчин пермоносльфатної кислоти (ПМС) або в розчин, який містить сульфатну кислоту з концентрацією 2,5...10 % і пероксид водню 1,5...10 г/дм<sup>3</sup>. За концентрації целюлози 2,5...6 % і температурі кипіння розчину суспензію витримують протягом 0,5...3,0 год. Потім масу відокремлюють від розчину, промивають водою, висушують. В результаті отримують МКЦ зі ступенем полімеризації 160...200 (за кадоксеном); сорбційною ємністю (по фталазолу, 20 °С) 0,153...0,156. Недоліками способу є використання відносно дорогої сировини – вибіленої листяної сульфатної целюлози, а також високі питомі витрати реагентів на процес отримання МКЦ.

Відомий метод для отримання МКЦ із соломи злакових рослин, суттєвою ознакою якого є механічне розмелювання до порошкоподібного стану повітряно-сухої соломи вівса посівного і його подальший гідроліз та відбілювання розчином сульфатної та пермоносльфатної кислот (або розчином, що містить сульфатну кислоту і пероксид водню, ПМС утворюється під час реакції сірчаної кислоти і пероксиду водню) за відповідної концентрації, атмосферному тиску, температури та тривалості. Механічне розмелювання здійснюють на



вібраційному млині протягом 9 хвилин. Обробку розчином сульфатної та персульфатної кислот проводять при атмосферному тиску та температурі кипіння суміші 100...105 °С протягом 0,5...2,0 год.

Також відомо спосіб пероцтового варіння деревини сумішшю 35 %-го пероксиду водню та 30 %-ї оцтової кислоти в присутності сірчаної кислоти у якості каталізатора за гідромодуля 10...15:1, температури 120...140 °С та тривалості 1...3 години.

Існують й інші способи обробки рослинної сировини для одержання МКЦ, наприклад, метод високотемпературного гідролізу (120...160 °С) з подальшою переробкою на ультрацентрифузі. Однак такі методи приводять до швидкого корозійного зносу обладнання.

Особливістю МКЦ, яка в значній мірі визначає її фізичні та споживчі властивості, а отже, і практичну цінність, є те, що вона складається з окремих висококристалічних агрегатів, що містять сотні і тисячі макромолекул, отриманих шляхом обробки вихідного препарату високої молекулярної маси. Частинки МКЦ складаються з агрегатів макромолекул (що мають ті ж розміри, що і агрегати у вихідному полімері), пов'язаних міцними молекулярними зв'язками, аналогічно тому, як пов'язані між собою дискретні колоїдні частинки.

Одна з характерних властивостей МКЦ – здатність під впливом високих зсувних сил у воді диспергувати з утворенням стійких гелеподібних дисперсій, які містять частинки довжиною порядку 0,4 мкм і товщиною порядку 0,04 мкм. Гелі МКЦ мають високу здатність до утримування води. При цьому характер зміни водоутримання та граничні значення водоутримання (від

250 до 300...320 %) близькі для різних видів МКЦ і суттєво не залежать від їх походження.

Завдяки здатності диспергуватися у водному середовищі МКЦ має високорозвинену гідрофільну поверхню, яка містить дуже велику кількість активних гідроксильних груп. Питома поверхня МКЦ в сухому стані дорівнює 3,5...4,5 м<sup>2</sup>/г і під час її контакту з водою збільшується в десятки разів, що свідчить про набрякання МКЦ. Значення питомої поверхні та водоутримуючої здатності МКЦ істотно залежать від способу диспергування та методу визначення цих показників.

Розглянуті особливості морфологічної структури та властивостей МКЦ обумовлюють успішне застосування цієї найбільш чистої форми целюлози в різних областях і демонструють її переваги над іншими видами целюлозних матеріалів. МКЦ, завдяки унікальності морфологічної структури і фізико-хімічних властивостей, у вигляді порошку та гелю знаходить широке застосування в різних галузях промисловості та техніки, для яких неможливе використання традиційних целюлозних волокон.

Висока хімічна чистота та фізіологічна інертність МКЦ в поєднанні з іншими цінними якостями (хімічна стійкість, нерозчинність у воді і органічних розчинниках, відсутність смаку, запаху та забарвлення) дозволяють використовувати її в якості наповнювача, стабілізатора й емульгатора в харчовій, косметичній та фармацевтичній промисловості. МКЦ використовують як наповнювач у виробництві пластичних мас, керамічних вогнетривких матеріалів і порцеляни, як стабілізатор водних фарб і різних емульсій, для отримання фільтруючих матеріалів, як зв'язувальна речовина для отримання паперу сухим способом і нетканих матеріалів. В аналітичній хімії МКЦ

використовують у колонній та тонкошаровій хроматографії.

МКЦ можна також застосовувати як вихідний матеріал для отримання різних похідних целюлози – складних і простих ефірів. Отримані етери та естери целюлози на відміну від аналогічних високомолекулярних похідних мають знижений середній ступінь полімеризації та можуть бути переведені в розчин у значно більших концентраціях. Крім того, МКЦ можна використовувати як матрицю для отримання целюлозних нанокompatитів, що містять стабілізовані наночастинки перехідних металів, а також як вихідний матеріал для отримання нанокристалічної целюлози.

З іншими результатами одержання МКЦ із різних представників рослинної сировини, виконаними на кафедрі екології на технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського, можна ознайомитися в літературі [23-25]. Так, наприклад, в результаті виконання наступної послідовності стадій обробки волокон конопель, наведеної на рис. 4.3, отримана МКЦ, яка після гідролізу мала наступні показники якості (табл. 4.1).

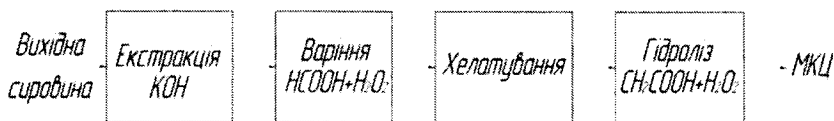


Рис. 4.3 – Блок-схема процесу отримання МКЦ із волокон конопель

У табл. 4.1 наведено вимоги Європейської фармакопеї до МКЦ та значення показників для МКЦ із волокон льону,

отриманої в лабораторії кафедри екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Таблиця 4.1 – Показники МКЦ із волокон льону

Показники	Вимоги Європейської фармакопеї	Значення показників
Опис зовнішнього вигляду	Білий або практично білий, дуже дрібний або гранульований порошок	Білий, дуже дрібний порошок
Ідентифікація	Якісна реакція. Синьо – фіолетове забарвлення з йодованим розчином хлориду цинка	Відповідає
Ступінь полімеризації	Не більше 350	168
pH	Від 5,0 до 7,5	5,4
Питома електропровідність	Не більше 75 мкСм *см <sup>-1</sup>	52,0 мкСм *см <sup>-1</sup>
Втрата у масі при висушуванні	Не більше 7 %	4,0 %
Сульфатна зола	Не більше 0,1 %	0,05 %

Для порівняння у табл. 4.2 наведено показники МКЦ із волокон конопель, отриманої в лабораторії кафедри екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського в результаті послідовної обробки волокон

Таблиця 4.2 – Показники МКЦ із волокон конопель

Показники якості	Вимоги ТУ 9199-001-07508109	Результати
Зовнішній вигляд і колір	однорідний порошок білого або злегка жовтувато-сіруватого кольору	злегка сіруватого забарвлення характеру
Ступінь полімеризації	не більше 200	80
pH водневої витяжки	5,0-7,5	6,0
Масова частка води, %	не більше 6,0	5,0
Масова доля золи, %	не більше 0,3	0,1

конопель екстракцією КОН і розчином пероксимурашиної кислоти згідно із блок-схемою, наведеної на рис. 4.3. Як видно із наведених у табл. 4.1 і 4.2 даних, отримані зразки МКЦ відповідають вимогам Європейської фармакопеї і технічних умов, а тому можуть використовуватися у фармацевтичній промисловості у виробництві лікарських препаратів, у хімічній промисловості як сорбент, наповнювач у виробництві пластичних мас, стабілізатор водневих фарб та інших емульсій.

#### 4.2 Технології використання мікрокристалічної целюлози в композиції лікарських пігулок

На сьогодні найбільш стрімко розвивається сфера застосування МКЦ у фармацевтичній і медичній промисловості. У виробництві твердих лікарських форм

(таблеток, капсул і гранул) МКЦ застосовується як наповнювач, який виявляє зв'язувальні властивості і покращує ковзання. Використання МКЦ дозволяє підвищити сипучість і здатність до пресування пігулок, забезпечує можливість прямого пресування і сухого гранулювання лікарського порошку, збільшує міцність пігулок. Під час виготовлення лікарських форм методами вологого гранулювання та екструзії застосування МКЦ сприяє сферонізації гранул і робить їх більш гладкими. Завдяки хімічній чистоті і низькому вологовмісту МКЦ забезпечує отримання таблеток, які характеризуються високою хімічною стійкістю і стабільністю забарвлення.

Вивчення модельних систем «МКЦ - лікарська речовина» дозволило виявити деякі специфічні особливості препаратів, які одержують із використанням МКЦ, і відкрило нові можливості її застосування у виробництві твердих лікарських форм. У ряді досліджень показано, що в процесі приготування лікарських форм (особливо із застосуванням механічної активації) між МКЦ і молекулами лікарських речовин, що містять різноманітні функціональні групи, має місце фізико-хімічна взаємодія досить складного характеру, обумовлене утворенням водневих зв'язків, силами Ван-дер-Ваальса та іншими типами міжмолекулярних взаємодій.

Механізм виділення молекул лікарських речовин, що знаходяться в міжмолекулярній взаємодії з матрицею носія, відрізняється від звичайного механізму розчинення. У той час як внаслідок звичайного розчинення до розчину можуть дифундувати тільки молекули, що знаходяться на поверхні твердого тіла, у випадку механічно оброблених сумішей вода послаблює водневі зв'язки між молекулами МКЦ, полегшуючи тим самим виділення молекул

лікарських речовин із матриці. Однак досить сильні міжмолекулярні взаємодії між молекулами лікарської речовин і матриці носія (МКЦ) можуть призводити до уповільнення вивільнення активного інгредієнта і пролонгування дії лікарського засобу. Здатність МКЦ пролонгувати дію лікарських засобів використовується у виробництві матричних таблеток, що забезпечують контрольоване вивільнення активної речовини.

Диспергована до колоїдних розмірів МКЦ стала широко використовуватися як наповнювач і стабілізатор у виробництві суспензійних лікарських форм – гелів, мазей і кремів. Колоїдна МКЦ також рекомендована як компонент зубних паст, що не містять абразивні речовини.

Висока сорбційна здатність МКЦ дозволяє використовувати її як ентеросорбент, який має неспецифічну дезінтоксикаційну дію, та дієтичну добавку, що зменшує всмоктування жирів і холестерину. МКЦ фізіологічно інертна, тому спеціальних обмежень для її використання як харчової добавки не потрібно. Однак зазначено, що крім токсинів МКЦ зв'язує у шлунково-кишковому тракті кальцій, магній і залізо, виводячи їх з організму, і в добовому раціоні людини повинно міститися не більше 25 г целюлози.

Мікрокристалічна целюлоза за кордоном випускається під торговою маркою **Avicel® PH**. У виробництві таблеток використовується кілька сортів мікрокристалічної целюлози марки Avicel [26]:

- МКЦ сорту *Avicel PH-101* (із розміром частинок 50 мкм) найбільш широко застосовується для виробництва таблеток прямим пресуванням або з використанням вологого гранулювання;

- МКЦ сорту *Avicel PH-102* (із розміром частинок 90 мкм) має такий же ступінь пресованості, як і МКЦ сорти *Avicel PH-101*, але при цьому завдяки меншій дисперсності вона покращує текучі властивості порошків, що сприяє більш повному заповненню матриці гранулятом в процесі таблетування;

- МКЦ сорту *Avicel PH-103* характеризується меншим вмістом води в порівнянні з іншими сортами МКЦ та ідеально підходить для таблетування вологочутливих речовин;

- МКЦ сорту *Avicel PH-105* має найменший ступінь дисперсності та застосовується для таблетування грубодисперсних, гранульованих або кристалічних речовин прямим пресуванням. Її також застосовують у суміші з *Avicel PH-101* або *Avicel PH-102* для забезпечення необхідної текучості та/або здатності до пресування.

Схема одержання лікарських пігулок із використанням МКЦ на прикладі виробництва препарату «Рибоксин - БХФЗ» наведена на рис. 4.4. У виробництві препарату як дезінфікуючий розчин використовується 3% розчин  $H_2O_2$  з 0,5 % добавкою миючих речовин, 1% розчин хлораміну Б, 1 % розчин дегміну. Обладнання промивають і дезінфікують 3 %-вим розчином  $H_2O_2$  з наступним промивання дистильованою водою. Для знезараження робочих поверхонь використовують розчин хлораміну Б.

Для виготовлення лікарського препарату «Рибоксин - БХФЗ» на Борщагівському хіміко-фармацевтичному заводі з використанням мікрокристалічної целюлози, яка була одержана на кафедрі екології та технології рослинних полімерів, використовували наступні інгредієнти: інозин; мікрокристалічна целюлоза; магнію стеарат; гідроксопропілцелюлоза; моногідрат лактози; диоксид титану;



магрогол (ПЕГ 3000); триацетин; оксид заліза (Е 172);  
індігокармін (Е 132); тартазин (Е 102).

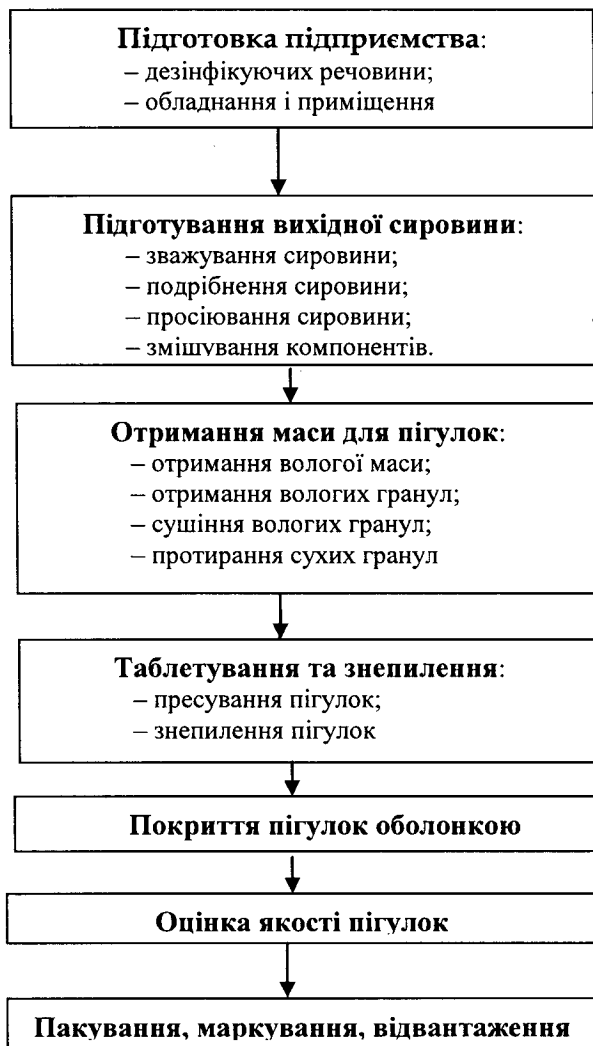


Рис. 4.4 - Технологічна блок-схема виготовлення пігулок з використанням мікрокристалічної целюлози

Усі компоненти окремо один від одного просіюють на обертально-вібраційному ситі. Сито у процесі роботи герметизується кришкою. Готовий продукт і відсів потрапляють у різні лотки, з яких пересипаються у задалегідь підготовлену тару. Змішування зважених лікарських речовин проводять у дезінтеграторі (змішувачі) з метою отримання однорідної суміші.

Процес гранулювання вологої маси проводиться на грануляторах, в яких матеріал протирається через перфоровану сітку (волога маса - 2-5 мм, суха - 1-3 мм).

У процесі сушіння гранули висипають тонким шаром на піддоні і сушать за кімнатної температури, частіше за температури 30-40 °С у сушильних шафах або сушильних приміщеннях. Процес опудрення здійснюють з додаванням розпушуючих речовин. Пресування пігулок проводять у роторній машині, основним робочим вузлом якої є прес-інструмент, що складається із матриць і пуансонів. У процесі пресування пігулок на них і на робочій поверхні пресу утворюється шар пилу. Якщо його не видалити з поверхні пігулок, це призведе до неправильної роботи рахункових і фасувальних машин, а також до ускладнення нанесення поверхневої оболонки. Для запобігання цього, у пресувальних машинах вбудований промисловий пилосос, який забирає пил із зони пресування.

Для нанесення покриття на пігулки готують розчин плівкоутворюючих речовин із гліцерилтриацетату, агенту SE2 та поліетилакрилат-метилакрилату у співвідношенні 1:1. Покриття пігулок оболонкою відбувається у дражувальному котлі, який обертається зі швидкістю 20-25 об/хв. Приготовлений розчин плівкоутворюючих речовин вводять у котел шляхом періодичного їх розбризкування

за допомогою спеціально установлених форсунок, що розташовані в отворах котла. Оболонки пігулок, для кращого їхнього висушування, обдувають повітрям.

Отримані блістери запаковують у картонні коробки (вторинна упаковка) разом із інструкцією по використанню. Пігулки розфасовують по 10 штук у контурні коміркові упаковки (блістери) із поліетилену та алюмінієвої фольги на блістерній машині. На блістері вказують торгову назву препарату, назву фірми-виробника, її логотип, назву і склад діючої речовини, номер серії, «вжити до». На вторинній упаковці вказують торгову назву препарату, назву фірми-виробника, її адресу та логотип, склад діючої речовини, лікарську форму, спосіб використання, кількість пігулок в упаковці, умови зберігання, попереджувачі надписи та штрих-код.

### 4.3 Технології одержання оксигелозози

Розробка методів синтезу похідних целюлози, що мають бактерицидні властивості, дозволяють створити новий тип целюлозного волокна - антимікробні волокна, вироби з яких можуть бути ефективно використані в медицині і деяких галузях промисловості. На всіх стадіях отримання целюлози із рослинної сировини та подальшої хімічної її переробки відбуваються процеси окиснення целюлози, які обумовлені наявністю в кожній її елементарній ланці трьох гідроксильних групи, здатних вступати в реакції окиснення.

Під час окиснення утворюється *оксигелозоза* за рахунок введення в молекулу целюлози нових функціональних груп, зокрема карбонільних і карбоксильних. Під оксигелозозою розуміють суміш

вихідної целюлози і продуктів її початкового окиснення. Від вихідної целюлози оксидцелюлоза відрізняється підвищеним вмістом кисню внаслідок великої кількості карбонільних і карбоксильних груп. Підвищений вміст карбоксильних груп надає оксидцелюлозі нові антисептичні, гомеостатичні, антимікробні властивості.

Ступінь окиснення волокон целюлози залежить від природи окисника та умов окиснення. У літературі описано способи одержання оксидцелюлози з використанням таких окисників, як: гіпохлорит натрію, йодна кислота, оксид азоту, кисень. В процесі дії різних окисників на целюлозу відбувається окиснення, перш за все, більш реакційноздатних первинних гідроксильних груп у шостого атому вуглецю елементарного ланцюга з утворенням карбоксильних груп за нижченаведеної схемою (рис. 4.5).

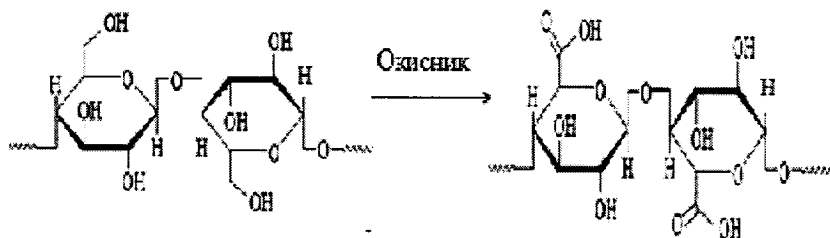


Рис. 4.5 – Схема окиснення первинних гідроксильних груп целюлози з утворенням карбоксильних груп

В той же час, використання цих окисників у промислових умовах викликає технологічні та екологічні проблеми, які вимагають проводити пошук нових екологічно більш безпечних та технологічно більш привабливих речовин. Останнім часом у літературі приводять дані про застосування таких хімічних речовин,

як: пероксид водню; пермоносульфат калію - *Оксон*; фталімід-N-оксі радикал - *ПНО*; 2,2,6,6-тетраметил-піперідін-1 - *ТЕМПО* як окисників для одержання оксицелюлози.

Залежно від методу і глибини окислення оксицелюлози значно відрізняються за властивостями, але всім препаратам оксицелюлози притаманні такі загальні властивості :

- часткова або повна втрата волокнистої структури;
- велика редуруюча спроможність, особливо у оксицелюлози відновного типу (мідне числа можуть досягати залежно від глибини окислення і виду окисника 5-10 і більше). Мідне число підвищується внаслідок окиснення спиртових гідроксильних груп в альдегідні, а також за рахунок гідролітичного розщеплення ланцюгів;

- кислотний характер, про що свідчать витрата NaOH під час титрування оксицелюлози, яка іде для нейтралізації деякої кількості карбоксильних груп. Кислотність оксицелюлози визначають у вигляді так званого *кислотного числа* - число мілілітрів 0,01 N NaOH, необхідного для нейтралізації 1 г оксицелюлози;

- катіонообмінні властивості оксицелюлози, про що свідчить її здатність утримувати катіони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  з розчинів солей. Тому в процесі промивання целюлозної маси після вибілювання недостатньо очищеною водою може підвищуватися зольність целюлози;

- здатність до реакції декарбоксилювання, про що свідчить відщеплення невеликої кількості атомів карбону і виділення деякої кількості фурфуролу за рахунок декарбоксилювання COOH групи у 6-го атома вуглецю в процесі обробки оксицелюлози 12 - 18 % розчином HCl. Це

явище враховують для визначення вмісту пентозанів у вибіленій целюлозі;

- підвищена розчинність оксицелюлози в 8-10 % розчині NaOH, яка підвищується зі зниженням температури. Отриманий розчин має жовтий колір за рахунок присутності альдегідних зв'язків. Підвищена розчинність оксицелюлози в 8-10% розчині NaOH пояснюється тими ж причинами, що й у випадку гідроцелюлози, тобто порушенням морфологічної структури, зниженням ступеня полімеризації, а також наявністю карбоксильних груп. При цьому на внутрішній поверхні целюлози утворюються однойменні заряди, які, притягаючи диполі води, сприяють розчиненню оксицелюлози в розбавленому розчині NaOH.

Целюлоза вельми чутлива до дії окиснювачів завдяки наявності гідроксильних груп і редуруючих ланок. Тому практично будь-який зразок виділеної з рослинних тканин целюлози містить у невеликій кількості карбонільні і карбоксильні групи. Багато процесів хімічної переробки деревини і самої целюлози, в тому числі окиснювальна делігніфікація деревини, вибілювання целюлози, переддозрівання лужної целюлози перед ксантогенуванням супроводжуються окисненням целюлози. Окиснення функціональних груп використовується для модифікування целюлози, а окисненням кінцевих альдегідних груп підвищують стійкість целюлози до деполімеризації в лужному середовищі.

Як відомо [8], окиснювальні реакції функціональних груп целюлози протікають за різними напрямками: окислення первинних спиртових груп до альдегідних або карбоксильних, окислення вторинних спиртових груп з

розривом або без розриву глюкопіранозного циклу. Найлегше окислюються альдегідні групи редуруючих кінцевих ланок. Зазвичай окислювання протікає одночасно в різних напрямках, і склад продуктів окислення дуже неоднорідний. Проте є ряд окиснювачів, дія яких у певних умовах переважає один з напрямків окислення, тобто відбувається вибіркоче окиснення целюлози.

Вибіркове *окиснення альдегідних груп* відбувається під дією хлористої кислоти  $\text{HClO}_2$ , її солей (хлоритів) і діоксиду хлору  $\text{ClO}_2$  в м'яких умовах (рис. 4.6).

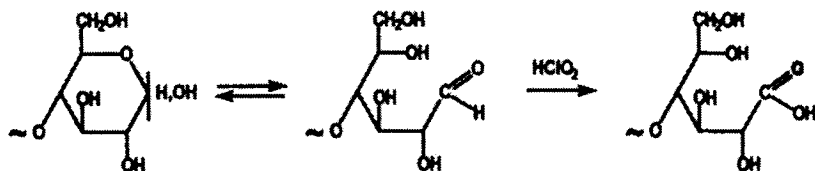


Рис. 4.6 – Реакція окиснення кінцевих альдегідних груп целюлози

Реакція вибіркового окислення в целюлозі кінцевих редуруючих груп антрахіноном або полісульфідами призводить до стабілізації целюлози в процесі варіння в лужному середовищі. Реакція окислення кінцевих альдегідних груп може бути використана для визначення ступеня деструкції целюлози.

Окислення *первинних спиртових груп* целюлози відбувається під дією тетраоксиду азоту  $\text{N}_2\text{O}_4$  в неполярних розчинниках ( $\text{CCl}_4$ ) з утворенням ланок глюкуронової кислоти (рис. 4.7). Монокарбоксилцелюлоза - продукт, що одержується, можна отримати також окисненням целюлози газоподібним діоксидом азоту  $\text{NO}_2$  і

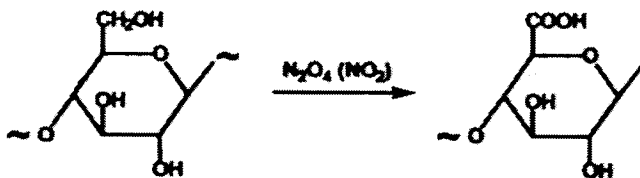


Рис. 4.7 – Реакція окиснення первинних спиртових груп

рідким тетраоксидом азоту. При повному окисненні всіх первинних спиртових груп масова частка карбоксильних груп в окисненій целюлозі становить близько 25%. На практиці отримують оксидцелюлозу з меншим вмістом COOH - груп. Необхідно також відзначити, що крім окиснення у C<sub>(6)</sub> відбувається і часткове окиснення у C<sub>(2)</sub> і C<sub>(3)</sub> з утворенням кетонів та карбоксильних груп. Отже, окиснення в даному випадку не є строго вибірковим. Целюлозу з альдегідними групами в 6-му положенні отримують непрямим шляхом через азидне похідне з 6-хлоро-6-дезоксидцелюлози.

Окиснення *вторинних спиртових груп* целюлози у C<sub>(2)</sub> і C<sub>(3)</sub> з розривом глюкопіранозного циклу проводять водними розчинами йодної кислоти або її солей. Механізм окиснення полягає в утворенні циклічного складного ефіру, що руйнується потім з деструкцією вуглець-вуглецевого зв'язку з утворенням по місцях розриву альдегідних груп (рис. 4.8, а).

Продукт періодатного окиснення целюлози називається діальдегідцелюлозою, яка є дуже нестійкою в лужному середовищі. Вибіркове окиснення целюлози, наприклад, хлоритом натрію з отриманням дікарбоксилцелюлози (рис. 4.8, б) значно підвищує стійкість окисненої



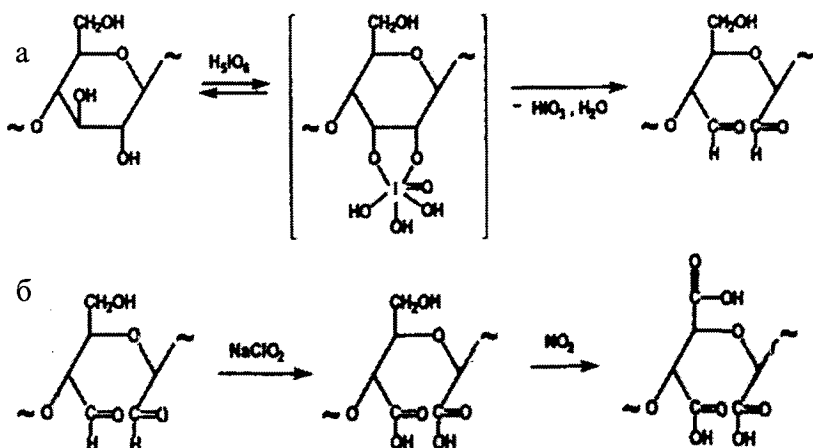


Рис. 4.8 - Окислення вторинних спиртових груп з розривом зв'язку  $C_{(2)}-C_{(3)}$ .

целюлози в лужному середовищі. У свою чергу, в дікарбоксилцелюлозі можна діоксидом азоту окислити первинні спиртові групи і отримати трікарбоксилцелюлозу (рис. 4.8, б).

Введення в макромолекулу целюлози карбонільних і карбоксильних груп і подальше хімічне модифікування окисненої целюлози призводять до отримання похідних целюлози з новими властивостями. Однак основна маса окиснювачів не має вибіркової дії, і окиснювання функціональних груп супроводжується окисною деструкцією целюлози. Ступінь окиснювання целюлози визначатиметься природою окислювача і умовами проведення процесу (концентрацією окислювача, значенням рН середовища, температурою і тривалістю). Наприклад, солі хлорнуватистої кислоти  $\text{HOCl}$  - гіпохлорити в кислому і нейтральному середовищах сильніше окислюють целюлозу, ніж в лужному

середовищі. Однак, якщо в кислому і нейтральному середовищах окислення проходить з утворенням головним чином карбонільних груп у 2-му і 6-му положеннях, то в лужному середовищі відбувається окислення до карбоксильних груп, хоча в першому варіанті оксицелюлоза сильніше деструктурована. Посилення деструкції в нейтральному і кислому середовищах обумовлено утворенням з хлорнуватистої кислоти, поряд з іонами, вільних радикалів  $Cl^*$  і  $ClO^*$ .

Існують різні способи одержання оксицелюлози, які відрізняються як окисником так і кінцевими властивостями одержаної целюлози. Так, наприклад, реакція окиснення целюлозних волокон з ПНО - фталімід-N-оксі радикалом (рис. 4.9), який утворюється із

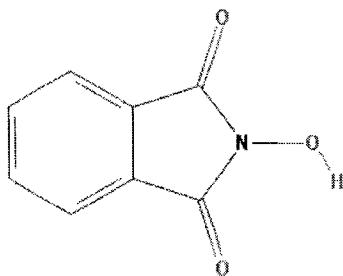


Рис. 4.9 - Будова ПНО

N-гідроксіфталіміду і використовується в органічній хімії як активуючий реагент для одержання карбонових кислот та як окисник для окиснення целюлози за кімнатної температури протягом різних інтервалів часу і різними

кількостями низької концентрації розчину гіпохлориту натрію протікає з високою селективністю первинних гідроксильних груп у  $C_6$  для отримання окисненої целюлози.

Методика отримання оксицелюлози із віскозного волокна під дією ПНО полягає у наступному [27]: 1,5 г волокна диспергують в суміші деіонізованої води (80

мл) і ацетонітрилу (20 мл). NHPI (0,04 г), NaBr (0,25 г) додавали до суспензії і рН доводили до приблизно 10 додаванням 0,4 моль розчину NaOH. Розчин гіпохлориту натрію додавали до суспензії протягом 20 хв., і отриману суспензію перемішували протягом 2 годин за кімнатної температури. Значення рН суспензії безперервно доводили до 10 додаванням розчину NaOH. Окислення зупиняють додаванням 5 мл етанолу і окислені волокна відфільтровували. Окиснені волокна промивали дистильованою водою і HCl 0,5 М. Для нейтралізації NHPI, окислені волокна промивали етанолом 5 мл до рН у фільтраті близько 7. Методом інфрачервоної Фур'є-спектроскопії аналізується вміст карбонільних і карбоксильних груп в одержаній оксидцелюлозі.

Результати показують, що окислені віскозні волокна, що мають різний вміст карбоксильних груп можуть бути отримані за допомогою реакції вихідних волокон сумішшю NHPI, NaClO, NaBr при кімнатній температурі в короткий час. Як правило, збільшення часу реакції і кількості розведеного розчину NaClO підвищує вміст карбоксильних груп. Вибір системи окиснення з NHPI може бути зроблений з урахуванням одержання потрібної ступені окиснення. Найбільш потужна система для окиснення віскозних волокон, як було доведено, NHPI з антрахіноном, яка забезпечує найбільшу кількість негативно заряджених груп. Така система має переваги пов'язані з високою вибірковістю, що відбуваються в м'яких умовах - за кімнатної температури і короткому часу реакції.

Схема реакції окиснення целюлози з використанням реактива 2,2,6,6-тетраметилпіперидін-1-іл - ТЕМПО [28] в лужному середовищі наведено на рис. 4.10.

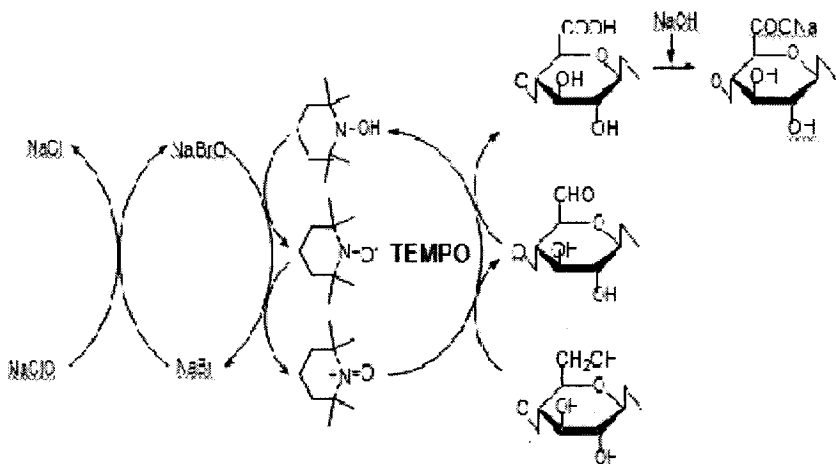


Рис. 4.10 - Схема окиснення целюлози з використанням TEMPO в лужному середовищі

TEMPO окиснення проводять таким чином, що спочатку до суспензії целюлози додають TEMPO і NaBr, після чого вводять розчин NaClO для pH=10,5 і отриману суміш перемішують за кімнатної температури. Таким чином окиснена целюлоза із хвойних і листяних порід целюлози має вміст карбоксильних і альдегідних груп 1,5 і 0,3 ммоль/г.

Відомий також спосіб отримання оксидцелюлози шляхом обробки целюлози реакційною сумішшю, що містить концентровані фосфатну, азотну кислоти і нітрит натрію. Процес окиснення проводять протягом 48 годин, за температури 15 - 28 °С. Завершують реакцію окиснення шляхом додавання надлишку води з подальшим промиванням оксидцелюлози. Цей спосіб дає можливість

отримати оксицелюлозу з вмістом карбоксильних груп від 7 до 23 %.

Продукти окиснення целюлози мають гемостатичну (кровоспинну) дію і широко використовуються в медицині. Окиснену целюлозу почали застосовувати в хірургічній практиці як гемостатичний препарат, що розсмоктується в організмі, ще під час Другої світової війни. Сьогодні матеріали на основі окисненої целюлози широко використовуються в хірургії, наприклад, при резекції нирки, для лікування екстремальних шкірних ран, які довго не загоюються і хронічних ран (виразок), як фармацевтичний наповнювач у твердих (пігулки, мікрочастинки), напівтвердих (гелі), а також рідких (суспензії) лікарських формах. Вивчалася можливість використання окисненої целюлози для загоєння ран слизової оболонки.

У структурі перев'язувальних засобів медичного призначення, незважаючи на відчутний прогрес у цій галузі, ватно-марлеві пов'язки займають основний об'єм. Це пов'язано з високими гігієнічними властивостями целюлозних волокнистих матеріалів, з простотою їх використання, відсутністю токсичності, низькою вартістю, можливістю стерилізації різними способами. Розроблені в даний час технології дозволяють створювати нетканні, тканні та інші форми перев'язувальних засобів на основі целюлозних волокон.

До недоліків перев'язувальних засобів на основі бавовняних волокон відносяться низька капілярність і індіферентність до течії раневого процесу. Їх гігроскопічність підвищують шляхом змішування з гідратцелюлозними волокнами або волокнами хімічної обробки, після чого до введених у макромолекули матриці

функціональних групах приєднується біологічно активна речовина. В даний час модифікація целюлозного носія біологічно активними речовинами може бути здійснена різними способами.

До функціональних груп окисненої целюлози можуть бути приєднані різні антимікробні речовини, які використовуються під час хірургічних операцій. Наприклад, отримана протимікробна композиція, що містить комплекс окисненої регенованої целюлози, ковалентно пов'язаної з антибіотиком широкого спектру дії гентаміцином. Також відомо введення до складу окисненої целюлози цефалексину - антибіотика цефалоспоринового ряду, він має широкий спектр антимікробної дії, активний відносно грампозитивних і грамнегативних патогенних мікроорганізмів.

Відомо спосіб отримання високоокисненої целюлози шляхом двохстадійного її окиснення послідовно йодвмісткими сполуками і оксидами азоту. Одержаний продукт застосовується як нетоксичний кровоспинний, радіопротекторний, антимікробний засіб.

Також отримують пов'язки, що містять шар активованої вуглецевої тканини на основі гідратцелюлози, яка може використовуватися для лікування екземи, свищів, глибоких септичних і мокрих ран.

З ацетату целюлози отримують високоорієнтовані, високоміцні гідратцелюлозні нитки, які характеризуються високим модулем еластичності і після обробки перетворюються на розсмоктувальні шовні хірургічні нитки, терміни розпаду яких в співпадають з термінами загоєння ран і можуть регулюватися.

Створено матеріал на основі частково окисненої целюлози для зупинки кровотеч, що містить

діальдегідцелюлозу зі ступенем окиснення 6,5. Крім того, отриманий матеріал можна використовувати для зупинки кровотеч з глибоких колотих, кульових і мінно-осколкових ран складної конфігурації.

Окиснена регенерована целюлоза випускається в трьох видах: тканини тонкого плетіння (Surgicel Original); міцного трикотажного полотна, яке можна різати і зшивати без зношування (Surgicel Nu-Knit); у вигляді волоконного матеріалу, призначеного для введення в важкодоступні нестандартні ділянки кровотечі (Surgicel Fibrillar). Принцип гемостатичної дії окисненої регенерованої целюлози полягає в тому, що під час контакту з кров'ю створюється кисле середовище (рН 2,5-3,0), яке підсилює гемостатичні якості окисненої відновленої целюлози. У кислому середовищі власні тромбоцити і еритроцити, що виділили кислий гематин, виконують роль каркасу для утворення тромбоцитарного згустку. Кисле середовище в зоні шкідливого впливу створює умови для протимікробної активності окисненої регенерованої целюлози, в тому числі і щодо антибіотико-резистентних мікроорганізмів, оскільки низький рН впливає на досить широкий спектр бактерій і, на відміну від антибіотиків, не має вузько специфічного механізму дії.

На основі окисненої целюлози випускаються різні фармакологічні препарати. Наприклад, препарат «Процелан» випускається у вигляді мазі і серветок та застосовується для зупинки кровотечі, має знеболюючу і антимікробну дію, створює сприятливі умови для регенерації тканин і, тим самим, сприяє швидкому загоєнню ран, а також охороняє рану від механічного пошкодження і проникнення інфекції.

Препарат «Цісплацел» використовується для проведення локальної хіміотерапії після повного або часткового видалення пухлин головного мозку незалежно від ступеня їх злоякісності, а також після видалення злоякісних новоутворень в області голови та шиї.

Препарат «Лінкоцел» випускається у вигляді гелю і застосовується для лікування гнійно-запальних захворювань шкіри і слизових оболонок. Аналогічне застосування має препарат «Оксіцеланим», що випускається у вигляді серветок. Цей препарат також може використовуватися для профілактики гнійно-септичних ускладнень після хірургічних і гінекологічних операцій. Результати одержання оксицелюлози із бавовняних волокон дією різних окисників: пероксиду водню, Оксону, ПНО, які були виконані на кафедрі екології та технології рослинних полімерів НТУУ «КПІ», наведено у статті [29], а в табл. 4.3 для прикладу наведено вплив температури процесу окиснення бавовняних волокон, витрат ПНО і гіпохлориту натрію на вміст карбоксильних груп в оксицелюлозі. Отримані результати свідчать про те, що збільшення тривалості окиснення волокон бавовни дією розглянутих окисників, концентрації окисників і температури процесу окиснення закономірно призводить до зростання вмісту карбоксильних груп в одержаній оксицелюлозі.

В роботі також встановлено, що досліджені окисники для одержання оксицелюлози із бавовняних волокон за збільшенням ефективності можна розташувати в наступний ряд: пероксид водню – Оксон – ПНО.

Результати проведених нами досліджень з окиснення волокон бавовни реагентом ТЕМПО наведено на рис. 4.11.



Таблиця 4.3 - Залежність вмісту карбоксильних груп від різних технологічних параметрів процесу окиснення волокон бавовни ПІНО

Витрата ПІНО, % від а.с.с.	Витрата NaOCl, мл	Температура, °С	Вміст COOH, %
2,7	10	20	1,44
10	10	20	1,62
2,7	30	20	2,25
10	30	20	2,39
2,7	10	60	1,57
10	10	60	1,79
2,7	30	60	2,63
10	30	60	2,71
6,5	20	40	1,98
6,5	20	40	1,99

Визначення карбоксильних (COOH)-груп в оксидцелюлозі виконували за кальцій-ацетатним методом. Для цього спочатку целюлозу переводять у кислотну форму, для чого 0,5 г бавовняного волокна замочували 0,01М розчином соляної кислоти на 60 хв. Далі волокно промивали дистильованою водою та заливали 50 мл води і 30 мл 0,25 М розчину Са-ацетату, герметично закривали і 120 хв проходили реакцію при інтенсивному струшуванні. Після закінчення часу з колби піпеткою відбирали розчин по 30 мл на одне титрування. Титрування проводили 0,01 М розчином NaOH. Об'єм розчину, що витрачається на титрування, підставляли у формулу:

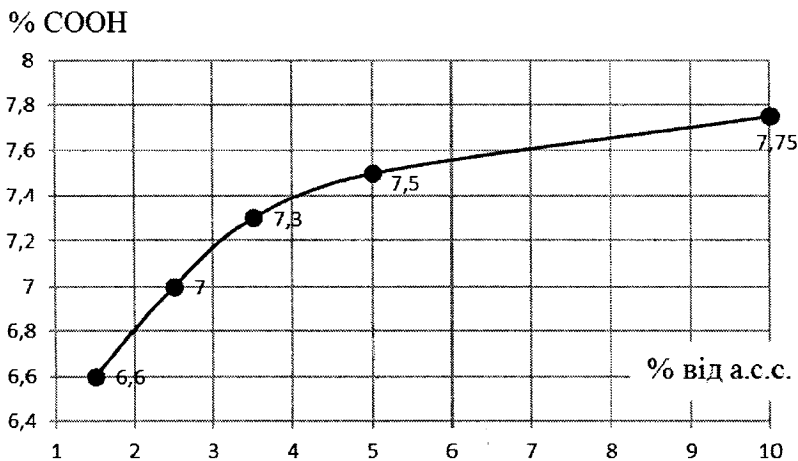


Рис. 4.11 – Залежність вмісту карбоксильних груп від витрати ТЕМПО

$$\text{COOH} = \frac{80}{30} \frac{0.01MV(\text{NaOH})}{m(1 - \frac{w}{100})}, \text{ ммоль/г}$$

де:  $0.01MV(\text{NaOH})$  – об'єм  $0.01M$   $\text{NaOH}$ , що пішов на титрування, мл;  $m$  – маса волокна взята для аналізу, г;  $w$  – вологість волокна, %.

У результаті проведених нами досліджень доведено, що лужно-пероцтово-кислотною делігніфікацією волокон льону можна одержати целюлозу з низьким вмістом лігніну і золи. Подальша обробка льняної целюлози дією розчину ТЕМПО дозволяє одержати оксигелюлозу з високим вмістом карбоксильних груп, які надають оксигелюлозі антисептичні, гомеостатичні, антимікробні властивості.

#### 4.4 Класифікація наноматеріалів на основі целюлози

Останнім часом багато нових видів продукції було розроблено і впроваджено на основі нанотехнологій. Новим класом наноматеріалів є *нанокристалічна целюлоза* (НКЦ), яка отримується кислотним гідролізом целюлозних волокон. У порівнянні з волокнами целюлози, НКЦ має багато переваг, такі як: нанорозмірність, висока питома міцність і модуль Юнга, висока площа поверхні, унікальні оптичні властивості. Ці значні її фізико-хімічні властивості і широке застосування привертають інтерес із боку вчених-дослідників та підприємців.

Під *наноцелюлозою* розуміють групу матеріалів, які складаються із частинок целюлози, зменшених до нанорозмірів, та які відрізняються один від одного джерелами, методами отримання та деякими властивостями. Їх ще називають нанокристаллами, наночастинками, віскерами. Сімейство наноцелюлозних матеріалів наведено в табл. 4.4 [30].

Нанокристалічна целюлоза (НКЦ) складається із паличкоподібних кристалів целюлози із шириною 5 - 70 нм та довжиною між 100 нм і декілька мікрометрів, відповідно. Вони утворюються шляхом видалення аморфних секцій очищеної целюлози методом кислотного гідролізу, після якого часто проводять ультразвукову обробку. Джерела целюлози можуть бути різноманітні, а їх ступінь кристалічності сильно впливає на розміри вивільнених кристалів: бавовна та деревина мають 90 % кристалічності та утворюють наночастинки із шириною 5 - 10 нм та довжиною 100 - 300 нм. А інші джерела целюлози, наприклад, водорості або бактерії мають високу

Таблиця 4.4 – Сімейство наноцелюлозних матеріалів

Тип наноцелюлози	Синонімічні назви	Джерела отримання	Утворення та середні розміри
Мікрофібрильована целюлоза (МФЦ) або нанофібрильована целюлоза (НФЦ, CNF)	Нановолокна та мікрофібрили	Деревина, цукровий буряк, картопляні клубні, конопля, льон	Деламінація механічним тиском та/чи після хімічної обробки; Діаметр: 5 – 60 нм; Довжина: кілька мікрометрів
Нанокристалічна целюлоза (НКЦ, CNC)	Целюлозні нанокристали, кристаліти, віскери	Деревина, бавовна, конопля, льон, пшенична солома, рамі, целюлоза із водоростей	Кислотний гідроліз целюлози; Діаметр: 5 – 70 нм; Довжина: 100 – 250 нм
Бактеріальна наноцелюлоза (БНЦ, BC)	Бактеріальна целюлоза, мікробіальна целюлоза	Низькомолекулярні цукри та спирти	Бактеріальний синтез; Діаметр: 20 – 100 нм

полідисперсність, утворюючи кристали із шириною 5 – 60 нм, довжиною від 100 нм до кількох мікрометрів.

Умовне зображення целюлозних нанокристалів показано на рис. 4.12 [31].

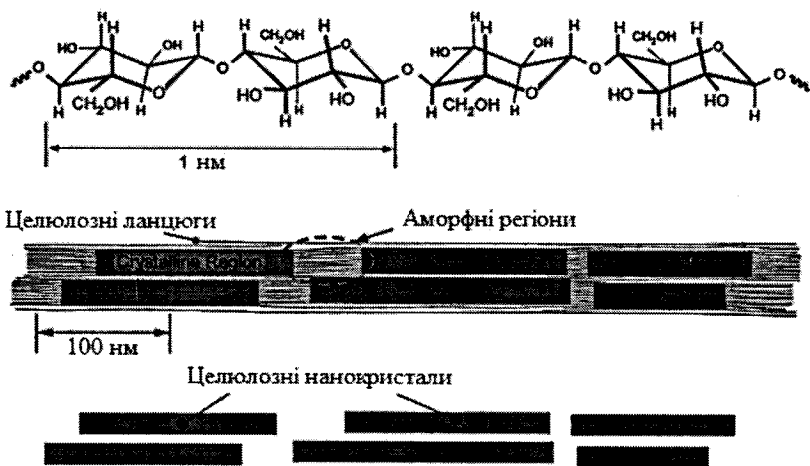


Рис. 4.12 – Будова целюлозних мікрофібрил

Цікавість до наноцелюлози обумовлена рядом її властивостей. Внаслідок форми та розмірів целюлозних нанокристалів суспензії НКЦ проявляють оптичні характеристики нематичного холестеричного рідкого кристалу. Цікаво, що цей хіральный нематичний порядок може зберігатися навіть після випаровування розчинника із плівки целюлози.

Дослідження показали [32], що нанокристали орієнтовані випадковим чином у дуже розбавленому середовищі (ізотропна фаза). Коли концентрація нанокристалів зростає, відбувається переорієнтація в холестеричну рідкокристалічну фазу. Це пояснюється тим,

що частинки укрупнюються для утворення анізотропної фази, яка характеризується однонапрямленим самостійним орієнтуванням частинок НКЦ. Коли суспензія досягає критичної концентрації, утворюється хіральна холестерична упорядкована фаза (рис. 4.13).

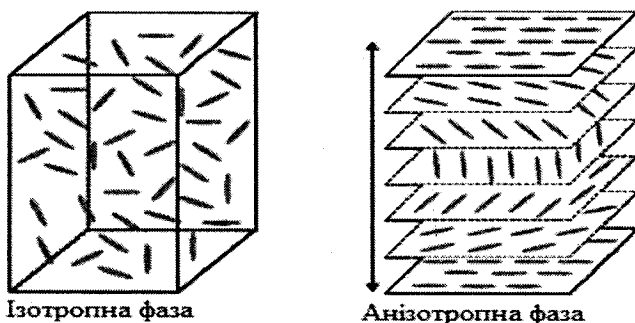


Рис. 4.13 - Схематичне зображення самостійного орієнтування частинок нанокристалічної целюлози

Хоча НКЦ близька за розміром до мікрофібрильованої целюлози (МФЦ), вона має дуже обмежену гнучкість, оскільки вона не містить аморфних регіонів, а має кристалічну продовугувату паличкоподібну форму. Кристали НКЦ також мають різну геометрію, залежно від їх біологічного походження. Наприклад, целюлоза із водоростей має прямокутну будову, а ланцюги бактеріальної целюлози мають форму скручених стрічок.

Жорсткі паличкоподібні кристали наноцелюлози мають діаметр в діапазоні 10-20 нм і довжину кілька сотень нанометрів (рис. 4.14). Таким чином, відносна ступінь кристалічності і геометричне співвідношення сторін, тобто довжини до діаметру ( $L/D$ ), є дуже важливими параметрами контролювання властивостей матеріалів на

основі НКЦ. Важлива характеристика НКЦ, одержаної в процесі гідролізу сульфатною кислотою, полягає у підвищеній її стабільності у водних розчинах за рахунок утворення сульфатних ефірних груп на їх поверхні, які мають негативні заряди. Для характеристики будови наноцелюлози використовуються різні типи інструментів.

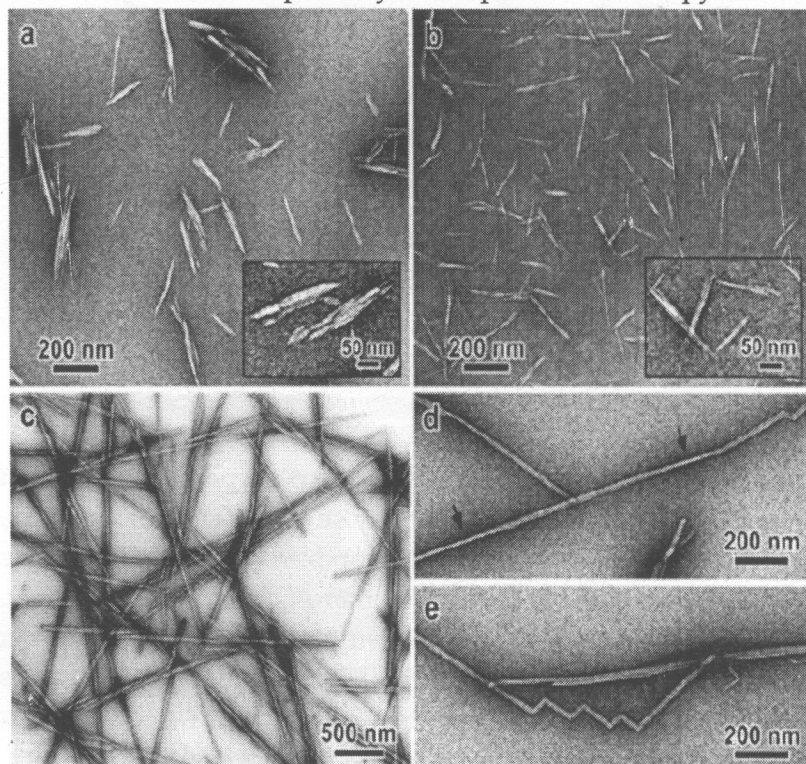


Рис. 4.14 - TEM мікрофотографії нанокристалів, отриманих в результаті гідролізу сульфатною кислотою різних целюлоз: бавовни (а), деревини (б), МКЦ Avicel (с), оболонок (d-e).

Найбільш традиційним і поширеним є трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), яка може безпосередньо забезпечувати зображення з високою роздільною

здатністю. Крім того, для вивчення морфології НКЦ використовується скануюча електронна мікроскопія (SEM), атомно-силова мікроскопія (AFM), мало-кутове розсіювання нейтронів і поляризоване і деполіризоване динамічне розсіювання світла (DLS, DDLS).

#### 4.5 Методи одержання наноцелюлози

Оброблення кислотою, кислотний гідроліз, - є основним процесом, який використовується для виробництва нанокристалічної целюлози. Природна целюлоза складається з аморфних і кристалічних ділянок, з яких аморфні мають меншу щільність. Тому, коли целюлозні волокна піддають обробці кислотою, аморфні ділянки руйнуються, вивільняючи окремі кристали.

Властивості наноцелюлози залежать від різних факторів, таких як, джерела одержання целюлози, тривалості реакції і температури, а також типу кислоти, яка використовується для гідролізу. У випадку HCl частинки НКЦ мають слабкий негативний заряд, і більш сильний негативний заряд у випадку використання  $H_2SO_4$  за рахунок сульфатних естерних груп. За рахунок своєї високої здатності до відштовхування, суспензії НКЦ, приготовлені із сульфатною кислотою, мають високу колоїдну стабільність.

Дослідженнями встановлено [33], що ступінь кристалічності, розмір частинок у водній суспензії, питома поверхня та об'єм пор НКЦ залежить від тривалості гідролізу і концентрації кислот. Чим більше тривалість реакції, тим коротші кристали утворюються. Але із збільшенням кількості сульфатних груп відбувається зменшення температури термодеструкції НКЦ. Коли із



такої дисперсії випаровується вода, нанокристали намагаються набути такої конфігурації, яка б мінімізувала існуючі електростатичні взаємодії. Однорідні концентровані суспензії самостійно організуються в рідкокристалічні форми. Геометричні характеристики наноцелюлози в залежності від джерела целюлози наведено у табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Залежність розмірів наночастинок від джерела целюлози [34]

Джерело целюлози	Ширина, нм	Довжина, нм
Хвойна деревина	3-4	100-200
Листяна деревина	4-5	140-150
Бавовна	8	200-300
Бавовняний лінтер	10-20	100-200
МКЦ	3-48	35-265
Рамі	6-8	100-250
Бактерії	10-50	100-1000
Водорості	10	500-1000

Після висушування суспензії наноцелюлози на повітрі, або в сильному однорідному магнітному полі, або шляхом повільного випаровування утворюються тверді прозорі плівки. Показано, що варіюванням вмісту іонів в суспензіях НКЦ можна отримати плівки із унікальними оптичними властивостями, наприклад, здатністю до відбивання кольорового світла, а також неможливістю їх

підробити через те, що оптичні властивості будуть унікальні для кожної плівки.

Коли сульфатна кислота додається як агент гідролізу, вона хімічно реагує із поверхневими гідроксильними групами наноцелюлози. В результаті утворюються поверхневі негативно заряджені сульфатні групи, які покращують однорідне диспергування віскерів у воді за допомогою електростатичного відштовхування. З цього можна зробити висновок, що постійне видалення водної фази повинно змусити нанокристали зайняти конфігурацію, яка б могла максимально зменшити електростатичну взаємодію. І справді, однорідні концентровані суспензії самоорганізуються в надзвичайні рідкокристалічні угруповання.

Цей феномен самоорганізації був відкритий під час появи унікальних візерунків, що отримуються із суспензії під час поляризованої оптичної мікроскопії, що вказує на хіральне упорядкування. Але найбільш важлива знахідка в тому, що це упорядкування залишається навіть після повного випаровування води у прозорих плівках наноцелюлози. Ці плівки мають великий потенціал застосування у багатьох видах покривних матеріалів для декорації, або створення паперу із високим захистом. Такі оптичні властивості неможливо відтворити друком або фотокопіюванням.

Критична концентрація сульфатних нанокристалів, необхідна для формування впорядкованих нематичних фаз в безелектролітних водних суспензіях, залежить від ступеню поверхневого заряду та, зазвичай, знаходиться в проміжку між 1 % та 10 %.

Рівновага анізотропної та ізотропної фаз чутлива до присутності електролітів та специфічної природи

протионів електролітів. Кількісними дослідженнями змін складу ізотропної та анізотропної фаз як функції концентрації електроліту у випадку одночасного співіснування двох фаз встановлено, що збільшення кількості доданого електроліту зменшує утворення анізотропної фази. Для неорганічних протионів критична концентрація формування упорядкованої фази зростає у загальному випадку як функція збільшення радіуса Ван-дер-Ваальса в порядку  $H^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$ . Для таких органічних протионів, як:  $NH_4^+$ ,  $(CH_3)_4N^+$ ,  $(CH_3CH_2)_4N^+$ ,  $(CH_3CH_2CH_2)_4N^+$ ,  $(CH_3)_3HN^+$  та  $(CH_3CH_2)_3HN^+$  критична концентрація залежить від відносного гідрофобного притягіння та стеричного відштовхування. Зазвичай, в більшості робіт на цю тему було показано, що критична концентрація зростає із зростанням розміру протиона. Також було показано, що хімічна природа протиона також впливає на стабільність, температурну залежність розділення фаз, редиспергування висушених зразків. Наноцелюлоза, отримана гідролізом із сульфатною кислотою із бактеріальної целюлози, може раптово розділятися в нематичній фазі. Цей момент розділення фаз передує склоподібний стан із властивістю до подвійного заломлення світла, який може зберігатися близько 7 днів. Однак додавання електроліту (<1 ммоль NaCl) викликає розділення за 2 дні та дозволяє анізотропній фазі стати рідкокристалічною. Присутність електроліту також значно зменшує об'єм нижньої анізотропної фази.

Проведеними нами на кафедрі екології та технології рослинних полімерів дослідження показали, що із збільшенням тривалості дії ультразвуку волокна отримують більше енергії і розбиваються повніше. Проте

занадто тривала дія ультразвуку, особливо без активного охолодження, сприяє перегріванню дисперсії, що негативно впливає на її колоїдну стабільність, а також призводить до згущення, що пов'язано із інтенсивним випаровуванням води. Результати аналізу впливу тривалості дії ультразвукової обробки на фізико-механічні показники nanoцелюлозних плівок наведено в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Вплив тривалості ультразвукової обробки на фізико-механічні показники nanoцелюлозних плівок

Тривалість дії ультразвуку, хв.	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Модуль Юнга, ГПа
30	0,97	2,5
60	1,33	2,8
90	1,21	2,6
120	1,14	2,4

Для порівняння обрано nanoцелюлозні плівки, що отримані в результаті гідролізу сульфатною кислотою із концентрацією 30 %, які промиті центрифугуванням, розбавлені до концентрації 1,5 % та піддані дії ультразвуком однакової інтенсивності за різної тривалості. Як видно із даних табл. 4.4, підвищення тривалості дії ультразвуку до 60 хв. сприяє покращенню щільності і фізико-механічних показників, але подальше збільшення тривалості призводить до зменшення цих показників.

Також нами проведено дослідження із впливу основних параметрів процесу гідролізу та ультразвукової обробки механохімічного способу отримання nanoцелюлози із сульфатної вибіленої хвойної целюлози на показники якості nanoцелюлозних прозорих плівок. Результати вказаних досліджень наведено у статті [35]. Для

прикладу на рис. 4.15 показано зміна прозорості зразків наноцелюлози, виготовлених із різних целюлозних дисперсій після розмелювання, гідролізу і обробки ультразвуком.

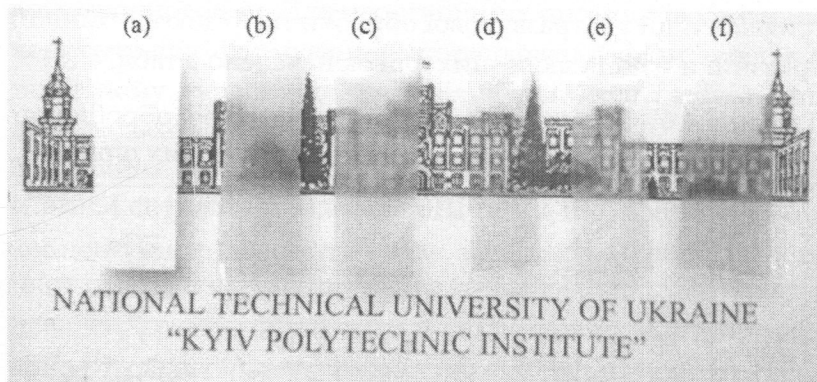


Рис. 4.15 - Прозорість зразків, виготовлених із дисперсій целюлози: після розмелювання (a), після розмелювання і гідролізу сульфатною кислотою з концентрацією 18% (b), 30% (c), 43% (d), 50% (e) і 64% (f) з ультразвукової обробкою

Із проведених нами досліджень можна зробити висновок про те, що проведення кислотного гідролізу, а також ультразвукового диспергування механохімічно отриманої суспензії целюлози призвело, з одного боку, до підвищення стабільності водних дисперсій целюлози, а, з іншого, до можливості формування прозорих плівок. Так на рис. 4.16 наведено спектри електронного поглинання зразків, приготованих з різних целюлозних дисперсій після кислотного гідролізу механічно розмеленої целюлози разом із та без ультразвукового диспергування.

Як впливає з наведених даних, гідроліз целюлози дозволяє отримувати плівки, прозорість яких перевищує

50 % у видимій частині спектру. Також з рис. 4.14 видно, що подальша ультразвукова обробка дисперсій такої целюлози може призводити до значного підвищення прозорості плівок у видимій частині спектра, причому прозорість плівки, отриманої на основі целюлози,

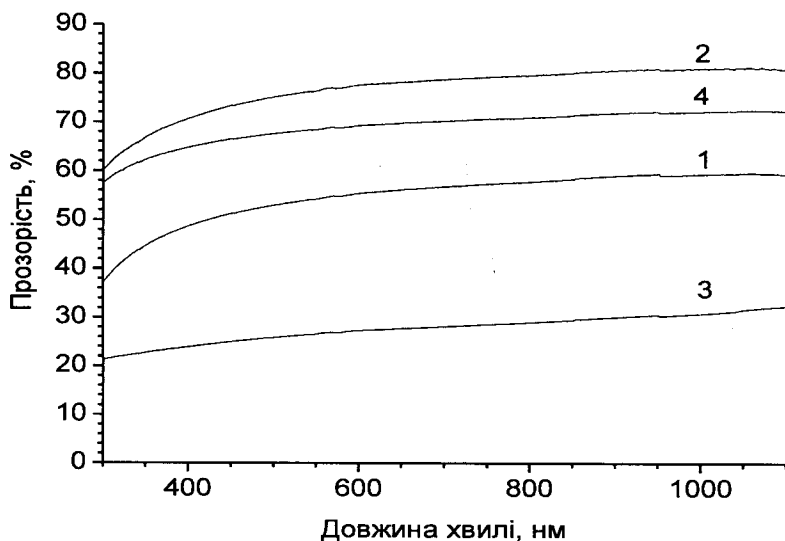


Рис. 4.16 - Спектри електронного поглинання наноцелюлозних плівок, отриманих після кислотного гідролізу 43 % сульфатною кислотою: до (1) і після (2) ультразвукового диспергування; та після кислотного гідролізу 30 % сульфатною кислотою до (3) і після (4) ультразвукового диспергування

гідролізованою 43 % кислотою, досягає 78 % за довжини хвилі 600 нм (рис. 4.16). За величиною прозорості такі плівки перевершують наноцелюлозні плівки, отриманих іншими авторами.

Отримані дані по прозорості целюлозних плівок дозволяють зробити висновок про те, що ультразвукова обробка сприяє подальшому зменшенню розміру часток

гідролізованої целюлози шляхом руйнування її кристалічних областей.

В статті [35] наведено також отримані нами результати виконаних фізико-хімічних аналізів TEM, SEM, FTIR, XRD, TGA. На рис. 4.17 наведено TEM-зображення зразків

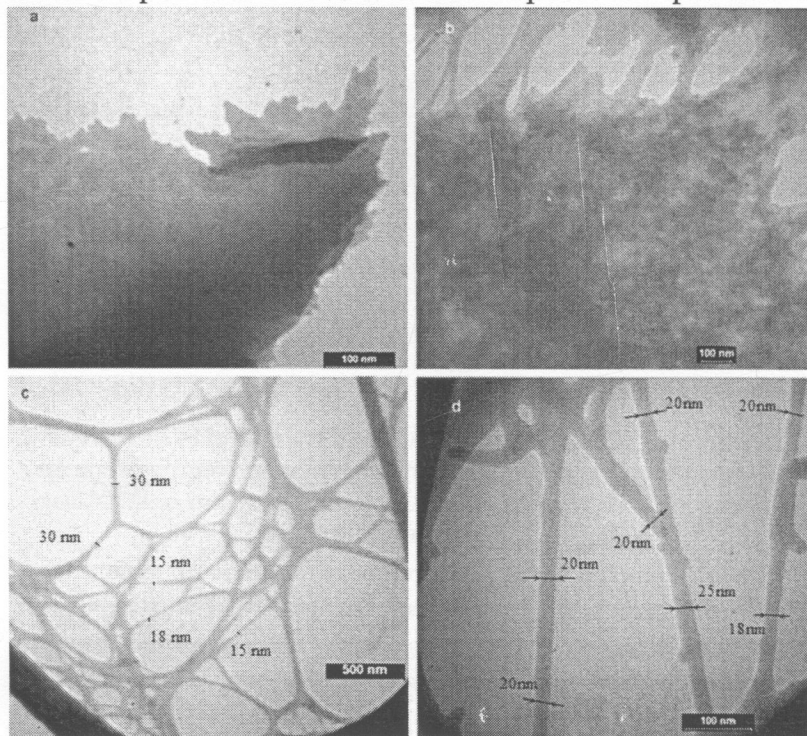


Рис. 4.17 - TEM-зображення зразків наноцелюлози після різних умов гідролізу з використанням сульфатної кислоти і обробки ультразвуком протягом 30 хв: *a*- 30% за 20 ° C і 30 хв гідролізу; *b*- 64% за 20 ° C і 5 хв гідролізу; *c* і *d*- 43% за 45 ° C і 45 хв гідролізу

наноцелюлози після різних умов гідролізу з використанням сульфатної кислоти і обробки ультразвуком, які показують нанорозміри зразків.

Одержана наноцелюлоза має діаметр в межах 15 - 30 нм, довжину - декілька мікрометрів, характеризується міцністю на розтягування до 90 МПа і модулем Юнга до 8,8 ГПа.

#### **4.6 Технології використання наноцелюлози в композиційних матеріалах**

Існує декілька способів використання наноцелюлози як добавка у виробництві паперу для зміцнення його фізико-механічних показників. Для цього до підготовленої паперової маси додають безпосередньо нанофібрильовану целюлозу (НФЦ) з додатковим або без введенням стабілізатору. Також наноцелюлоза може бути змішана із наповнювачем або довгою волокнистою фракцією. Наночастинки целюлози осідають на поверхні компонента шляхом обробки стабілізуючими добавками. Ряд авторів додають нанофібрильовану целюлозу до паперової маси після її обробки утримуючими компонентами. Усі дослідження показали покращення міцності і оптичних властивостей паперу.

Фібрильована наноцелюлоза в залежності від ступеня фібриляції може бути у вигляді агломератів або поодиноких фібрил. Цей матеріал має дуже високу питому площу поверхні, покрити гідроксильними групами, а, в разі окиснення НФЦ, також карбоксильними і карбонільними групами. НФЦ є гідрофільним матеріалом і утворює гелі за низьких концентрацій. Тому в процесі папероутворення оптимальна концентрація нанофібрильованої целюлози становить 0,01% і витрата її не більше 1% від об'єму паперової маси за умови, що концентрація в напірному ящику становить приблизно



1%. Додавання нанофібрильованої целюлози призводить до збільшення в'язкості води і зменшує швидкість зневоднення паперової суспензій. Введення 3% НФЦ приблизно в два рази збільшує тривалість зневоднення целюлозної маси.

Нанофібрильовану целюлозу, отриману із жому, додавали як добавку у волокнисту композицію в процесі виробництва мішків. При цьому масу спочатку перемішували протягом 20 хвилин, а потім вводили низькозаміщений катіоніт поліакриламід (К-ПАМ). Після 20 хвилин додаткового перемішування формували відливки з різним вмістом НФЦ і К-ПАМ. Аналізи показали, що поєднання 0,1% К-ПАМ і 1% НФЦ збільшує показник міцності паперу при розтягуванні від 43 кНм/кг до 55 кНм/кг без збільшення часу зневоднення.

Дослідження також показали, що введення наноцелюлози в термомеханічну масу підвищує щільність відливок на 4 – 30% із введенням 4% НФЦ суспензії. Додавання 10% гомогенізованої НФЦ під час виробництва паперу з крафт-целюлози хвойних порід призводить до збільшення щільності на 30 – 50 %.

Нанофібрильована целюлоза використовується також для зміцнення *покриття поверхні паперу*. Для деяких матеріалів достатньо її тонкого шару для зміни властивостей поверхні, а, наприклад, для покращення захисних властивостей необхідний більш товстий шар НФЦ. Нанесення наноцелюлозного покриття на поверхню паперу здійснюється традиційними способами, такими як покриття під тиском, нанесення покриття валиком. Нанесення НФЦ також здійснюють методом розпилення. Перевагою даного методу є те, що дуже тонкий шар покриття можна рівномірно розподілити по всій поверхні

паперу. Головним недоліком є те, що для здійснення даного методу необхідно застосовувати суспензію НФЦ низької в'язкості, тобто з низьким вмістом волокон, що зменшує кількість наночастинок целюлози на поверхні паперу. Додавання більшої кількості водної суспензії наноцелюлози для покриття паперового полотна збільшує енергетичні витрати при подальшому сушінні.

Нанofібрили утворюють мереживну сітку на поверхні паперу так само, як і целюлозні волокна. Через велику кількість фібрили на грам матеріалу та утворення великої кількості зв'язків між целюлозними волокнами відбувається утворення так званого *нанопаперу*. Введення шару НФЦ на поверхню паперової основи підвищує її міцність та щільність, але здійснює незначний вплив на показник міцності при розтягуванні паперу. Наприклад, покриття з 8 г/м<sup>2</sup> НФЦ збільшує індекс розтягування від 35 Н\*м/г до 40 Н\*м/г.

НФЦ використовується як покриття для підвищення згинальної жорсткості картону. Встановлено, що жорсткість на вигин картону істотно збільшується шляхом послідовних циклів змочування і сушіння. Збільшення жорсткості на вигин спостерігається для зразків з покриттям НФЦ у порівнянні з контрольними зразками (які повторно змочували водою замість НФЦ). З метою підвищення гладкості паперу наносили попередній покривний шар з модифікованого карбонату кальцію і латексу перед нанесення НФЦ-шару. Застосування попереднього покриття зменшує поглинання води і структурні зміни в основі паперу.

На рис. 4.18 наведено для порівняння СЕМ знімки паперу без та з нанесеним покриття із нанofібрильованої целюлози. Як видно із рис. 4.18, нанесення

наноцелюлозного покриття суттєво покращує гладкість поверхні паперу, що сприятиме зменшенню поглинання води і повітря.

Нанофібрильована целюлоза використовується для виробництва різних композитних матеріалів, наприклад, з

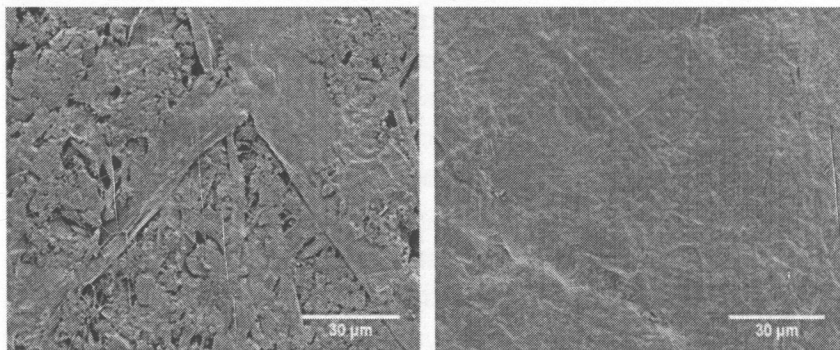


Рис. 4.18 – СЕМ зображення поверхні паперу з композиції ТММ та глини до (ліворуч) та після (праворуч) нанесення шару наноцелюлозного покриття [36]

полівініловим спиртом (ПВС). Для цього із водного розчину, що містить ПВС, крохмаль, гліцерин і наноцелюлозне волокно, відливали плівки. ПВС і розчин крохмалю (70:30 мас. %) отримували шляхом розчинення порошку ПВС в 100 мл дистильованої води за 97°C протягом 30 хвилин, постійно перемішували за допомогою механічної мішалки до повного розчинення ПВС у воді. Після повного розчинення ПВС, додавали крохмаль і суміш знову нагрівали і перемішували за 97 °C впродовж 30 хвилин. Гліцерин додавали до отриманого розчину в кількості 30% від загальної маси крохмалю і ПВС. Для дослідження підготовлено нанокомпозитні матеріали із різним вмістом наноцелюлози: 0, 5, 10, 15 і 20% по відношенню до об'єму ПВС і крохмалю.

Використання композиції nanoцелюлози та полівінілового спирту з крохмалем пов'язано з гарною сумісністю nanoцелюлози і полімерної матриці. Застосування nanoцелюлози для зміцнення плівок з суміші ПВС/крохмаль, досліджували з точки зору механічних властивостей та водопоглинання. Крім того, властивості нанокомпозитних плівок досліджено в залежності від відсоткового вмісту nanoцелюлози. В результаті проведених досліджень встановлено, що зміцнюючий ефект при низькому вмісті nanoцелюлози в ПВС/крохмаль матриці більший, оскільки за надлишку nanoцелюлози відбувається утворення її агломератів. Плівки ПВС/крохмаль армовані nanoцелюлозним волокном в кількості 5 % мають межу міцності на розтягування, відносно подовження на розрив і водопоглинання 5,7 МПа; 482 % і 19,7 %, відповідно.

#### **Контрольні запитання:**

1. Перерахуйте способи і технології одержання мікрокристалічної целюлози із рослинної сировини. Дайте характеристику унікальним властивостям мікрокристалічної целюлози.
2. Які окисники використовуються для одержання оксидцелюлози? Якими властивостями характеризується оксидцелюлоза?
3. Дайте класифікацію наноматеріалів на основі целюлози. Перерахуйте особливі властивості nanoцелюлози і способи її одержання.
4. Наведіть приклади використання nanoцелюлози в композиційних матеріалах.
5. Які методи дослідження використовуються для характеристики nanoцелюлози?

## ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В ЕНЕРГОНОСІЇ

### 5.1 Перспективи використання рослинної сировини для виробництва біопалива

Ми живемо в еру нафти і газу, обсяги яких вичерпні і стають все більш дорогими для використання. Тому, розуміючи наближення закінчення нафтової ери, розвинені країни світу роблять ставку на інші альтернативні і поновлювані джерела енергії, зокрема із рослинної сировини – біомаси [37]. Види енергоносіїв, що виробляються із рослинної сировини, наведено на рис. 5.1.



Рис. 5.1 - Види енергоносіїв [37]

**Біопаливо** може бути тверде, рідке та газоподібне. *Тверде* - це традиційні дрова (часто у вигляді відходів деревообробки), паливні гранули і брикети (пресовані дрібні залишки деревообробки). *Рідке* паливо - це спирти (метанол, етанол, бутанол), ефіри, біодизель та біомазут. *Газоподібне* паливо - різні газові суміші з чадним газом, метаном, воднем, які одержані при термічному розкладанні сировини в присутності кисню (газифікація), без кисню (піроліз) або при зброджуванні під впливом бактерій.

У світі широко проводяться дослідження з розробки і використанню методів переробки біомаси як альтернативи викопній сировині (вугіллю, нафти, газу, сланцю). Так, наприклад, у південних штатах США активно вирощуються сільськогосподарські культури для виробництва біопалива. США поставили завдання збільшити виробництво етанолу до 20 млрд л на рік, в той час, як у лідера з виробництва біоетанолу - Бразилії - зараз одержують 12 млрд л на рік. Передові країни ставлять мету суттєво зменшити викиди шкідливих газів, для чого, зокрема, планується перевести значну частину автомобілів на суміш бензину та етанолу.

На різних етапах розвитку людства як джерело енергії і тепла використовували біомасу - дерево, соломку, траву. З них також виділяли інші речовини, наприклад, фарби рослинного походження. Потім період використання такої первинної біомаси закінчився, її витіснило вугілля, а людство розвинуло досить потужну вуглекислотну промисловість. Тобто вугілля використовується не тільки для опалювання житла, отримання енергії, але і як вихідна хімічна сировина для синтетичної хімії. Потім кокс був

поступово витіснений нафтою і газом, які поки залишаються основними джерелами енергії і тепла та вихідною сировиною для одержання полімерів. При цьому в певній мірі використовуються і первинна біомаса, і вугілля, а також впроваджуються технології використання біомаси вже на новому рівні, більш високого ступеня переробки - у вигляді біопалив.

Альтернативним джерелом енергії та вуглецевмісної сировини у найближчій перспективі може стати біомаса. Біомасу умовно можна поділити на три покоління.

Перше покоління - це класична харчова біомаса - пшениця, кукурудза, цукровий очерет, з якої процесами бродіння за допомогою ферментів отримують паливо. Цей процес дорогий, але, за цією технологією одержують біоетанол, який використовується для заміни частки бензину в сумішах для двигунів автомобілів (наприклад, у Бразилії бензин міститься до 85% спирту).

Друге покоління біопалива - це біоетанол, або біобутанол, що виготовляється з деревини, соломи або інших вуглецевмісних рослинних відходів. Для цього також використовується процес ферментації, але переробка целюлози набагато складніша, а сировина, що використовується, на порядки доступніша і дешевша, ніж харчові джерела вуглеводів.

Третє покоління - біопаливо майбутнього, яке виробляється із спеціально вирощеної ефективної біомаси. Для його одержання використовується процес фотосинтезу, в ході якого рослини із вуглекислого газу під дією сонячного світла виробляють кисень і вуглеводи. Цей процес можна реалізувати у промисловому циклі, в якому двоокис вуглецю, що у величезних кількостях викидається

в атмосферу в процесі спалювання палива, направляється на вирощування спеціальної біомаси, яка росте з дуже високою швидкістю у спеціальних промислових реакторах. В реактори будуть надходити не тільки продукти згоряння бензину, а й відходи з ТЕЦ та інші продукти згоряння. Таким чином, найбільш перспективна біомаса третього покоління - це штучно вирощені водорості. Вже зараз створені системи із використанням водоростей, які вирощують біомасу в сотні разів швидше, ніж зростає деревина. Вже зараз розробляються циклічні промислові реактори, в яких під впливом сонячних променів з CO<sub>2</sub> виходить біомаса, що переробляється у бензин, у процесі спалювання якого утворюється CO<sub>2</sub>, який знову надходить в реактор.

Програма з використання альтернативних джерел енергії діє в США вже друге десятиліття. З 2009 року щорічні витрати міністерства оборони країни на «зелену енергетику» складають в середньому 13,4 млрд доларів. У 2012 році Пентагон представив «дорожню карту» підвищення енергоефективності американської армії і зниження залежності від вуглеводневої сировини. Зокрема, планується до 2030 року оснастити збройні сили США 25 установками типу Net Zero, які зводять до мінімуму різницю в кількості вироблених і споживаних енергоресурсів. Крім того, у військах все частіше використовується біопаливо. Зокрема, ВМС США сформувало групу кораблів, здатних ходити на суміші звичайного палива та біопалива. На даний момент це співвідношення становить 90 : 10 за об'ємом у порівнянні із запланованим командуванням до 2020 року наполовину перейти на альтернативні джерела енергії, включаючи



біопаливо. Це додасть імпульс розвитку виробництва біопалива в США і таким чином принесе користь сільському господарству в цілому і фермерам зокрема. За даними Associated Press, федеральний уряд вклав понад 500 млн доларів в розробку видів біопалива, які не вимагають модернізації двигунів.

Американський авіабудівний концерн Boeing домовився з фінської паливної компанією Neste про сертифікацію і подальше використання біопалива в літаках. Вже в найближчі кілька років концерн планує заправляти свої літаки сумішшю зі звичайного авіаційного та біопалива. Завдання американського концерну на найближчі 5 років - домогтися нульового зростання викидів парникових газів і вуглецевих сполук.

До 2050 року компанія планує скоротити цей показник в порівнянні з аналогічним показником за 2005 рік на 50%. Згідно з оцінкою фінської компанії, в умовах широкого використання біопалива можна скоротити викиди парникових газів відразу на 90%. На сьогоднішній день, в авіації дозволено використовувати паливо, в основу якого входить тваринні жири, харчові масла і гідроочищені ефіри, однак за умови, якщо воно буде змішане зі звичайним авіаційним паливом у співвідношенні 1 : 1.

Європейські країни за прикладом США орієнтуються на виробництво електрики з відновлюваних джерел енергії (ВДЕ). Так, наприклад, у ФРН майже кожен третій спожитий кВт електроенергії був вироблений на вітряних, сонячних, гідро- або біоелектростанціях. Нідерланди, Данія, Франція також щорічно збільшують виробництво «зеленої» енергії. Майже третина автобусного парку Лондона незабаром буде працювати на біопаливі з

використанням більш екологічно чистої суміші дизельного палива з рослинним маслом і жиром з відходів сільськогосподарської продукції, знижуючи щорічні викиди в атмосферу столиці Туманного Альбіону.

Вчені з Каліфорнійського і Стенфордського університетів створили світову карту поновлюваних джерел енергії, яка показала потенційні можливості вироблення чистої енергії. У процесі створення онлайн-карти ВДЕ дослідники проаналізували майбутні енергетичні потреби кожної країни, потім спрогнозували витрати на створення потенціалу відновлюваних джерел енергії та визначили найкращі території для нового виробництва чистої електроенергії. На карті виводиться інформація в процентному співвідношенні про потенціал кожної з 139 країн у виробництві 10 видів відновлюваної енергії: сонячні установки на приватних домоволодіннях, сонячні установки на державних будівлях і будівлях, що належать місцевим громадам, сонячні електричні станції, енергія води, що концентрують сонячні електростанції, геотермальна енергія, вітряні електростанції, гідроенергетика, офшорні вітроелектростанції, енергія припливів і відливів. Якщо ці плани будуть реалізовані, то людство зможе повністю здійснити перехід до економіки, що не залишає вуглецевого сліду, в 2050 році. Перехід від викопних видів палива до поновлюваних джерел енергії можливий без руйнування глобальної економіки. Реалізація цього глобального плану дозволить щорічно зберегати життя від 4 до 7 млн осіб, що гинуть в результаті забруднення повітря. Децентралізація енерговиробництва завдяки відновлювальним джерелам енергії зробить електричні мережі більш стійкими до стихійних лих.

Енергетична незалежність зменшить напруженість, яка сприяє виникненню конфліктів по всьому світу. Нарешті, 20 млн робочих місць, створених в результаті світового переходу до ВДЕ, компенсує втрати робочих місць в промисловості викопного палива.

Найбагатший мільярдер світу Білл Гейтс ініціює новий проект Breakthrough Energy Coalition - коаліцію з 28 приватних інвесторів, які фінансуватимуть дослідження, спрямовані на створення доступних безвуглецевих технологій отримання енергії. Мета проекту - значно прискорити комерціалізацію досліджень і розробок в цій галузі для впровадження нових технологій в глобальну енергетичну систему. Про підтримку ініціативи заявив засновник і гендиректор Facebook Марк Цукерберг, який вважає, що без безпечної енергії і стабільного клімату людство не зможе зробити істотного прогресу в інших питаннях, таких, як освіта або об'єднання світу.

В історії розвитку людства для отримання тепла та електроенергії першим теплоносієм використовувалися відходи деревини. Розвідка значних покладів нафти та газу перетворила деревину у другорядний теплоносіє. Інтенсивне спустошення покладів нафти та газу змушує людство по-новому розглядати деревину як теплоносіє. Найбільш переконливим в цьому напрямку є відновлюваність запасів деревини. Крім того, спалювання деревини не супроводжується утворенням кислотних дощів у зв'язку з відсутністю вмісту сірки та її сполук. Значно пом'якшуються проблеми парникового ефекту, оскільки викинутий вуглекислий газ включається до глобального карбонового циклу. За приблизними оцінками, сьогодні в світі в якості палива вже використовується близько

половини заготовленої деревини. Ця цифра буде постійно зростати, оскільки ЄС прийняв рішення про збільшення виробництва так званої „зеленої“ енергії (деревина, біогаз і т. п.) в 2 рази. До цього спонукає й інші країни протокол Парижського саміту 2015 року.

1/3 світового обсягу викидів CO<sub>2</sub> припадає на промисловість, яка споживає близько 40% електроенергії, 77% вугілля та похідних, 37% природного газу. З урахуванням того, що до 2050 року планується збільшити світові обсяги промислового виробництва в 4 рази, потрібно шукати нові джерела відновлювальної енергії. За рахунок відновлювальних джерел енергії можливо забезпечити до 21% кінцевого споживання енергії. До джерел відновлювальної енергії відносяться біомаса, сонячна теплова енергія, енергія вітру, тепло землі, водоймищ. Серед них енергія біомаси має на цей час найбільший потенціал, зокрема за рахунок потенціалу, який знаходиться в агро-харчовій і деревообробній промисловостях.

Україна має також великий потенціал у виробництві власного екологічного палива, що дозволить не тільки заощадити і замінити імпортований продукт, а й зменшити кількість викидів в атмосферне повітря. На думку фахівців, Україна може виробляти 21,8 млрд м<sup>3</sup> біогазу, біоетанолу - 1,5 млн тонн, біодизелю - 1,2 млн тонн, твердого палива - 37,9 млн тонн. Тобто, можна до 30% українського палива перевести на біоетанол, таким чином зменшуючи ціну, по-друге, зменшити кількість викидів в атмосферне повітря, з третього боку - можна створити цілу галузь в Україні, працевлаштувати до 40 тис. осіб, що

наповнять податками бюджет і сприятимуть забезпеченню енергетичної незалежності країни [38].

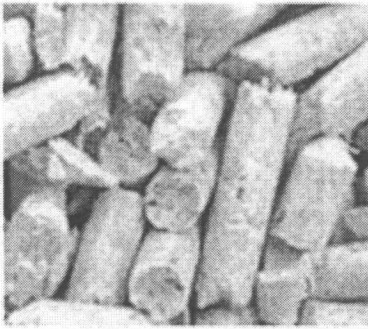
На сьогодні найбільшого розповсюдження набули наступні технології переробки рослинної сировини для отримання таких джерел енергії, як: тверде біопаливо (паливні брикети і пелети); біодизель і біоетанол; біогаз і продукти піролізу (генераторний газ і деревне вугілля).

## 5.2 Технології виробництва твердого біопалива (пелетів і паливних брикетів)

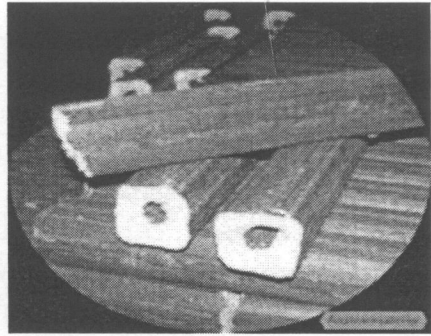
Останнім часом інтенсивно розвивається такий напрям переробки деревних відходів як *гранулювання і брикетування*. Часто підприємство, де утворюються відходи деревини, не в змозі їх переробити і вимушене передавати на інші підприємства. При цьому виникають суттєві проблеми, оскільки роботи з такими відходами важко піддаються механізації. Тому часто кускові відходи переробляють в тріску і лише тоді транспортують. Крім того, навіть спалювання тріски проходить більш ефективно, ніж шматків відходів, оскільки з трісок можна сформувати більш щільний шар палива в топці.

У процесі переробки рослинних відходів у *гранули* або "*пелети*" (pellets), частинки рослинного походження спресовуються у формі циліндрів із діаметром до 25 мм. Якщо діаметр або інші розміри шматків перевищують 25 мм, продукт носить назву *брикетів*. Зовнішній вигляд цих видів палива наведено на рис. 5.2.

Гранулювання і брикетування передбачає використання відходів у подрібненому стані, тому значну



а



б

Рис. 5.2 - Зовнішній вигляд пелетів (а) і брикетів (б)

частину деревини перед гранулюванням пропускають через дробарку. Насипна маса тирси сягає  $150 - 200 \text{ кг/м}^3$ , тоді як насипна маса брикетів за вологості  $15\%$  -  $460 \text{ кг/м}^3$ . Гранулювання і брикетування підвищує теплотворну здатність деревних відходів, спрощує завантажувально-розвантажувальні операції, збільшує ємність транспортних засобів.

Суть *процесу гранулювання* полягає в пресуванні дрібнодисперсної сировини за визначеної температури і вологості. Для гранулювання деревних відходів найбільш придатною вважається вологість  $10 - 12\%$ . За більшої вологості рослину сировину піддають сушінню, а за меншої - зволоженню. Із збільшенням вологості первинної сировини витрата енергоносіїв також суттєво зростає. В процесі пресування дрібнодисперсна маса відходів деревини перетворюється у цільні шматки різного розміру та форми. Для гранул найбільш оптимальним вважається діаметр  $6 - 10 \text{ мм}$  за довжини  $5 - 30 \text{ мм}$ . Такі розміри дозволяють досить просто автоматизувати їх подачу в теплоенергетичні установки.

Суттєвою перевагою гранул є їх досить низька зольність - 0,4-0,7 %. Однак, цей показник у значній мірі залежить від якості первинної сировини. Згідно норм та стандартів на гранули з деревини, прийнятих у Німеччині, Австрії, США, Швеції, Швейцарії та Англії, допустимий вміст кори у вихідній сировині для забезпечення вказаної зольності не повинен перевищувати 1 %.

Для виробництва гранульованого палива рекомендується використовувати відходи м'яких порід деревини - сосни, липи, кедр, тополі, осики, ялини, верби. При цьому оптимальним вважається розмір шматків відходів у межах 4 - 40 мм. Серед інших переваг гранул варто звернути увагу на їх теплотворну здатність. Якщо для кам'яного вугілля вона сягає 15 - 20 МДж/кг, то для деревинних гранул теплотворна здатність знаходиться на рівні 18 - 21 МДж/кг. При цьому середній вміст сірки в кам'яному вугіллі коливається в межах 1 - 3 %, а в гранулах він не перевищує 0,1 %. Якщо зважити, що зольність кам'яного вугілля інколи сягає 10 %, то гранули цілком можна вважати перспективним, екологічно чистим паливом майбутнього. Впевненості в цьому надає той факт, що деревина відноситься до відновлювальних ресурсів, тому може продукуватися людиною в необхідній кількості. Вже сьогодні гранули широко застосовуються в промисловій теплоенергетиці для отримання тепла чи електроенергії і в побуті для опалення помешкань. В менших об'ємах гранули використовуються в коптильних установках, як адсорбент у хімічній промисловості. За оцінками фахівців щорічно спостерігається нарощування об'ємів випуску деревних гранул. Вже у 2003 р. в країнах ЄС використання

деревних гранул склало 18 % від всіх інших джерел виробництва енергії. Оскільки в процесах отримання гранул не застосовуються ніякі в'язучі реагенти, то і в процесі спалювання утворення нових небезпечних сполук не спостерігається. Суттєвим є також той факт, що зберігання гранул потребує в 10 разів менше площі, ніж зберігання деревинних відходів.

Комплектація лінії виробництва пелетів обладнанням залежить, в основному, від особливостей вихідної сировини – тирса, технічний відвал деревини, солома, лушпиння соняшника (лузга, насіння), лігнін, інші органічні відходи; від об'єму сировини, що надходить на переробку, необхідної продуктивності. Прості і автоматизовані пелетні лінії характеризуються невеликими інвестиційними затратами, низькими працезатратами при експлуатації і великою окупністю.

Технологічний процес виробництва паливних гранул - пелетів передбачає наступні стадії:

1. Підготовка сировини - подрібнення рослинної сировини на фракції не більше 3 мм.
2. Сушіння сировини до вологості 8 - 12%.
3. Пресування гранул діаметром 6 - 8 мм і довжиною 12 або 16 мм.
4. Охолодження пелетів та просіювання технологічної розсипи.
5. Зважування і завантаження в BIG-BAG.

Блок-схема пресування пелетів наведена на рис. 5.3. Підготовлена рослинна сировина, попередньо подрібнена до фракції 3 - 4 мм з вологістю 10 - 12 %, подається в бункер-дозатор преса, а із нього вбудованим живильником-дозатором – у кондиціонер преса.



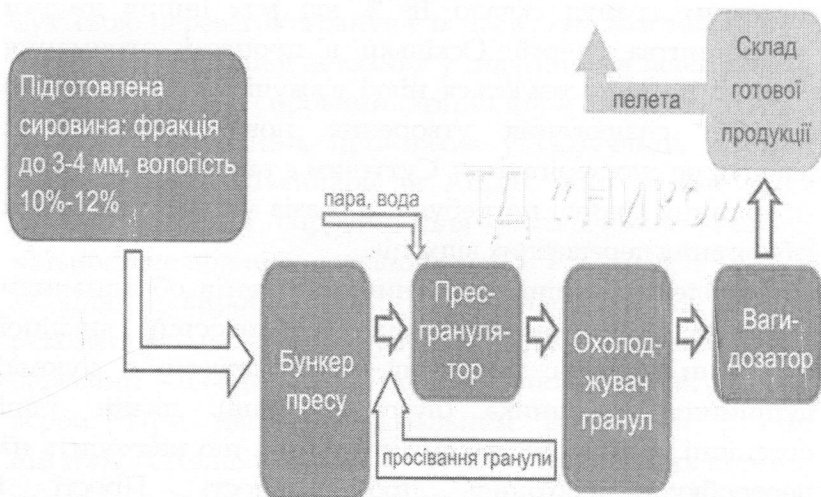


Рис. 5.3 - Блок-схема пресування пелетів

Якщо сировина «пересушена», то до сировини може додаватися пара або вода для деякого збільшення вологи (до 3 %). В пресі, під тиском, формуються гранули діаметром 6 мм або 8 мм (визначається отворами у встановленій матриці) і довжиною 15 - 20 мм (визначається установкою обрізного ножа). Готові гранули мають температуру 70 - 110 °С - в залежності від типу сировини і обраного оператором режиму роботи, і мають малу механічну міцність. Така гранула норієку (транспортуючий елемент) подається в охолоджувач гранул (охолоджуючу колонну), де охолоджується до температури оточуючого середовища +10 °С, одержуючи при цьому механічну міцність. В охолоджувачі відсіюються також розсип і недоформовані гранули. Розсип може повертатися в технологію для повторного

пресування або використовуватися як паливо в твердопаливній печі (теплогенератор ТПГ) сушильного комплексу, а сформована і охолоджені гранули поступають на ваги-дозатор, фасуються і відправляються на склад готової продукції.

Блок-схема сушіння сировини наведено на рис. 5.4.

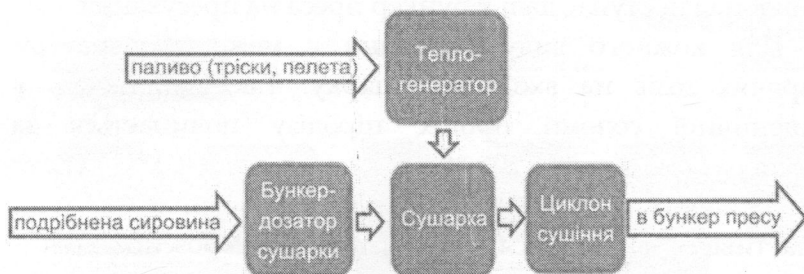


Рис. 5.4 - Блок-схема сушіння сировини

Сира сировина, яку необхідно висушити, подається в бункер-дозатор сушарки і звідти вбудованим шнековим живильником через вікно подачі сировини - у розгінну трубу сушарки. Тут, за рахунок розрідження, яке створює вентилятор сушарки, сировина і топкові гази від теплогенератора ТПГ (під на твердому паливі) всмоктуються в камеру сушарки сушильного комплексу. В камері сушарки сировина і топкові гази рухаються в тангенційно закрученому потоці, при цьому поміж ними відбувається інтенсивний вологообмін, і в камері створюється парова суміш. Через труби Вентурі, наявні в середній частині сушильної камери парова суміш разом із сировиною виноситься в активний циклон. У циклоні відбувається відділення сухої сировини від парової суміші. Парова суміш за допомогою вентилятора сушіння

викидається в атмосферу. Суха сировина в активному циклоні, відділившись від парогазової суміші, опускається на дно циклона. В нижній частині циклона знаходиться шлюз вивантаження. Лопатками шлюзу вивантаження, що приводяться до руху мотор-редуктором і електродвигуном, суха сировина вивантажується з циклона і поступає далі у бункер преса на пресування.

Для кожного виду сировини є межа температури гарячих газів на вході у сушарку. Так, наприклад, у пшеничної соломи процес піролізу починається за температури близько 200 °С, а у деревини - 400 °С. Після інтенсивного процесу піролізу сировина втрачає властивість зв'язуватися, а значить, гранула розсипається.

Стадія сушіння не потребується у випадку коли як сировину для виробництва пелетів використовують суху деревну тирсу або лузгу соняшника. Але перед їх просіюванням бажано встановити дробарку, яка виконує функцію тонкого подрібнення сировини. Крім того, тирса може містити в значних кількостях також стружку і тріски, які перед пресуванням необхідно подрібнити до 3 - 4 мм (рис. 5.5).

У випадку виробництва пелетів з обрізків і нетоварної деревини, на вході технологічної лінії необхідна рубальна машина, що подрібнює обрізки і відходи деревини в технологічні тріски. У виробництві пелетів з колод, особливо для ліній продуктивністю більше 1 тонни на годину, для подачі колод у рубальну машину, яка подрібнює деревину в технологічні тріски, доцільно використовувати автоматичні подаючі столи. Це значно підвищує продуктивність всієї лінії і полегшує роботу персоналу.

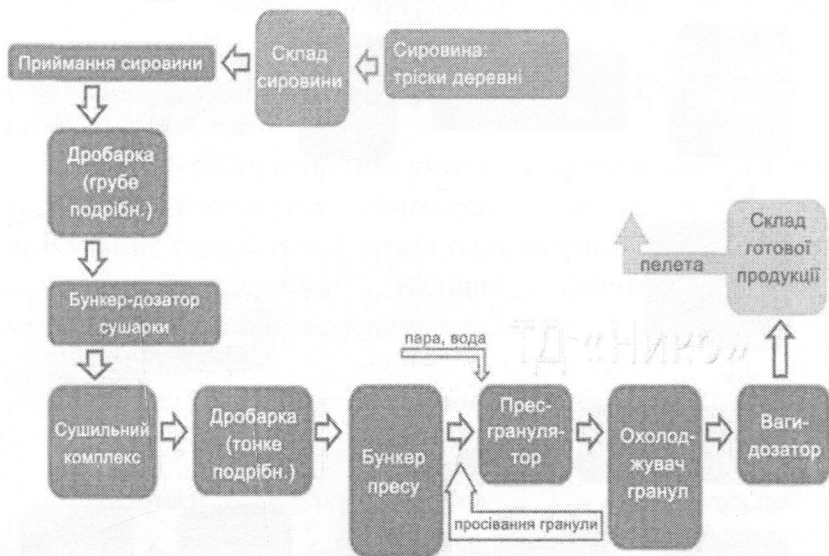


Рис. 5.5 - Блок-схема виробництва пелет з деревної тирси

Рубальна машина при цьому повинна забезпечувати щільний захват колоди і утримання його під час рубки. В іншому виробництво пелет будується за тією ж схемою, що і наведено на рис. 5.3.

Виробництво пелетів із стебел сільськогосподарських культур - пшениці, кукурудзи, соняшника, очерета має свою особливість, яка полягає в тому, що солома і аналогічна сировина поступають на переробку в рулонах або тюках. Блок-схема виробництва пелетів із соломи наведена на рис. 5.6.

Тому на початку технологічної лінії необхідний транспортер подачі рулонів (тюків), і далі необхідна спеціальна солomorіжуча машина, подрібнювач соломи і інших стволів - сировини, що надходить на переробку в

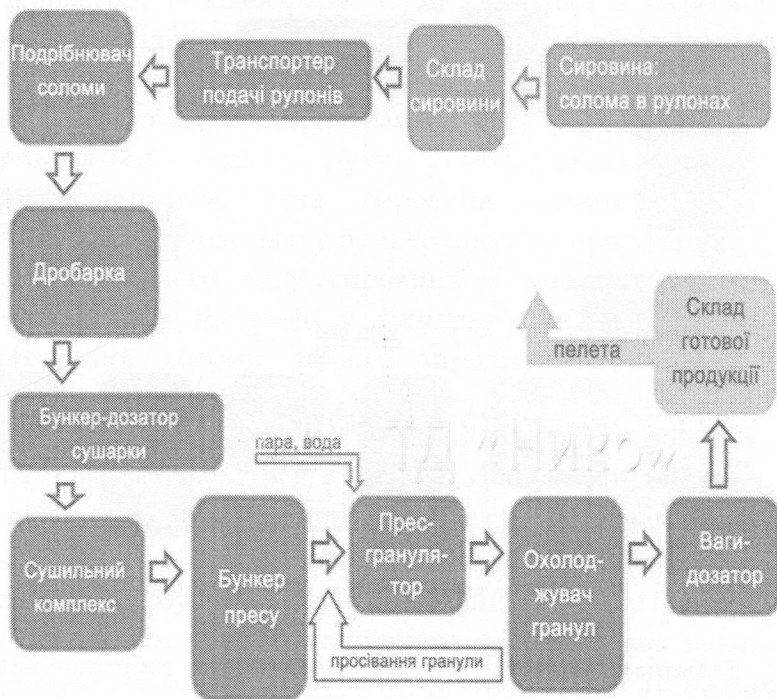


Рис. 5.6 - Блок-схема виробництва пелетів із соломи

попередньо спресованих рулонах або тюках. З метою доподрібнення сировини використовується дробарка перед сушінням, далі сировина висушується до вологості 8-12 % і пресується в гранулу.

На практиці, виробники пелетів можуть використовувати в одній технологічній лінії різномірну сировину, наприклад і солому, і тирсу, і обрізки деревини.

Як видно із наведених вище блок-схем, ділянка сушіння і ділянка пресування в такому випадку будуть використовуватись для кожної сировини, а на ділянці прийому і подрібнення сировини необхідно передбачити

транспортер тюків, подрібнювач соломи, рубальну машину, дробарку (грубе подрібнення), а також дробарку (тонке подрібнення) для доподрібнення деревних відходів після сушіння.

Нами в лабораторних умовах кафедри екології та технології рослинних полімерів методом шнекового пресування в прес-грануляторі подрібнених часток стебел міскантуса одержано паливні пелети, основні характеристики яких наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 - Характеристики паливних пелет [39]

Показники	Зразки із міскантуса гігантеуса	Вимоги стандартів до деревних паливних пелет
Зольність, % від а.с.с.	4,88	не більше 1,0
Щільність г/см <sup>3</sup>	1,26	1,2-1,3
Теплота згорання, кДж/кг	18,9	17,8

Роль зв'язуючого в пелетах виконують компоненти рослинної сировини, зокрема лігнін, який під дією тиску і температури розм'якшує структуру часток міскантуса і сприяє з'єднанню та зміцненню часток рослинної сировини у кінцевому продукті - пелеті.

Із наведених у табл. 5.1 даних видно, що одержані лабораторні зразки паливних пелет задовольняють вимогам стандартів, але мають дещо вищу зольність. Підвищена зольність паливних пелет із міскантуса пояснюється значно більшим, ніж у деревині, вмістом

мінеральних речовин, що характерно для всіх представників недеревної рослинної сировини. При цьому зольність паливних пелет із міскантуса нижча, ніж екологічно небезпечного шлаку із кам'яного вугілля, зольність якого становить 20 %, або зольність бурого вугілля – 40 %. До того ж зола із стебел НДРС є калійним добривом. Важливими характеристиками паливних пелет є також екологічна чистота та енергобезпечність, пожежонебезпечність при зберіганні, мінімальна кількість викидів окису вуглецю в атмосферу при спалюванні та відсутність неприємного запаху. Вони не виділяють диму, копоти, чадного газу та інших шкідливих речовин, на відміну від дров або вугілля. Тому можна стверджувати, що паливні пелети із міскантуса можуть розглядатися як альтернатива традиційним видам палива для опалювання приватних будинків, залізничних вагонів, теплиць, котлів усіх типів з можливістю автоматизації процесів доставки і подачі у топку. В умовах безперервного росту вартості природного газу у лісопильних та деревообробних підприємств, агрофірм і фермерських господарств є можливість не тільки задовольняти свої потреби у паливі, але і отримувати додатковий прибуток.

Пелети виробляють на грануляторах двох видів - з *плоскою і круглою матрицею*. Плоска матриця являє собою плоский металевий диск з високоякісної сталі діаметром від 100 мм до 1250 мм і товщиною від 20 мм до 100 мм. Сталь, з якої виготовляється матриця, повинна мати властивості підвищеної зносостійкості та можливістю загартування в межах 60 одиниць за шкалою твердості Роквелла. Зазвичай це вітчизняна сталь 40X, шведська HARDOX 500, сталь 20CRMN або іншої марки.

Продуктивність гранулятора залежить від діаметра матриці. Гранулятори з матрицею діаметром 1250 мм можуть видавати до 3 тонн пелетів на годину. Лідером у виробництві таких грануляторів є німецька фірма KANL. Вартість такого гранулятора і периферійного обладнання до нього дуже висока (до 10 млн Євро).

Другий вид грануляторів з круглою матрицею мають діаметр до 550 мм. Матриця, як правило, виконується з нержавіючої зносостійкої сталі, яка загартовується до твердості 45 - 50 кгс по Роквеллу. Продуктивність таких грануляторів може досягати 3 т/год.

На роботу гранулятора впливають наступні параметри:

1. Глибина формуючих каналів матриці підбирається для кожної сировини індивідуально. Довжина каналу впливає на щільність гранули.
2. Фаска на входному каналі матриці (зенькування) підбирається під кожну сировину.
3. Форма та діаметр вкочуючих роликів підбирається по сировині.
4. Обороти головного валу гранулятора, як правило, знаходяться в межах 80 - 120 обертів на хвилину або швидкість роликів повинна бути 2,2 - 2,7 м/секунду.
5. Конструкція пристрою не дозволяє підніматися легкій сировині від площини матриці (для грануляторів з плоскою матрицею).
6. Потужність двигуна впливає на продуктивність гранулятора. Чим жорсткіша сировина, тим потужніший потрібен електродвигун.

*Гранули (пелети) виробляють двох видів:* для промислового використання та побутові за європейськими стандартами. Перші використовуються в промислових



печах і топках. Найчастіше їх подрібнюють на порошок перед використанням, а потім подають в пилові топки. Так роблять на польських ТЕЦ. Побутові гранули дорожчі у виробництві, але користуються попитом у Європі. Виготовляються пелети діаметром 6 - 8 мм із хвойних порід деревини з попереднім очищенням від кори.

Сировини для гранулювання поділяється на групи:

1. Легко пелетовані (сіно люцерни, суміші зернових).
2. Пелетовані (деревина хвойних порід, відходи коробочки сої, відходи сочевиці, лушпиння соняшника, солома сої).
3. Погано пелетовані (змішані с/г відходи, листяні породи деревини, лігнін, торф, суміші біомас).
4. Нерекордовані (лушпиння рису із-за високої зольності та абразивності, низької теплотворності; деревина фруктових дерев, виноградна лоза із-за високої абразивності та спікаємості в процесі спалювання).

Більш простим способом отримання біопалива є *брикетування*. Брикет - це продукт заміщення вугілля, і в даний час він дуже затребуваний на внутрішньому ринку як в Україні, так і в Європі. Визначають **5 основних способів виробництва брикетів**:

1. Ударно-механічний - Нільсен (Nielsen)
2. Екструзійний з температурним нагріванням - ПініКей (Pini & Kay)
3. Гідравлічний типу РУФ (RUF)
4. Кільцевий
5. Екструзійний холодний спосіб.

Одним з найбільш розповсюджених способів виробництва брикетів є **ударно-механічний**, принцип

роботи якого полягає в тому, що кривошипно-шатунний механізм приводить в рух поршень, який з великою частотою б'є по сировині, що подається у вихідну головку шнековим дозатором. Вихідна головка має таку форму, що дозволяє формувати брикет потрібної циліндричної форми. На виході брикет підпирається або гідравлічним способом, або механічним. У більшості випадків ділянки лінії руху брикету від головки до ділянки складування складає більше 10 метрів.

Лідером серед верстатів для виробництва таких брикетів є датська фірма CFNielsen, чиє обладнання може досягати потужності до 1,5 т/год. Технологія вимагає дуже хорошу підготовку сировини (волога, фракція, однорідність) і бажано окорковані хвойні породи деревини. Обладнання цієї компанії дуже дороге - близько 500.000 USD. Такий тип пресування широко використовується в Індії та обладнання цієї країни має непогану якість.

**Брикетер екструзійний Pini & Kay** з нагріванням поширений в Україні завдяки низькій вартості від 2000 до 4000 USD. Брикет виходить дуже гарний і щільний з отвором всередині. Але на цьому закінчуються всі плюси даного методу виробництва. Для отримання брикету сировина повинна бути висушена до вологості менше 8%, що досить проблематично. Недоліком технології є необхідність подрібнення сировини до дрібної фракції, а також низька продуктивність - від 50 до 200 кг на годину. Через кожні 6 - 8 годин роботи необхідно обробляти шнек екструдера зносостійкими сплавами. В результаті виходить дуже висока собівартість брикету. Брикет типу РУФ виробляють на гідравлічних пресах німецької фірми RUF,

латвійської RMP та польської BIZON. Тиск у таких верстатах створюється до значення 300 бар. Для продуктивності 400 кг/год необхідно формувати брикет 15x6x11мм. Такий продукт на ринку України не має масового попиту через великий розмір. Крім того волога сировини повинна бути менше 14 %, а фракція менше 3 мм. Хоча ці преса найнадійніші з усіх видів такого обладнання для виробництва брикетів, але дуже дорогі - від 48000 до 100 000 €.

**Кільцевий брикетер** на 45 матриць з встановленою потужністю 60 кВт має продуктивність до 3 т/год. Цей брикетер добре працює на сільськогосподарських відходах і мінімальні вимоги до сировини - це вміст вологи від 22% до 30%, а фракція по соломі до 60 мм. Брикет користується попитом у населення для обслуговування домашніх печей. Недоліком є необхідність їх досушування від 3 до 7 днів. Для цього готовий брикет на виході пакується в овочеві сітки та складається на піддони по 450 кг. Піддони відстоюються 3-7 днів під навісом до вмісту вологи в брикетах до 16 %. Обладнання коштує відносно недорого - 32 000 USD, а термін окупності складає 5 місяців.

**Брикетер холодної екструзії** - дане устаткування добре підходить для екструдуювання торфу, вугільного пилу, соломи сої, жирних відходів соняшника. Продуктивність від 1 до 2,5 т/год. Позитивними факторами є низька потужність 32 кВт, немає необхідності сушити сировину, висока продуктивність і невисокі трудовитрати. А негативним фактором є необхідність додрібнювати солому через сито з діаметром комірки 10 мм.

З екологічної точки зору брикети завдають значно меншої шкоди довкіллю, ніж інші енергоносії. Зольність брикетів не перевищує 1,5 %, а сам попіл може бути використаний як добавка для покращення врожайності сільськогосподарських культур. За теплотворною здатністю деревні брикети близькі до брикетів з бурого вугілля.

Технологічна схема процесу брикетування наведена на рис. 5.7.

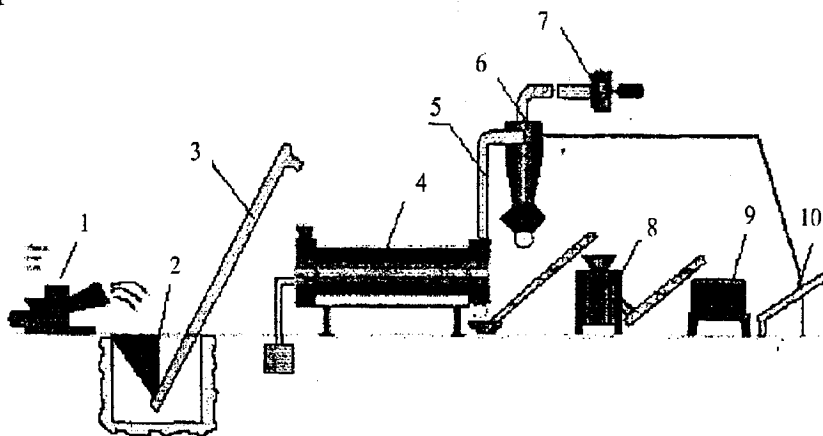


Рис. 5.7 - Технологічна схема виробництва деревних брикетів:  
 - рубальна машина; 2 - бункер скребкового транспортера; 3 - скребковий транспортер; 4 - барабанна сушарка; 5 - повітропровід; 6 - циклон; 7 - вентилятор; 8 - дробарка молоткова; 9 - брикетуючий прес; 10 - охолоджуючий транспортер

Процес брикетування передбачає, що відходи деревини подаються у рубальну машину для попереднього подрібнення. Як сировину використовують відходи як заготівлі, так і переробки деревини. Подрібнені рубальною машиною відходи висипаються в

приймальний бункер і транспортером переміщуються в барабанну сушарку, де їх вологість доводиться до 5 - 20 % в залежності від вимог обладнання, що використовуються. В якості теплоагента використовується газowo-повітряна суміш. Відпрацьований теплоагент через циклон викидається в атмосферу, а відділена тверда фаза повертається в технологічний процес. Сировина відповідної вологості, потрапляє в молоткову дробарку, де розміри шматків доводяться до величини не більше 3x2x1 мм. Отримане в дробарці деревинне борошно транспортером подається у брикетуючий прес. Сформовані брикети потрапляють на охолоджуючий транспортер, з котрого подаються на фасування та пакування, а дрібна фракція повертається через циклон на повторне брикетування. Для отримання 1 т брикетів необхідно близько 1,5 т деревних відходів. Досить часто брикети застосовуються в якості теплоносія для опалення будинків, тому в торгівельній мережі їх можна зустріти у вигляді фасованих та запакованих в поліетилен тюків по 5, 10, 20 шт.

Нами досліджено і запропоновано ресурсозберігаючу технологію виготовлення паливних брикетів із відходів перероблення деревини і сільськогосподарських рослин – пшениці, льону, мальвії, сіди, шавнату з використанням меляси як зв'язуючої речовини [39]. Одержані в лабораторних умовах паливні брикети (табл. 5.2) мали питому теплоту згоряння до 20,3 МДж/кг, міцність на згин до 6,1 МПа, водопоглинання 32 – 48 % що задовольняє вимогам стандарту (питома теплота згоряння – не менше 14,5 МДж/кг) і розширює асортимент відновлювальних джерел енергії.

Таблиця 5.2 – Результати випробувань зразків паливних брикетів із відходів рослинної сировини [40]

Склад брикету, %	Міцність на згин, МПа	Водопоглинання, %	Питома теплота згоряння, МДж/кг
Тріски деревини	5,0	57	22,4
Костриця льону	3,4	53	17,0
Стебла мальвії	5,1	52	17,5
Тріски - 67, стебла мальвії - 17, костриця - 6, зв'язуюче - 10	4,9	34	20,3

Отже паливні гранули і брикети відносяться до основних видів твердого біопалива. Але існують й інші види біопалива, наприклад, рідке біопаливо, технології виробництва яких постійно вдосконалюються.

У Національному плані дій з відновлюваної енергетики України на період до 2020 р передбачено, що потужності українських біопаливних електростанцій повинні вирости в 40 разів. При цьому будуть використовуватися всі види біопалива: деревна тріска, пелети і брикети з деревини, соломи, лушпиння, а також інші інноваційні продукти. Якщо задумане вдасться втілити в життя, то загальна потужність всіх ВДЕ виросте в 5,5 разів. Однак, щоб здійснити задумане потрібно 17 млрд євро, які повинні вкласти різноманітні інвестори. Для цього потрібні сприятливі інвестиційні умови.

Зараз створюються регіональні енергетичні кластери, які будуть виконувати це завдання. Крім того, обрані пілотні регіони - Хмельницька, Рівненська і Вінницькі

області, де будуть в першу чергу впроваджені новинки. У кожному з цих регіонів щорічно протягом трьох років планується замінити 250 млн м<sup>3</sup> газу, тобто 70 газових котлів стануть біопаливними. Інвестиції для цих областей оцінюються в 30 млн євро, а економія палива досягне 10 млн євро.

Також Україна має намір заборонити експорт необробленої деревини зі своєї країни, що зіграє позитивну роль у виробництві деревних гранул, брикетів і пелетів, збільшить обсяги біопалива в регіонах.

### 5.3 Технології одержання біодизелю і біоетанолу

Директива 2003/30/ЕС Ради Європейського Парламенту щодо сприяння використанню біопалива або іншого відновлюваного палива для транспорту орієнтує країни ЄС на збільшення використання альтернативних видів палива. У директиві використаний ряд визначень, які характеризують відновлюване паливо, зокрема:

біопаливо - рідке або газове паливо для транспорту, що виготовлено з біомаси;

біоетанол - етанол, який використовується в якості біопалива та виготовлений з біомаси і / або частинок відходів, які зазнають біологічного розкладання.

Зелена книга Європейської комісії "Щодо європейської стратегії безпеки енергопостачання" встановлює мету - до 2020 року на 20 % замінити традиційне паливо для автотранспортного сектора на альтернативне паливо.

При цьому до біомаси відносяться: фракція продуктів, що біорозкладається, зокрема індустриальних і муніципальних відходів, а також відходів і залишків

сільськогосподарського виробництва, лісової і пов'язаних з ними галузей промисловості, а до біопалива відносяться: біоетанол, біодизель, біогаз, біометанол, біодіметилловий ефір, біоетил-тетрабутиловий ефір, біометил-тетрабутиловий ефір, синтетичні біо-палива, біоводень, чиста рослинна олія.

Із біопаливом пов'язані великі надії на оздоровлення навколишнього середовища. Використання як сировини рослинних олій, в тому числі з насіння технічних культур і диких рослин, тваринних жирів і відходів сільськогосподарської, харчової і деревообробної промисловості могло б вирішити задачу максимального використання для виробництва біопалива сировини, що відновлюється, місцевого походження, що, звичайно, знижує собівартість продукції.

Біопаливо економічне і дешеве у виробництві і може використовуватися для заправки всіх автомобілів, незалежно від модифікації та розміру. Крім того, використання біодизелю скорочує викид вуглекислого газу в навколишнє середовище на 5 %. Само по собі біодизельне паливо не є абсолютно екологічно чистим, але, порівняно із звичайним дизелем воно все ж чистіше. В продуктах згоряння біопалива на 8 – 10 % менше окису вуглецю, майже на 50% менше сажі й значно менше сірки (0,005 % проти 0,2 % у звичайного дизельного палива). Продукти згоряння біопалива містять лише на 10 % більше окису азоту порівняно з нафтовим дизельним паливом [41].

Україна належить до енергодефіцитних країн, оскільки забезпечена власними паливно-енергетичними ресурсами лише на 53 % (імпортує 75 % необхідного обсягу



природного газу та 85 % сирові нафти і нафтопродуктів). Залежність від імпорту нафти, ціна на яку невблаганно підвищується, а також значне погіршення екологічного стану довкілля стимулюють інтенсивний пошук альтернативних джерел енергії.

Сьогодні для України настав час розвивати власні потужності для виробництва біодизельного палива з поновлюваних сировинних ресурсів. Одним із основних видів такого палива може бути біодизельне пальне. Основними видами сировини для виробництва біодизельного палива в Україні є олії, яка одержується з насіння рослин, «мультисировина» м'ясокомбінатів (жири тварин), фритюрний жир, тощо.

Враховуючи досвід європейських держав, виробництво вітчизняного біодизельного палива можна організувати на дрібнотоннажних установках 300–3000 т/рік (для фермерів), регіональних (обласних) заводах в межах 10000–30000 т/рік, промислових заводах державного значення – від 50000 до 100000 т/рік [42].

Біодизель - це метиловий ефір, що отримується в результаті хімічної реакції з будь-яких рослинних олій та тваринних жирів. Його можна використовувати в звичайних двигунах внутрішнього згоряння як самостійно, так і в суміші із звичайним дизпаливом. Біопаливо дещо змінює техніко-експлуатаційні параметри роботи дизельних двигунів. Потужність двигуна при роботі в номінальному режимі з використанням біопалива знижується на 6 – 8 %, а витрата палива підвищується приблизно на 5 - 8 %. Технологічна схема отримання біодизеля наведена на рис. 5.8 [43].

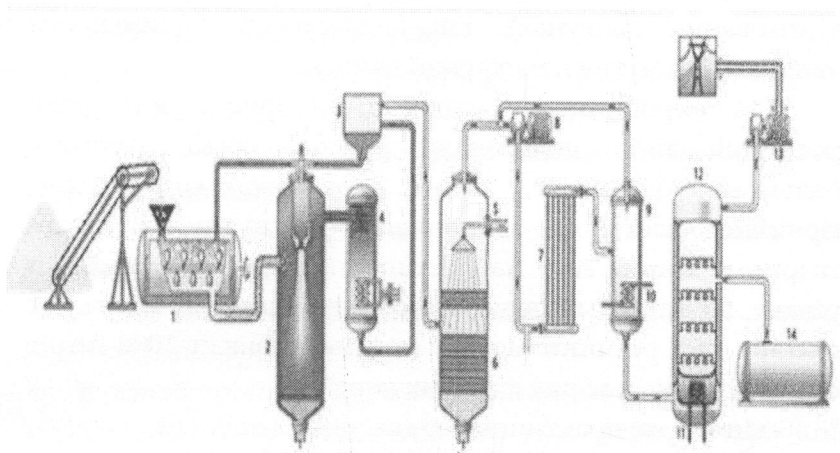


Рис. 5.8 – Технологічна схема отримання біодизеля:

1 – низькотемпературний газовий генератор; 2 – високотемпературний реактор; 3 – пиловий фільтр; 4 – теплообмінник; 5 – подача води; 6 – сепаратор; 7 – багатотрубний реактор; 8 – газовий компресор; 9 – конденсор; 10 – система охолодження; 11 – нагрівач; 12 – дистильатор; 13 – газовий електрогенератор; 14 – резервуар готового палива

У процесі реакції переетерифікації олії жири взаємодіють з метиловим (етиловим) спиртом за наявності каталізатора (лугу), внаслідок чого утворюються складні ефіри, а також гліцерової фаза: 56% – гліцерину, 4% – метанолу, 13% – жирних кислот, 8% – води, 9% – неорганічних солей, 10% – ефірів. При цьому, крім палива, отримують приблизно 200 кг сирого гліцерину і 117 кг води. Після очищення біодизельне паливо може використовуватися у будь-яких дизельних двигунах (висорокамерних і передкамерних, а також із безпосереднім упорскуванням) як самостійно (в

адаптованих двигунах), так і в суміші з дизельним паливом, без змін у конструкції двигуна.

Для виробництва біодизеля використовують різні рослинні олії - соняшникова, рапсова, соєва, арахісова, пальмова, бавовняне, лляне, кокосове, кукурудзяне, гірчичне, касторове, конопляне, кунжутну, а також тваринні жири. Але найчастіше паливо виробляють із ріпаку, як найбільш дешевого серед рослинних масел. З 1 гектара цієї рослини можна отримати більш 1000 літрів олії. Біодизель має ряд істотних переваг:

- він згорає практично без токсичних відходів;
- його використання знижується виділення вуглекислого газу;
- кількість вуглецевих викидів зменшується до 50%;
- характеризується гарними мастильними властивостями у порівнянні з мінеральним дизельним паливом і не має неприємного запаху;
- пролите на землю паливо на 90% розкладається мікроорганізмами через 3 тижні;
- виробництво біодизеля легко організувати на базі невеликого фермерського господарства;
- рослинне паливо краще загоряється, але має менший коефіцієнт тепловіддачі;
- запаси сировини можуть поповнюватися щорічно;
- при переробці біодизеля можна отримати цінні побічні продукти.

Але біодизель має також і недоліки:

- це паливо більш агресивно до деталей двигуна, особливо гумових;
- за низьких температурах можуть утворитися відкладення у вигляді кристалів воску, що веде до закупо-

рювання деталей двигуна;

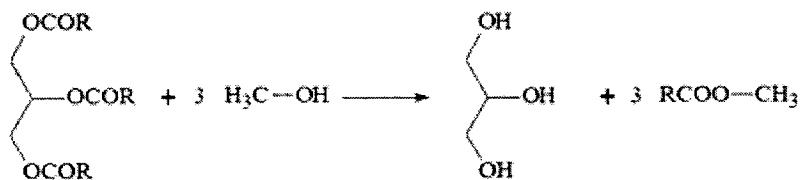
- крім цього, в холодну пору року ефективність такого виду палива знижується;

- біодизель може розкласти лакофарбове покриття кузова автомобіля;

- собівартість виробництва вища ніж бензина чи дизельного пального;

- для його виробництва потрібні додаткові площі сільськогосподарських угідь.

В основі процесу одержання метилових ефірів жирних кислот лежить реакція алкоголізу - переетерифікації жирів і олій з метанолом в присутності лужного каталізатору:



Для максимального перетворення тригліцеридів у метилові ефіри необхідно дотримуватись наступних умов: кислотне число олії або жиру повинно бути <0,5 мг КОН/г, вміст вологи <0,15 %, спирт повинен бути сухим.

Для отримання якісного продукту біодизеля необхідно витримати ряд вимог:

1. Після проходження реакції переетерифікації вміст метилових ефірів має бути вище 96%.

2. Для швидкої і повної переетерифікації метанол береться з надлишком, тому метилові ефіри необхідно очистити від нього.

3. Використовувати метилові ефіри як паливо для дизельної техніки без попереднього очищення від

продуктів омилення неприпустимо. Мило засмітить фільтр і утворює нагар, смоли в камері згоряння. При цьому сепарації і центрифугування недостатньо. Для очищення необхідна вода або сорбент.

4. Заключний етап - сушка метилових ефірів жирних кислот. Так як вода призводить до розвитку мікроорганізмів в біодизелі і сприяє утворенню вільних жирних кислот, що викликають корозію металевих деталей.

5. Зберігати біодизель більше 3 місяців не рекомендується - розкладається.

Сировиною для виробництва біодизеля служать жирні, рідше - ефірні масла різних рослин або водоростей. У Європі - ріпак; у США - соя; у Канаді - канола (різновид ріпаку). Виробництво масла з різної сировини з одного гектара землі в рік наведено у табл. 5.3 [42].

Таблиця 5.3 – Виробництво масла із різної сировини (л/га)

сировина	л/га	сировина	л/га
кукурудза	172	рис	828
овес	217	соняшник	952
люпін	232	мак	1163
бавовник	325	рапс	1190
коноплі	363	авокадо	2638
соя	446	кокос	2689
льон	478	водорості	95000

Як видно із даних табл. 5.3, найбільш перспективним джерелом сировини для виробництва біодизеля є водорості. Дослідники США прийшли до висновку, що Каліфорнія, Гаваї і Нью-Мексико придатні для

промислового виробництва водоростей у відкритих ставках. Протягом 6 років водорості вирощувалися в ставках площею 1000 м<sup>2</sup>. Врожайність склала більше 50 грамів водоростей з 1 м<sup>2</sup> в день. 200 тисяч гектарів ставків можуть виробляти паливо, достатню для річного споживання 5% автомобілів США. У технології ще залишається безліч проблем. Наприклад, водорості люблять високу температуру, для їх виробництва добре підходить пустельний клімат, але потрібно якась температурна регуляція при нічних перепадах температур. Тому через низьку вартості нафти у кінці 90-х років технологія виробництва біодизеля із водоростей не потрапила в промислове виробництво.

За невеликих обсягах виробництва рекомендовано виробляти біодизель періодичним способом, а за крупномасштабного виробництва – безперервним. При цьому окремим питанням кожної хімічної технології є вибір потрібного каталізатору.

У періодичному процесі усі компоненти (жири та олії, метанол і каталізатор – розчин метилату натрію в метанолі) попередньо завантажують в реактор. Реакційну масу нагрівають в реакторі з дефлегматором до температури 70 °С впродовж 2 годин. Ступінь перетворення тригліцеридів в метилові ефіри досягає 97 %. Суміш складних ефірів, гліцерину, солей жирних кислот і метанола, відстоюють. Складні ефіри, що спливли, відділяють, метанол відганяють під вакуумом і регенерують. Шар сирого гліцерину, що залишився, містить мило і деяку кількість метилових ефірів і метанола. З нього одержують попередньо очищений гліцерин шляхом відгонки метанола, розкладання мила

кислотою, відділення верхнього шару жирних кислот і метилових ефірів і незначного розведення водою приблизно до 70 %-ої концентрації.

У безперервному процесі переетерифікація здійснюється у двох послідовних реакційних контурах із проміжним відбором гліцерину, який утворюється, що дозволяє швидко зсувати рівновагу реакції вправо і збільшувати вихід продукту. Вихідні компоненти об'ємно дозуються насосом у реакційний контур першого реактору, в якому забезпечується оптимальні температура і тиск для виключення утворення парів метанолу. Реакція проходить за температури 90 - 110 °С і тиску 0,3 - 0,4 МПа.

В першому реакційному контурі знаходиться статичний сепаратор, з якого верхній шар, який складається з суміші метилових ефірів і тригліцеридів, що не прореагували, подається в реакційний контур другого реактору, де змішується з свіжим метанолом і каталізатором. Нижній шар, який містить весь гліцерин, що утворився при реакції, метилові ефіри, солі жирних кислот і тригліцериди, проходить крізь центрифугу, в якій відділяється гліцерин, а жировий потік повертається в реакційний контур першого реактора. В другому реакторі переетерифікація завершується повністю. Одержаний в другому контурі гліцерин подається на центрифугу, об'єднується з гліцеринном від першого контуру і попадає у вузол випаровування метанолу і далі на розкладання мила кислотою. Метилові ефіри безперервно звільнюються в спеціальній камері від надлишку метанолу, який потім регенерується. В теперішній час існує декілька модифікацій вказаних технологій, які дозволяють виробляти високоякісне біодизельне паливо з різної

сировини, включаючи регенеровані рослинні олії, тваринні жири, вільні жирні кислоти тощо.

Далі від метилових ефірів відділяється гліцерин, який може бути використаний у косметичній і фармацевтичній промисловостях. При цьому одержують метилові ефіри такої чистоти, яку раніше можна було отримати лише шляхом ректифікації і дистиляції. Вільні жирні кислоти, які були одержані на етапах спиртової нейтралізації, подаються на етерифікацію, де в присутності метанолу і каталізатору також утворюються метилові ефіри. Біодизельне паливо містить метилові ефіри нерафінованої рослинної олії і метанол. Дані інгредієнти знаходяться в наступному кількісному співвідношенні (об. %): метанол 0,1...20, метилові ефіри жирних кислот нерафінованої рослинної олії – до 100. Оптимальний вміст метанолу складає 0,3 об. %. Біодизель одержують при змішуванні рослинної олії (соевої, ріпакової, соняшникової, лляної, гірчичної, пальмової та інших) з метанолом і КОН за температури від 70 до 90 °С протягом 1 – 2 годин. Потім відбувається промивання водою та вакуумна дистиляція.

Перед отриманням розчину каталізатора у метанолі здійснюють рафінацію олії, яку проводять у два етапи: спочатку сірчаною кислотою у кількості 0,25 – 1,0 % до ваги олії за 10 – 30 °С до появи темно-зеленого кольору, потім, після нагрівання до 60 – 65 °С, розчином їдкого натру концентрацією 125 – 200 г/л у кількості, розрахованій на кислотність олії з 50 – 100 %-вим надлишком і на нейтралізацію сірчаної кислоти. Далі відганяють воду, готують розчин каталізатора у метанолі у кількості 0,7 – 1,0 % їдкого натру і 30 – 50 % метанолу по відношенню до ваги олії і проводять переетерифікацію



рафінованої ріпакової олії за температури 10 - 30 °С перемішуванням на протязі 10 - 40 хвилин; після відстоювання і розділення шарів метилові ефіри промивають 8 - 15 %-вим розчином хлористого натрію і проводять сушіння за температури 90 - 95 °С і тиску 0,01 - 0,02 МПа.

Завдяки надлишку метанолу більше, ніж по реакції на 220 - 380 %, метилювання проходять впродовж 10 - 40 хвилин за температури 10 - 30 °С за рахунок зміщення рівноваги реакції, а завдяки використанню сольового розчину для промивання, мило і каталізатор більш повно видаляються із продукту.

Після здійсненої переетерифікації фазу складного ефіру жирної кислоти для видалення домішок, що залишилися, і для кращого розділення фаз промивають гліцерином, неочищеним гліцерином з процесу обробки гліцерину або гліцериною фазою з попередньої стадії переетерифікації, і потім обробляють за допомогою вибілюючої глини, кремeneвої кислоти або інших фізико-хімічно подібних речовин в кількості 1 - 5 %, особливо 1,5 - 3 %, з розрахунку на використовуваний гліцерид жирної кислоти. Кількість використовуваного для промивки гліцерину залежить від кількості забруднень, що залишилися в складноєфірній фазі, особливо розчиненого гліцерину, залишку каталізатора, мила, надлишку спирту і інших речовин, які знижують питому вагу важчої гліцеринової фази, що виділяється, і від чистоти і щільності використовуваного промивного гліцерину. Таким чином, стає можливим одержання ефірів жирних кислот без застосування промивних вод.

Нині Україна спроможна виробляти близько 200 тис. т зерна ріпаку для промислових потреб, зокрема для одержання біодизеля. Водночас є всі підстави сподіватися, що в разі впровадження нових прогресивних технологій та технічних засобів з'явиться можливість у недалекому майбутньому довести валовий збір ріпакового насіння до 1,0 - 1,5 млн т, переробляти його на вітчизняних заводах, створюючи нові робочі місця та підвищуючи конкурентну здатність українського виробника на внутрішньому й зовнішньому ринках.

З агроєкологічного погляду саме українське Полісся та Лісостеп мають найсприятливіші умови для вирощування озимого і ярого ріпаку. Разом із традиційним регіоном вирощування ріпаку – Західною Україною – найбільш перспективними є Чернігівська, Сумська, Черкаська, Полтавська області, де останніми роками спостерігається стрімке зростання (в 20 - 25 разів) валових зборів озимого ріпаку.

Визначальною перешкодою у збільшенні виробництва та розвитку ринку ріпаку є відстала технічна база сільськогосподарських підприємств. Унаслідок порушення технології вирощування, зокрема точності висіву, недостатнього внесення добрив, недотримання строків сівби та збирання, господарства втрачають майже 60% потенційного врожаю, що зумовлює підвищення собівартості виробництва однієї тонни ріпаку. Крім того, в більшості ріпакосійних господарств – низький рівень агротехнічних заходів, унаслідок чого вони мають валові збори ріпаку лише за рахунок природної родючості ґрунту [44].

Для того щоб бути конкурентоспроможним, біодизельне паливо повинне хоча б на 5 – 10 % коштувати дешевше порівняно із традиційними нафтопродуктами. Для цього деякі господарства планують самостійно вирощувати ріпак та робити з нього олію. Такий шлях дозволить використати відходи від переробки сировини для годівлі тварин або як добриво, а гліцерин – у фармакології.

Якщо біодизельне паливо є альтернативою дизпаливу, то *біоетанол* (спирт) може служити заміною бензину. Коли ціни на нафту на світових ринках перевищують 50 доларів за барель, у конкурентну боротьбу з бензином вступає біоетанол – спирт, який одержують із сільськогосподарських культур. Він може застосовуватися замість бензину або в суміші з ним.

На даний момент більшість біопалива знаходиться у формі етанолу, який отримується з крохмалю або цукру, але цього замало для забезпечення глобальних потреб у паливі. Конверсія целюлозної біомаси, яка є розповсюдженою та відновленою, є багатообіцяючою альтернативою. Однак, попередня обробка біомаси целюлазою є дуже дорогою. Тому перспективним шляхом розв'язку проблеми біомаси є вичищення генетично модифікованих рослин із мінімальним вмістом в них лігніну і можливістю виробництва з них целюлази та геміцелюлаз.

Для одержання біоетанолу можна використовувати різну сільськогосподарську сировину. Ефективність виробництва етанолу з різних видів сировини наведена в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 - Ефективність виробництва етанолу з різних видів сировини

Культура	Урожайність, ц/га	Вихід спирту з 1 т сировини, л	Вихід спирту, л/га
Картопля	200	120	2200
Пшениця	45	400	1800
Жито/ячмінь	36	30	1200
Цукрові буряки	450	100	4500
Топінамбур	300	100	2500
Зерно кукурудзи	50	400	2000
Цикорій (сироп)	200	10	2000

Для виробництва целюлозного спирту рослинна сировина збирається, упаковується та транспортується до заводу з переробки, де вона зберігається перед конверсією. Біомаса далі піддається попередній обробці за рахунок сильної теплової та/або хімічної дії для розкладання її на проміжні сполуки та видалення лігніну; паралельно проходять процеси нейтралізації, детоксифікації та розділення на тверду та рідку частини. Тверда частина піддається гідролізу, використовуючи ензими, які виробляють бактерії або грибки. Далі цукри відділяються та ферментуються для отримання спирту.

Лігнін є основним бар'єром такої конверсії, оскільки він заважає надходженню гідролізних ензимів до полісахаридів. Ці ензими виробляються певними видами мікробів.

Генна інженерія для багатьох харчових видів рослин добре розвинена. Серед рослин, які ефективно піддаються модифікації, знаходяться рис, кукурудза, сорго та інші сорти рослин. Існують модифікації рослинної сировини, які збільшують вміст целюлози за рахунок можливості перенаправляти вуглецеві ресурси рослин із синтезу лігніну на синтез полісахаридів. Проводяться дослідження із модифікуванням властивостей целюлози, які забезпечують підвищений вихід цукру із зменшенням витрат на попередню обробку.

Незважаючи на великі перспективи використання етанолу як біопалива, існують недоліки його використання. Наприклад, неможливість транспортування етанолу по трубопроводу через його гідрофільну природу. Тому починаються дослідження можливості отримання бутанолу із целюлози, який є більш ефективним паливом, ніж етанол. Однак головним завданням перед вченими стоїть подолання токсичності бутанолу для мікробів.

Етанол виробляється методом зброджування моносахаридів (глюкози, сахарози і деяких інших) в безкисневому середовищі спиртними дріжджами. Раніше майже весь етанол, виготовлений таким шляхом, використовувався для виробництва алкогольних напоїв, і тільки невеликі обсяги, отримані хімічними методами, застосовувалися в промисловості. За останні 25 років ситуація докорінно змінилася. На даний момент більше половини виробленого в світі етанолу використовується в

якості добавок до палива для двигунів внутрішнього згоряння і тільки 15 % - для виготовлення алкогольних напоїв. Етанол з біомаси, яка застосовується як паливо, називають паливним етанолом або біоетанолом (європейський термін). По суті він є абсолютизованим етиловим спиртом. Світове виробництво етанолу становить близько 40 млрд літрів, з них 4 млрд харчового етанолу, 8 млрд - для хімічної промисловості, 30 млрд - паливного. Лише 7 % загальної кількості було отримано методом хімічного синтезу, а 93 % - дріжджовою ферментацією цукру і зерна.

Використання етилового спирту як енергоносія не є новим. Свій перший автомобіль Генрі Форд сконструював на базі двигуна, який працював саме на такому спирті, а в умовах дефіциту пального під час Другої світової війни в Німеччині спирт додавали до бензину. Однак тільки в кінці ХХ століття з'явилися повномасштабні програми використання біоетанолу як пального для двигунів. У складі пального біоетанол дозволяє збільшити октанове число і поліпшити експлуатаційні характеристики сумішевого бензину. Відомо, що використання такого бензину з вмістом до 15% етанолу не потребує зміни конструкції сучасних двигунів внутрішнього згоряння і допоміжних приладів до них. Апробована концентрація етанолу в бензині коливається від 10% (США) і 8% (Канада) до 5 - 6% (Франція, Польща). Завдяки використанню сумішевого бензину зменшується концентрація шкідливих компонентів у вихлопних газах (чадного газу, закису азоту, окису азоту та інших летких токсичних викидів). Так вміст окису вуглецю зменшується на 25 %, вуглеводнів і оксидів азоту на 5 %, що надзвичайно важливо для великих міст, де

головним джерелом забруднення є автомобільний транспорт. Спалювання етанолу, отриманого з біомаси, не призводить до парникового ефекту, оскільки біомаса є  $\text{CO}_2$  - нейтральною.

В даний час весь паливний етанол виходить методом зброджування цукрів (цукрова тростина) або сировини з вмістом крохмалю (в основному кукурудза). У Канаді, Бразилії та США діють державні програми з виробництва паливного етанолу. Світовими лідерами в цій галузі є Бразилія і США.

Приклад США переконує, що для підтримки рентабельності виробництва паливного етанолу потрібні державні субсидії, і це при тому, що сировина (кукурудза) є там дуже дешевою. Необхідно, щоб технологія його виготовлення стала дешевою - і він складе гідну конкуренцію бензину. Основними засобами зменшення собівартості етанолу можуть бути: інша сировина, комплексний підхід до утилізації побічних продуктів виробництва і вдосконалення технології алкогольної ферментації.

Заміна сировини полягає в тому, щоб замість зернових злаків використовувати біомасу рослин - як трав'янистих, так і дерев, а також відходи сільського господарства, деревообробної промисловості та комунальні тверді побутові відходи. Розрахунки показують, що використання таких відходів дозволило б США замінити етанолом 40% бензину. Спеціальне вирощування певних видів деревини (вільхи, осики, тощо) і трав'янистих рослин (наприклад, сорго) для подальшої переробки в паливний етанол змогло б забезпечити решту 60 %.

Рентабельність виробництва паливного етанолу в значній мірі залежить від продажної ціни кінцевого продукту. Так, згідно з даними одного з досліджень, при продажу етанолу, отриманого з лігноцелюлози сільськогосподарських відходів, за ціною 0,33 долара США за літр виробництво буде рентабельним за умови, що завод одночасно буде випускати інший продукт - фурфурол. При цьому оптимальний обсяг сировини, що переробляється, складає 4360 т / день, а значно менші або більші обсяги знову призводять до нерентабельності.

Розповсюджені «сухий» і «мокрый» способи виробництва біоетанолу відрізняються, головним чином способом підготовки сировини до процесу ферментації. В "мокрому" процесі (рис. 5.9) існує стадія виділення глютену і крохмалю, який направляється на виробництво етанолу, а в "сухому" процесі (рис. 5.10) ця стадія відсутня. Крім того, схема «сухого» процесу не містить стадії абсолютизації.

За цією схемою після стадії ректифікації на виході отримують спирт не вище 96%. У схемі «мокрого» процесу присутня стадія осушення на молекулярних ситах, що дозволяє підвищити концентрацію спирту до 99,9%.

Виробництво біоетанолу з пшениці і кукурудзи по біотехнології "LENTIKATS» передбачає попереднє оцукрювання і подальше бродіння. Оцукрювання відбувається в два етапи, перший - розрідження крохмалю за допомогою ензиму, зміна температури, рН у залежності від умов дії ензиму, другий етап - оцукрювання крохмалю за допомогою біокатализаторів "Lentikats", зміна температури і рН у залежності від умов роботи.



5.9 - Схема «мокрого» процесу одержання біоетанолу

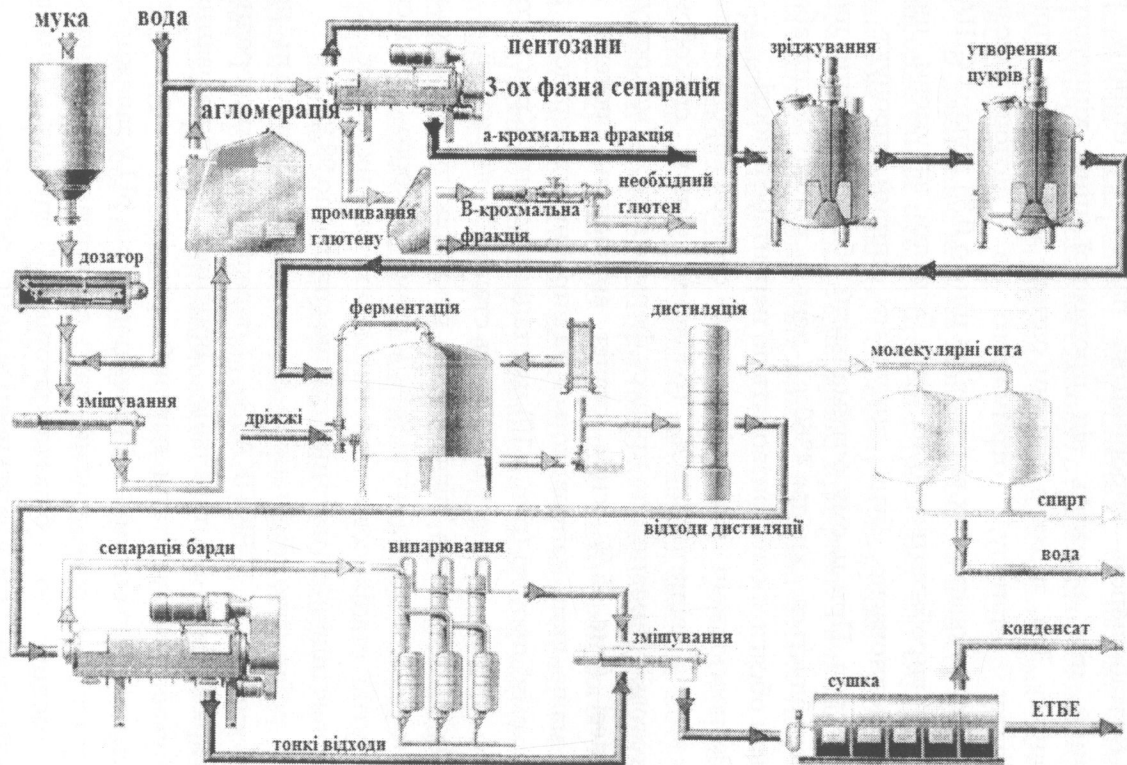


Схема "мокрого" процесу отримання біоетанолу

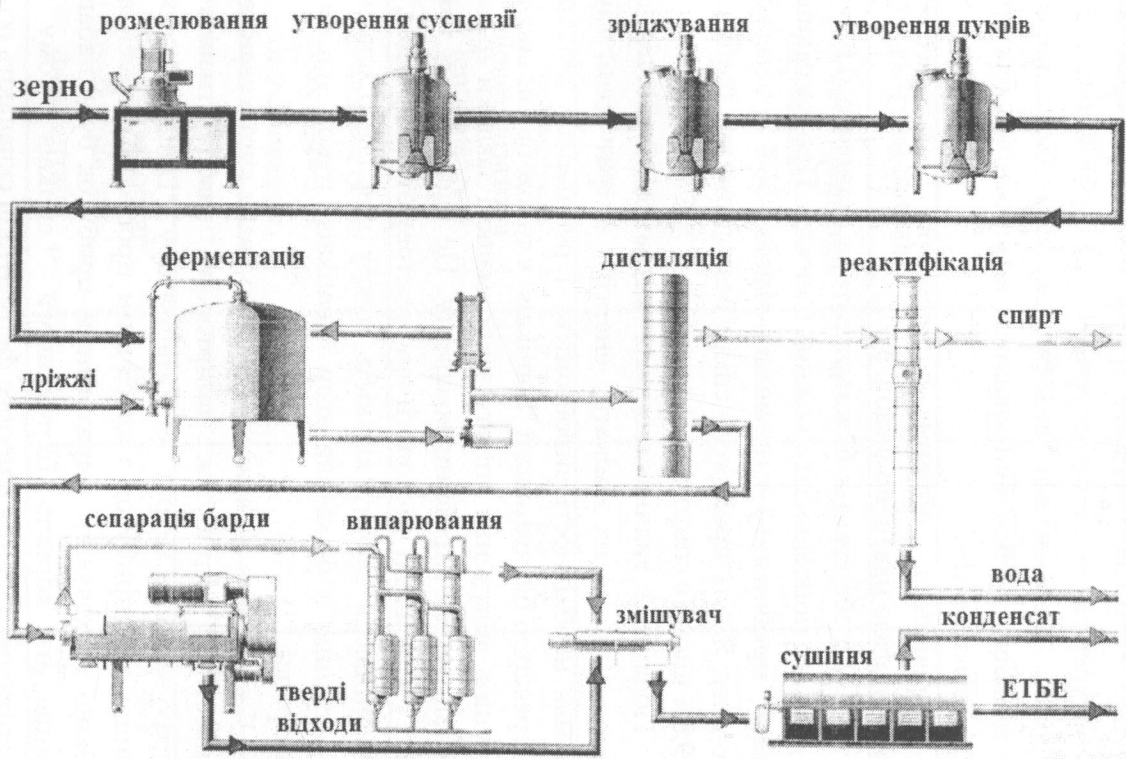


Рис. 5.10 - Схема «сухого» процесу одержання біоетанолу

При безпечному оцукрюванні відбувається бродіння в бочках - процес бродіння триває 6 годин. Ферментація проводиться за температури 30 °C і рН близько 5. В процесі ферментації використовується біокатализатор "Lentikats" з іммобілізованою анаеробною бактерією *Zygomonas mobilis*.

Порівняння обраних параметрів з класичною технологією наведено у табл. 5.5.

Термін зберігання біокатализатора становить 1,5 року, 1/3 якого поновлюється кожних 6 місяців. Продуктивність лінії - приблизно 1 т пшениці з вмістом 56% крохмалю за годину. Якість продукту - спирт безводний для біопалива, 99,8% чистого спирту.

Подальша значна економія витрат відбувається при дозуванні деяких хімікатів, енергії і витрат води, також немає необхідності виробництва і регенерації дріжджів. Перевагою біотехнології "Lentikats" є також більш високий ступінь вилучення спирту з крохмалю і завдяки цьому - більш високе виробництво спирту. Це відбувається тому, що у класичній технології використовуються дріжджі, які поглинають значну кількість цукру для свого власного зростання, а біокатализатор "Lentikats" цукор майже не витрачає.

У разі якщо не враховуються до уваги відрахування на інвестиції, прибуток спиртового заводу навіть з урахуванням витрат біокатализатору "Lentikats" трохи вище, ніж прибуток з класичним процесом ферментації. Якщо враховувати відрахування, прибуток буде набагато вище на користь біотехнології "Lentikats", тому що капіталовкладення в процес ферментації складають всього одну чверть.

Таблиця 5.5 - Параметри біотехнології "LENTIKATS»

Стаття	Одиниці	Біотехнологія „Lentikats“	Класична технологія
Річні витрати пшениці	т	8.384	8.384
Річне виробництво чистого спирту	м <sup>3</sup>	2.943	2.666
Річні витрати біокатализатора "Lentikats" для оцукрювання	т	3,6	-
Річні витрати біокатализатора "lentikats" для ферментації	т	1,2	-
Загальний обсяг реакторів для оцукрювання	м <sup>3</sup>	12	12
Тривалість ферментації	години	5	50 - 60
Загальний обсяг реакторів для ферментації	м <sup>3</sup>	36	360

Одним із підходів до проведення безперервної ферментації біомаси, що інтенсивно розробляється, є інтегрування стадії виділення спиртів із процесом ферментації - так звана *екстрактивна ферментація* з використанням мембранних процесів. Принцип дії мембранного біореактора наведено на рис. 5.11.

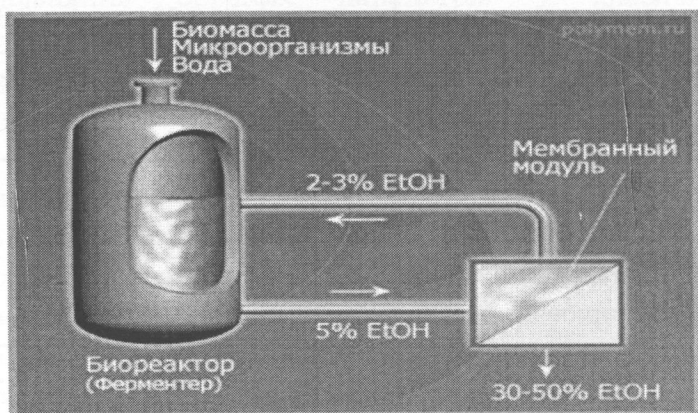
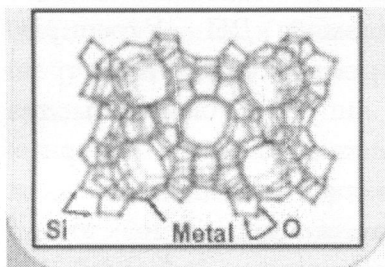


Рис. 5.11 - Принцип дії мембранного біореактора

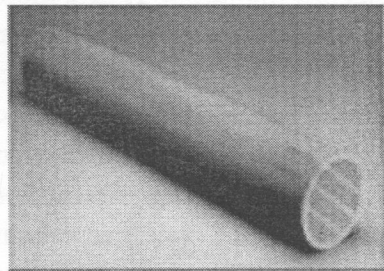
Проведення процесу за такою технологією дозволяє мінімізувати інгібуючу дію спиртів на мікроорганізми, підвищити продуктивність реактора і знизити енерговитрати на подальше концентрування цільового продукту. Використання для цього мембранного біореактора відкриває перспективний шлях економічного отримання біоетанолу.

Процес розділення рідких середовищ шляхом випаровування через мембрану активно досліджується з використанням одного із найбільш перспективних органофільних полімерів - полі-1-триметилсиліл-1-пропін, який має саму високу проникність із відомих на

сьогоднішній день полімерів. Нанопориста природа цього органофільного полімеру забезпечує високі показники селективності виділення великого класу органічних сполук із водно-органічних сумішей. Також для цих цілей можуть використовуватися мембрани на основі цеолітів - молекулярних сит (рис. 5.12).



а



б

Рис. 5.12 - Будова нанопористого цеоліту кристала (а) і мембрана цеолітів (б), які розроблено американською компанією CeraMem Corp

Особливості цього способу виробництва біоетанолу полягає в підвищенні ефективності сепараційних процесів в результаті використання нанотехнологій. Процес ефективний для малотоннажних виробництв.

У 2016 році Мінагрополітики України запланувало проведення низки заходів для розвитку біоетанольного напрямку: підготовка законопроектів щодо вдосконалення законодавства за "зеленим тарифом" (електроенергія, що вироблена на базі біогазу і біомаси), сприяння системі ліцензування, наприклад, в 2015 році скасували ліцензування виробництва біогазу та рідких видів біопалива; реалізація спільних проектів в сфері

виробництва і експорту біоетанолу та біопалива. Біологічний бензин в Україні вже пропонують ряд АЗС.

За перше півріччя 2015 року ДП «Укрспирт» виробило 2,3 тис. т біоетанолу, при потребі українського ринку в 250 тис. т. На додаток до чинних заводів запущено виробництво на Зарубінському спиртзаводі (Тернопільська область) із залученням іноземних інвестицій в обсязі 60 млн грн. Як повідомляє ДП «Укрспирт», Зарубінський державний спиртзавод - це вже третє підприємство в країні, яке випускає біоетанол для використання у виробництві спиртовмісних моторних палив. Запуск підприємства став можливим завдяки модернізації виробництва за рахунок коштів інвесторів з Вірменії. Відкриття заводу дозволило створити 100 додаткових робочих місць для жителів регіону. Обсяг інвестицій в нове виробництво становить 60 млн. грн.

Відповідно до Закону України «Про альтернативні види палива», в 2014-2015 рр. всі бензини повинні були містити 5 % спиртової суміші, а з 2016 р - 7 %.

У світовій практиці поряд з біоетанолом широко використовується у промисловості *біобутанол* -  $C_4H_{10}O$  - бутиловий спирт, безбарвна рідина з характерним запахом. У США щорічно виробляється 1,39 млрд літрів бутанола приблизно на 1,4 млрд. доларів. Бутанол почав проводитися на початку ХХ століття з використанням бактерії *Clostridia acetobutylicum*. У 50-х роках через падіння цін на нафту почав вироблятися із нафтопродуктів.

Бутанол не має корозійних властивостей, може передаватися по існуючій інфраструктурі. Може, але не обов'язково повинен, змішуватися з традиційними паливами. Енергія бутанола близька до енергії бензину.

Бутанол може використовуватися в паливних елементах, і як сировина для виробництва водню.

Сировиною для виробництва біобутанолу можуть бути цукрова тростина, буряк, кукурудза, пшениця, маниока, а в майбутньому і целюлоза. Технологія виробництва біобутанолу розроблена компанією DuPont Biofuels. Компанії Associated British Foods (ABF), BP і DuPont будують в Великобританії завод з виробництва біобутанолу потужністю 20 000 літрів в рік з різної сировини.

Іншим екологічно чистим паливом без вмісту сірки, і вмістом оксидів азоту у вихлопних газах на 90 % менше, ніж у бензині, є *диметиловий ефір* ( $C_2H_6O$ ). Його виробництво може здійснюватися як із вугілля, природного газу, так і з біомаси. Велика кількість диметилового ефіру виробляється з відходів целюлозно-паперового виробництва. Диметиловий ефір зріджується за невеликого тиску і його застосування не вимагає спеціальних фільтрів, але необхідна переробка систем живлення (установка газобалонного обладнання, коректування сумішоутворення) та запалювання двигуна. Без переробки можливе застосування на автомобілях з LPG-двигунами за 30% вмісту в паливі.

У 2006 р. Китай прийняв стандарт використання диметилового ефіру як паливо. Китайський уряд буде підтримувати розвиток диметилового ефіру, як можливу альтернативу дизельному паливу. У найближчі 5 років Китай планує виробляти 5-10 млн тонн диметилового ефіру в рік. Автомобілі з двигунами, що працюють на диметиловому ефірі, розробляють KAMAZ, Volvo, Nissan і китайська компанія SAIC Motor.



## 5.4 Технології переробки рослин на біогаз

*Біопаливом другого покоління* називають паливо, яке отримане різними методами піролізу біомаси, або інші види палива, крім метанолу, етанолу, біодизелю, що вироблене із джерел сировини «другого покоління».

До таких джерел сировини для біопалива другого покоління відносять лігнінцелюлозні сполуки, що залишаються після того, як придатні для використання в харчовій промисловості частини біологічної сировини видаляються. Використання біомаси для виробництва біопалива другого покоління направлено на скорочення кількості використаної землі, придатної для введення сільського господарства. До рослин - джерел сировини другого покоління відносяться:

- водорості - прості організми, які пристосовані до зростання в забрудненій або солоній воді (містять до двохсот разів більше олії, ніж джерела першого покоління, таких як соєві боби);
- рижик (рослина) - зростаючий в ротації з пшеницею та іншими зерновими культурами.
- *Jatropha curcas* або Ятрофа - зростаюче в посушливих ґрунтах, з вмістом олії від 27 до 40% в залежності від виду.
- деревина та відходи деревопереробки.

Швидкий піроліз дозволяє перетворити біомасу в рідину, яку легше і дешевше транспортувати, зберігати і використовувати. Із рідини можна зробити автомобільне паливо або паливо для електростанцій.

Із біопалив другого покоління, що продаються на ринку, найбільш відомі BioOil виробництва канадської компанії Dynamotive і SunDiesel німецької компанії

CHOREN Industries GmbH. За оцінками Німецького Енергетичного Агентства виробництво палив піролізом біомаси може покрити 20 % потреб Німеччини в автомобільному паливі. До 2030 року, з розвитком технологій, піроліз біомаси може забезпечити 35 % німецького споживання автомобільного палива.

Значні перспективи має також використання рідких продуктів піролізу деревини хвойних порід. Наприклад, суміш 70 % живичного скипидару, 25 % метанолу і 5 % ацетону, тобто фракції сухої перегонки смолистої деревини сосни, з успіхом може застосовуватися як заміна бензину марки А-80. Вихід паливних фракцій становить до 100 кілограмів з тонни відходів деревопереробки.

У процесі піролізу вуглецьвмісного твердого палива, такого як вугілля або деревина, утворюється так званий синтетичний природний газ, з якого синтезується *метан*. Цей екзотермічний процес відбувається за температури від 300 до 450 °С і тиску до 5 бар в присутності каталізатора. У світі вже є кілька введених в експлуатацію установок по отриманню метану з деревних відходів.

Загальна схема одержання та використання біогазу (біометану) наведено на рис. 5.13 [45].

Біогаз можна отримати також *біохімічними способами* переробки рослинної сировини шляхом зброджування органічних відходів (біомаси). Перевтілення біомаси у вторинний енергоносіє відбувається за допомогою мікробів. В процесі анаеробного (без доступу повітря) бродіння біомаси (гній, органічні відходи) під впливом різних груп мікробів відбувається утворення біогазу, який складається в основному з метану (55-70%) і вуглекислого газу (25-35%).

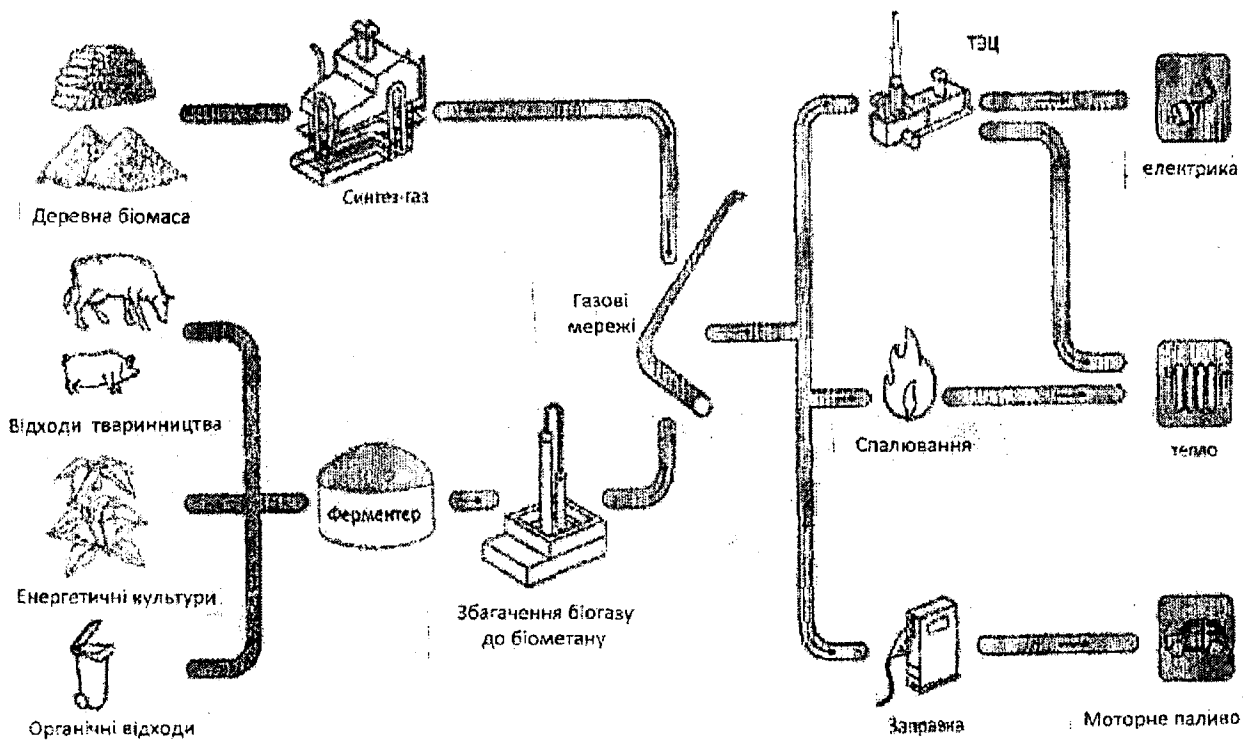


Рисунок 5.13 - Загальна схема одержання та використання біогазу (біометану)

Біогаз можна спалювати в двигунах внутрішнього згоряння для виробництва електричної енергії та в котлах для виробництва теплової енергії. Аеробне перевтілення органічної сировини (компостування) відбувається на повітрі, а тепло, що звільняється при цьому, можна використовувати в термічних насосах або як низькотемпературне тепло. В табл. 5.6 наведено деякі характеристики біогазу із різних видів сировини.

Біохімічним або іншим способом, наприклад, термохімічним, можна отримувати із біомаси також *біоводень*.

Для отримання електроенергії більш перспективною та доцільною вважається *газифікація* деревних відходів. Як відомо, газифікація - це високотемпературна переробка деревини з обмеженим доступом повітря чи кисню. В результаті газифікації отримують деревний або генераторний газ та золу. Для переважної більшості газогенераторів використовують відходи з розміром шматків до 30 мм та вологістю до 50 %. Температура в газифікаторі (рис. 5. 14) може досягати 1200 °С. При цьому як електрогенератор часто використовують газодизельний двигун, який працює на суміші 15-30 % дизельного палива та 70-85 % генераторного газу, у випадку застосування газопоршневих двигунів частка генераторного газу може бути доведена до 100 %. Допустима вологість відходів в цьому випадку сягає 20 %, а максимальні розміри окремих шматків не повинні перевищувати 150 мм по довжині та 100 мм по товщині. За необхідності зменшення розмірів відходів в технологічну схему додатково вводять різне сушильне обладнання. Причому, вихідні гази двигунів використовуються як теплоносії для сушіння.

Таблиця 5.6 - Вихід біогазу з різних видів сировини [46]

№ з/п	Сировина	Вихід біогазу з 1 кг сухої речовини, л/кг	Складова метану в газі, %
1	Трава	630	70
2	Листя	210-294	59
3	Соснові гілки	37	69
4	Листя картоплі	420	60
5	Стебла кукурудзи	420	53
6	Солома пшенична	342	58
7	Солома льняна	359	59
8	Гній тварин	200-300	60
9	Фекальні осади	250-312	60
10	Тверді залишки стічних вод	570	70

Деревні відходи при цьому служать фільтром для їх очищення. Потужність таких газогенераторних електростанцій коливається, переважно, в діапазоні від 9 до 600 кВт. Хімічний склад генераторного газу наведено в табл. 5.6. В залежності від умов газифікації та вихідної сировини вміст окремих компонентів може суттєво змінюватися.

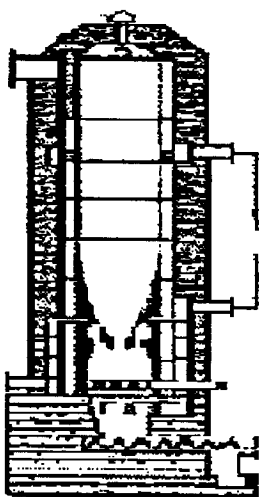


Рис. 5.14 - Схема газогенератора

У газогенераторі в результаті термічної переробки з біомаси виходить газоподібне паливо, вільне від активних домішок піролізних смол і кислот, що може бути використане без складного додаткового очищення для спалювання в топках парових і водогрійних котлів, у різних технологічних установках для нагрівання і сушіння, у стаціонарних двигунах внутрішнього згорання з

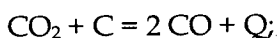
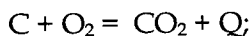
Таблиця 5.7 - Хімічний склад газів, які утворюються в процесі газифікації

Компонент	Вміст, % об.					
	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> O <sub>m</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Генераторний газ	12-14	10-17	1-4	8-15	<5	50-60

одержанням електроенергії, у комунально-побутовому господарстві для нагрівання води й обігріву приміщень. Вихідною сировиною для газогенератора є будь-які органічні відходи: деревина, тріска, кора, сільськогосподарські відходи, комунальні і побутові відходи. Теплотворна здатність генераторного газу сягає

900-1200 ккал/м<sup>3</sup>. За цим показником 8,5 м<sup>3</sup> генераторного газу відповідають 1 кг мазуту.

Основним елементом процесу газифікації є газогенератори (рис. 5.14). Як відомо, при дефіциті повітря за високих температурах у газифікаторі відбуваються наступні перетворення вуглецю:



В результаті на виході з газифікатора генерується горючий газ, об'єм та склад якого суттєво залежить від якості вихідної сировини, умов технологічного процесу, конструкції газогенератора. Основні параметри газифікатора, зображеного на рис. 5.14, наведено в табл. 5.8.

Таблиця 5.8 - Основні характеристики газогенераторів

Номінальна теплова потужність, МВт	Номінальний вихід сухого газу, м <sup>3</sup> /год	Витрата деревини, кг/год.	Внутрішні розміри шахти, мм	Витрата повітря, м <sup>3</sup> /год
0,1	70	40	200x400	45
0,6	500	380	0 950	350
1,0	850	750	01130	600
3,0	2500	2200	800x2500	1900

Сьогодні розроблено кілька схем газифікації деревних відходів - пряма, обернена, перехресна, змішана, з „киплячим шаром”. *Пряма* схема передбачає рух палива назустріч потоку газифікуючого агента. *Обернена* схема

характеризується рухом палива та газифікуючого агента в одному напрямку. При *перехресній* схемі напрямки руху палива та газифікуючого агента перпендикулярні, а *змішана* схема включає окремі елементи прямої та оберненої схем.

Останнім часом поширюється схема газифікації з використанням „киплячого шару“. Кожна з наведених схем має свої переваги та недоліки і може найбільш ефективно використовуватись в галузях, зазначених в табл. 5.9.

Таблиця 5.9 - Застосування генераторного газу різноманітних схем газифікації

№ п/п	Схема газифікації	Потужність, МВт	Застосування газу
1	Пряма	0,2-6,4	Сушарки, печі, котли
2	Пряма	5,0-15,0	Генерування електроенергії
3	Пряма	0,4-3,5	Генерування електроенергії
4	Обернена	0,005-5,0	Отримання теплової енергії для сушарок, печей, котлів
5	Обернена	0,04-0,5	Дизель-генератор для отримання електроенергії
6	Обернена	0,03-1,0	Генерування електроенергії
7	з киплячим шаром	8,0-32,0	Генерування теплової та електричної енергії
8	з киплячим шаром	5,0-35,0	Генерування теплової та електричної енергії
9	з киплячим шаром	10,0-60,0	На електростанціях спільно з вугіллям і природним газом



Як впливає з даних табл. 5.9, найбільш придатною для малих та середніх потужностей є обернена схема газифікації, для якої середня ефективність газифікації складає 85-90 %.

На сьогодні досить багато фірм виробляють обладнання, призначене для утилізації відходів деревини. Лише в Європі їх нараховується більше чотирьох десятків. Аналогічні фірми створюються останнім часом і на теренах СНД. Найбільшого поширення набули комплекси, робота котрих базується саме на процесі газифікації. Використання процесу газифікації дозволяє забезпечити практично повне згоряння відходів (об'єм золи не перевищує 1 %) за ККД 80 - 85 %.

Технологічна схема включає наступні основні блоки: блок накопичення палива, газифікатор, водогрійний котел. Обладнання розраховано на спалювання деревних відходів у вигляді дисперсних часток з розміром шматків до 30 мм та кускових відходів довжиною до 0,7 м. Вологість палива може коливатися в межах від 6 до 60 %. Сипучі відходи накопичуються в бункері, звідки шнеком транспортуються в газогенератор. Отримані в результаті газифікації газу потрапляють в камеру згоряння водогрійного котла. Шнек працює в автоматичному режимі згідно циклу „подача - пауза" у відповідності із заданою програмою. Система автоматики дозволяє підтримувати задану температуру теплоносія з точністю до 1 °С. Кускові відходи допустимої довжини спалюються безпосередньо в топці котла, куди вони завантажуються через спеціальні отвори. Основні характеристики кількох моделей такої енергетичної установки наведено в табл. 5.10.

Таблиця 5.10 - Основні параметри енергетичних установок

Параметр	Одиниця виміру	Модель		
		АГТу-60	АГТу-120	АГТу-250
Теплова потужність	кВт	60	120	250
Температура теплоносія	°С	до 95	до 95	до 95
Витрати відходів:				
- сипучих	м <sup>3</sup> /добу	2,5-3	5,0-6,0	10,0-12,0
- кускових	м <sup>3</sup> /добу	0,75-0,95	1,5-1,9	3,0-3,8
Об'єм бункера	м <sup>3</sup>	0,6	1,5	1,5
Споживана потужність	кВт	0,55	0,75	1,1
Маса	кг	1300	1950	3000
Площа приміщення обігріву	м <sup>2</sup>	400	800	1700

Приклад демонстраційної газифікаційної установки компанії EntimosOy (Tervola, Фінляндія) наведено на рис. 5.15.

Критики розвитку біопаливної індустрії заявляють, що зростаючий попит на біопаливо змушує сільгосп-виробників скорочувати посівні площі під продовольчими культурами і перерозподіляти їх на користь паливних. Наприклад, при виробництві етанолу з кормової кукурудзи, барда використовується для виробництва комбікорму для худоби і птиці.

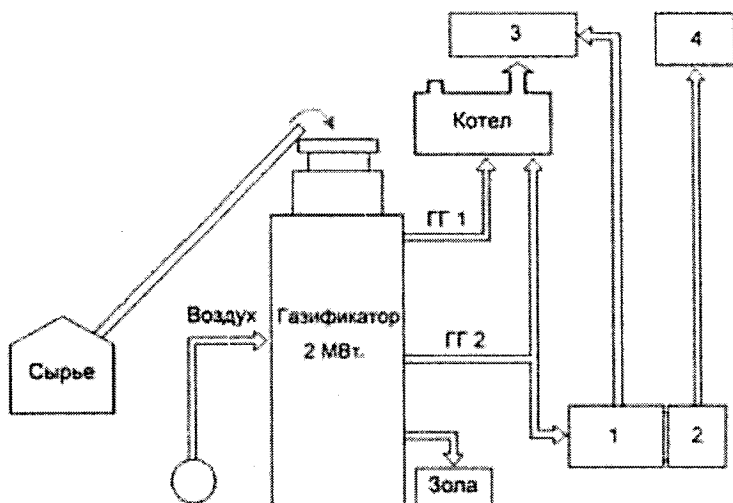


Рис. 5.15 – Демонстраційна газифікаційна установка:  
 1 – двигун з турбонаддувом; 2 – генератор; 3 – система  
 теплостачання; 4 – електрична мережа; ГГ 1, ГГ 2 –  
 генераторний газ

При виробництві біодизелю з сої або ріпаку макуха використовується для виробництва комбікорму для худоби. Тобто виробництво біопалива створює ще одну стадію переробки сільськогосподарської сировини.

За оцінками фахівців Стенфордського університету в усьому світі з сільськогосподарського обороту виведено до 500 млн. гектарів землі. Вирощування на цих землях сировини для виробництва біопалива дозволить збільшити частку біопалива до 8 % в світовому енергетичному балансі. На транспорті частка біопалива може скласти від 10 % до 25 %.

В Україні зараз є 4 млн. га непродуктивних земель, які можливо використовувати для вирощування різних рослин, зокрема енергетичної верби, для виробництва різних видів біопалива. Відповідно до Закону України «Про альтернативні джерела енергії» вартість теплової енергії буде на 10 % нижче у порівнянні з вартістю тепла, яке одержується з використанням газу або вугілля.

На одному із найбільших біогазовому комплексі України – біогазовій станції в селищі Рокитне встановлено 4 реактори по 3600 м<sup>3</sup>, з яких біогаз подається на 2 генератори, що виробляють електричну енергію потужністю 2,39 МВт. Електроенергія, що виробляється станцією, подається в загальнодержавну мережу за «зеленим тарифом». Станція запущена у 2015 році. Загальна сума вкладених інвесторами коштів склала 280 млн. грн. Очікуваний термін окупності – 6 років.

### 5.5 Технологія одержання деревного вугілля

Останнім часом широко впроваджується технологія переробки відходів деревини *в деревне вугілля*. Вже сьогодні в країнах ЄС щорічно споживається 20 кг деревного вугілля на людину, в Японії - 60 кг, а в Україні - до 1 кг. Деревне вугілля широко використовується в технологічних процесах різних галузей промисловості - у виробництві кристалічного кремнію, сірковуглецю, активованого вугілля. 1 м<sup>3</sup> відходів дозволяє отримати до 130 кг деревного вугілля [47].

Основною перевагою такого продукту є той факт, що у процесі його згоряння в атмосферу практично не виділяються шкідливі речовини і не формується відкрите полум'я. Тому найбільшого поширення деревне вугілля

отримало в побуті при приготуванні кулінарних страв на грилях, мангалах, барбекю, для використання як паливо для камінів. Деревне вугілля може застосовуватись також в хімічній, металургійній та фармацевтичній промисловості як теплоносії, так і як сорбент. Оскільки в останньому випадку сорбційна ємність вугілля досить незначна, то його вважають сировиною для отримання різних типів активованого вугілля. В основі процесу отримання деревного вугілля лежить піроліз, а основним обладнанням є так звана вуглевипалювальна піч.

Технологічний процес одержання деревного вугілля *піролізом* включає наступні стадії (рис. 5.16):

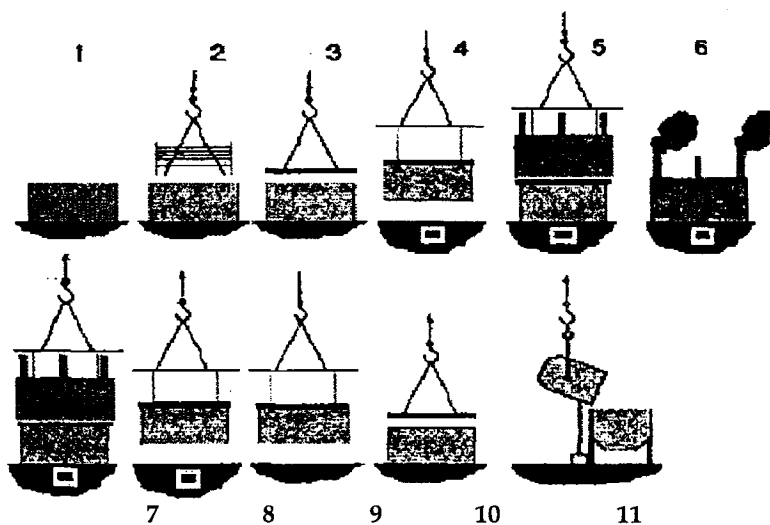


Рис. 5.16 - Технологічні операції отримання деревного вугілля на вуглевипалювальній печі „Парма“

1. Встановлення камери піролізу під завантаження.

2. Завантаження сировини в камеру. В якості сировини використовують відходи заготівлі лісу та обробки деревини. При цьому довжина окремих шматків не повинна перевищувати 4,5 м, діаметр - 0,3 м. Розміри шматків сировини приведені для вуглевипалювальної печі „Парма" Сиктивкарського машинобудівного заводу. Для інших конструкцій печей максимальні розміри шматків сировини можуть суттєво змінюватись.

3. Герметизація камери піролізу спеціальною кришкою.

4. Встановлення завантаженої та герметизованої камери піролізу на топочний блок, влаштований у ґрунті.

5. Додаткова ізоляція камери піролізу від навколишнього середовища шляхом встановлення теплоізоляційної камери.

6. Розпалювання топочного блоку та обробка відходів деревини. В якості палива також використовується деревина. При цьому процес поділяють на дві стадії - сушіння відходів та їх піроліз. Стадія сушіння триває до 30 годин і проводиться при викиді пари, що утворюється, безпосередньо в атмосферу. Піроліз проводиться протягом 24 годин за температури 500 - 600 °С. При цьому продукти пролізу спеціальним трубопроводом повертаються в топку, де спалюються та знезаражуються. Така схема дозволяє економити значну кількість палива за рахунок інтенсивного виділення теплоти при спалюванні піролізного газу. Індикатором завершення піролізу є припинення виділення продуктів піролізу. Після закінчення піролізу камеру продовжують обігрівати для прокалювання утвореного вугілля. Після закінчення циклу обігрів камери не припиняють, а просто замінюють камеру.

7. Зняття теплоізоляційної камери.

8. Зняття камери піролізу з вугіллям. На її місце встановлюється інша камера з відходами і цикл повторюється.

9. Охолодження піролізної камери на повітрі та стабілізація отриманого вугілля. Цей процес залежить від багатьох факторів і може тривати від 20 до 24 год.

10. Демонтаж кришки піролізної камери.

11. Вивантаження деревного вугілля.

Отриманий продукт містить не менше 78 % нелеткого вуглецю, не більше 2,5 % золи та 6 % вологи. Для отримання 1 тонни вугільних брикетів в залежності від якості вихідної сировини, необхідно витратити 8 - 10 м<sup>3</sup> відходів деревини.

Перечинським лісохімічним комбінатом (Україна) вже більше 100 років випускається деревне вугілля згідно ТУ У 241.00274105.009-2001 з твердих порід деревини (дуб, бук, граб) шляхом застосування піролізу. Вміст чистого вуглецю в продукті становить 84 - 90 %, зольність 1 - 4 % та вологіст 3 - 6 %. Розмір окремих шматків вугілля коливається в межах 20 - 80 мм. Теплотворність деревного вугілля марки "Grilly master" складає 31 МДж/кг.

Із дрібного деревного вугілля за допомогою спеціальних в'язучих формують деревновугільні брикети "Grilli Chief" (рис. 5.17). Вихідною сировиною є частки деревного вугілля розміром 1 - 4 мм за розмірів брикетів 43x40x22 мм та вазі 12 г. Теплотворна здатність брикетів сягає 29 МДж/кг, і при їх спалюванні не виділяються шкідливі речовини. Температура горіння брикетів складає 650 °С. При цьому вміст в'язучих речовин не перевищує 12 %, а їх згоряння не утворює шкідливих речовин. Згідно

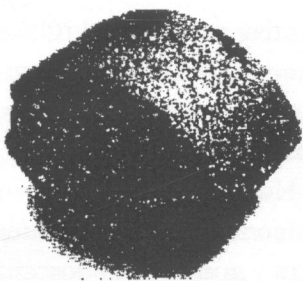


Рис. 5.17 - Деревно-вугільний брикет "Grilly Chief"

ТУ У 241.00274105.010-2001, вміст вуглецю в брикетах складає не менше 65 %, зольність не більше 15 %, а вологість - до 8 %.

*Піроліз* деревних відходів не набув сьогодні ще широкого розповсюдження, незважаючи на високу ефективність, відсутність шкідливих відходів та зручність використання вторинного палива. В загальному випадку технологічна схема утилізації деревних відходів з використанням пролізу та отриманням електроенергії наведена на рис. 5.18.

Як видно з нього, в результаті пролізу утворюється три основні продукти - зола, горючий газ та рідке піропаливо. Горючий газ використовується для нагрівання піролізера як добавка до природного газу, що є основним джерелом

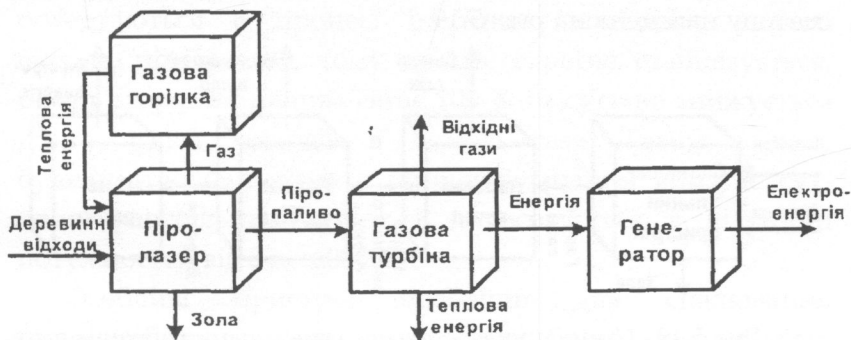


Рис. 5.18 - Технологічна схема утилізації деревних відходів шляхом піролізу



енергії в технології. Проведення піролізу за 450 - 500 °С без доступу повітря супроводжується утворенням піропалива, калорійність якого складає 55 % калорійності дизельного палива і яке використовують в газотурбінних установках для виробництва електроенергії. Недоліком пролізу є необхідність подрібнення відходів вологістю не більше 10% до дисперсності порошку та достатньо висока вартість обладнання.

Установки з утилізації відходів деревини з метою отримання енергії використовуються і в Україні. Так, у Закарпатській області проведено реконструкцію котельні ТОВ "ЕНО-Ужгород" з використанням відходів деревини для обігріву виробничих і допоміжних приміщень, а також для технологічних потреб, що дозволяє економити до 12,0 тис. т умовного палива [48].

Найбільш простим методом отримання теплової та електричної енергії з деревних відходів є *безпосереднє спалювання*. Схема одного з варіантів реалізації такого методу наведена на рис. 5.19.

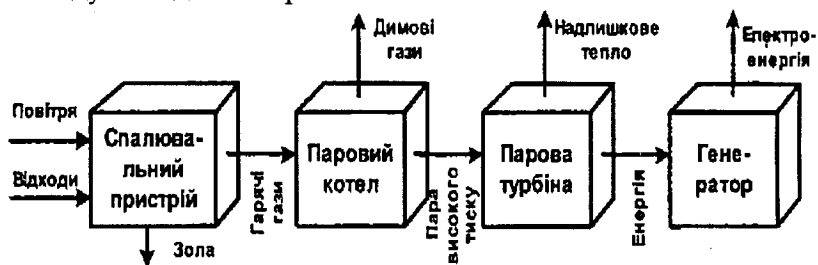


Рис. 5.19 - Схема процесу прямого спалювання відходів деревини для отримання електроенергії

Як видно із рис. 5.18, основними елементами такої схеми є спалювальний пристрій (пальник), паровий котел, парова турбіна та електрогенератор. Сьогодні розроблено

значну кількість моделей пальників для прямого спалювання відходів деревини - з нерухомими колосниковими решітками (горизонтальними, конусними, похилими); з рухомими колосниковими решітками, пальник у вигляді реторти з нижньою подачею палива, пальник для факельного спалювання відходів і т. п. Метод прямого спалювання має досить низький ККД - від 8 до 13 %, тому використовується при незначних потужностях обладнання - переважно до 20 мВт [48].

Досить часто застосовують більш досконалі методи спалювання деревини. Одним з таких методів є спалювання в киплячому шарі. Суть методу полягає в тім, що попередньо подрібнені відходи деревини подаються в „киплячий шар” інертного матеріалу (переважно піску), котрий створюється шляхом продування через нього повітря чи газу. В залежності від швидкості потоку частки інертного шару зависають в пальнику або виносяться за її межі разом з продуктами спалювання і через циклон повертаються в процес. Інертного матеріалу значно більше, ніж палива, тому процес горіння стабілізується, рівень згоряння палива сягає 100 % та суттєво знижується рівень емісії відходів в димові гази. Разом з тим, будівництво пальників з киплячим шаром вимагає суттєвих капітальних затрат і застосовується в діапазоні потужностей від 5 до 600 МВт.

Особливі пристрої необхідні для спалювання пилоподібних деревних відходів. Якщо дисперсність відходів недостатня, їх подрібнюють та висушують до вологості близько 8 %. Після цього відходи подаються в пальник. Всі процеси приготування та спалювання пилоподібного палива автоматизовано. Як енергоносіє

використовується тирса, стружка, подрібнені відходи деревини, котрі завантажують в бункер-накопичувач. Шнеком відходи подаються у піч спалювання, де генерується теплова енергія у вигляді нагрітих газів, які проходять через водонагрівач низького тиску та нагрівають воду до 95 - 120 °С. Відпрацьовані гази через обладнання для очищення та димососом викидаються в довкілля. Потужність комплексу може коливатися в межах 100 - 500 кВт при зміні витрати палива в діапазоні від 75 до 250 кг/год. Завдяки використанню аналізатора кисню, який регулює подачу повітря у піч та очищення відхідних газів, котельний комплекс працює без шкідливих викидів в довкілля.

Вирощування *сільськогосподарських культур* також супроводжується утворенням значної кількості відходів – соломи злакових культур, бадилля картоплі та овочевих культур, стебел та обмолочених початків кукурудзи, які сьогодні не знаходять широкого застосування. За оцінками фахівців, в рослинництві утворюється від 0,8 до 1,5 т соломи на 1 т зерна, 6 % бункерної маси зерна відноситься до некондиційного. Значна кількість таких відходів використовується в тваринництві та птахівництві для безпосереднього згодовування чи для приготування різноманітних кормових сумішей. Деяка кількість соломи зернових культур використовується в тваринництві та птахівництві як підстилка, яка потім переходить в гній і послід. Але значна частина не задіяна і може класифікуватись як відходи, що призводять до негативних наслідків при накопиченні в навколишньому середовищі.

Тому такі рослинні відходи розглядають як джерело енергії. Енергетичний потенціал сільськогосподарських відходів України наведено в табл. 5.11.

Таблиця 5.11 - Енергетичний потенціал сільськогосподарських відходів України

Культура	Валові показники млн. т.	Загальна кількість ЗВ*, млн. га	Частка ЗВ, млн. т. (%)	ЕП* ЗВ, млн. т. у. т.
Зернові (солома)	38,0	38,0	7,6 (20)	3,63
Кукурудза на зерно (стебла, початки)	3,84	4,99	2,49 (50)	1,19
Соняшник (стебла)	3,46	5,19	4,15 (80)	1,98
Соняшник (полова)	3,46	0,69	0,69 (100)	0,33
<b>Всього</b>		<b>48,87</b>	<b>14,94</b>	<b>7,13</b>

\* ЗВ - зелені відходи, ЕП - енергетичний потенціал

В процесі спалювання 1 кг соломи пшениці чи сухих стебел кукурудзи отримують 15,5 МДж тепла, соєвої соломи - 14,9 МДж, соняшникового лущиння - 17,2 МДж. За теплотворною здатністю ці відходи наближаються до дров та перевищують буре вугілля. Тому використання рослинних відходів як теплоносій, особливо на територіях, де спостерігається дефіцит традиційних дешевих теплоносіїв, вважається досить перспективним. Для термохімічної переробки рослинних відходів використовують ті ж методи та обладнання, що й розглянуті раніше для переробки деревних відходів.

**Контрольні запитання:** 1. Дайте класифікацію біопалива. 2. Що розуміють під біопаливом другого покоління? 3. Охарактеризуйте перспективи використання рослинної сировини для виробництва біопалива. 4. В чому полягає різниця технологій одержання паливних пелетів із різних видів рослинної сировини? 5. Які параметри впливають на роботу гранулятора? 6. Яке основне обладнання входить до технологічної схеми виробництва деревинних брикетів? 7. З яких основних технологічних стадій складається технологічна схема отримання біодизеля? 8. В чому відмінності технологічних схема «мокрого» і «сухого» процесів одержання біоетанолу? 9. В чому полягає принцип дії мембранного біореактора? 10. Порівняйте вихід біогазу з різних видів сировини. 11. Який хімічний склад газів утворюються у процесі газифікації рослинної сировини? 12. Перерахуйте основні технологічні операції з отримання деревного вугілля.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Воробйов Г.І., Мухамедшін К. Д., Дев'яткин Л.М. Лісове господарство світу – М.: Лісн. пром.-сть, 1984. – 352 с.
2. Альтернативні енергоресурси та енергозберігаючі технології: Матеріали Міжнародної конференції "Альтернативні види енергоресурсів та енергозберігаючі технології в сільському господарстві України"// Пропозиція. – 2006. – № 6. – С. 20-21.
3. Graham-Rowe, Duncan. Electronic paper rewrites the rulebook for displays// Nature Photonics. – 2007.- № 1.- pp. 248.
4. [www.ukrpapir.org/news.php](http://www.ukrpapir.org/news.php) Новини Асоціації українських підприємств целюлозно-паперової промисловості «УкрПапір».
5. Коптюх Л. Расширение сырьевой базы производства волокнистых полуфабрикатов для изготовления бумаги и картона // Бумага и жизнь. –2006. – № 7. – С. 24-27.
6. Генсірук С. А. Ліси України. – К.: Наукова думка, 1992. – 408 с.
7. [http://dkg.kmu.gov.ua/forest/control/uk/publish/article?art\\_id=62921&](http://dkg.kmu.gov.ua/forest/control/uk/publish/article?art_id=62921&). Державне агентство лісових ресурсів України
8. Барбаш В.А., Дейкун І.М. Хімія рослинних полімерів/Навчальний посібник. Під редакцією В.А. Барбаша – Київ: Едельвейс, 2014. – 440 с.
9. Рахметов Д.Б. Теоретичні та прикладні аспекти інтродукції рослин в Україні. – Київ: Аграр Медіа Груп, 2011. – 396 с.
10. Process of obtaining intact and separated lignocellulosic fibre cores and products so obtained: European pat. 434851. №89123305.8; date of filing 15.12.1989; date of publication 03.07.1991 Bulletin 91/27.

11. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т.П. Непенин Ю.Н. Производство сульфатной целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 600 с.
12. Примаков С.П., Барбаш В.А., Черьопкина Р.И. Виробництво сульфитної та органосольвентної целюлози. Навчальний посібник. – Київ: ЕКМО. 2009. – 280 с.
13. Денисова М.Н., Будаева В.В., Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. Гидротропный способ переработки целлюлозосодержащего сырья//Ползуновский вестник, 2013. – № 3. – С. 179-183.
14. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т.І. Непенин Н.Н. Производство сульфитной целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 624 с.
15. Зильберглейт М. А. Симхович Б.С., Корнейчик Т. В. Оптимизация процесса получения целлюлозы из древесины лиственных пород варкой с водными растворами уксусной кислоты в жидкой фазе // Бум. промышленность. – 1991. – № 12. – С. 4.
16. Барбаш В.А. Обґрунтування оцінки ефективності процесів делігніфікації рослинної сировини// Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2011. – № 5. – С. 146-151.
17. Барбаш В.А., Примаков С.П., Дейкун І.М., Трембус І.В. Методичні вказівки до виконання розрахунків кінетичних характеристик процесів делігніфікації рослинної сировини. Київ: НУТУ «КПІ». – 2000. – 27 с.
18. Барбаш В.А., Примаков С.Ф., Трембус И.В., Нагорная Ю.Н. Органосольвентная делигнификация стеблей кукурузы// Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 45-50.
19. Барбаш В.А., Трембус И.В., Оксентюк Н.Н., Примаков С.Ф. Альтернативное сырье для получения

- органосольвентных волокнистых полуфабрикатов// Энерготехнол. и ресурсосбережение. – 2012. – № 1, С. 27-32.
20. Dufresne A. Nanocellulose: a new ageless bionano-material //Materials Today. – 2013. – № 6. – pp. 220-227.
21. Кочева, Л. С., Карманов, А. П. Новые способы получения микрокристаллической целлюлозы //II Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ, Казань, 24 июня 2002 г. – 2002. – С. 140.
22. Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Мозырева Е.А. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозных материалов при переработке отходов сельскохозяйственных культур// Химия растительного сырья. - 2006. - №4. - С. 5-10.
23. Барбаш В.А. Мікрокристалічна целюлоза із луб'яних рослин.//Наукові вісті НТУУ «КПІ». - 2013. - №1, С. 117-122.
24. Барбаш В.А., Нагорна Ю.М. Технологія одержання мікрокристалічної целюлози із недеревної рослинної сировини//Наукові вісті НТУУ «КПІ». - 2015, № 2, С. 119-124.
25. Barbash V.A., Karakutsa M.G., Trembus I.V. Development of technology of microcrystalline cellulose from hemp fibres //Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2016. - 3/6 (81). - pp. 51-56.
26. Егопина Ю.А., Поцелуева Л.А., Галиуллина Т.Н. // Современные вспомогательные вещества в таблеточном производстве. 2003. – Казань. – 15 с.
27. Lipeng Zhou, Haihong Wu, Xiaomei Yang, Jie Xu. Selective oxidation of cellulose catalyzed by NHPI/Co (OAc)<sub>2</sub> using air as oxidant//Cellulose.- 2014. - 21(6), pp. 4059-4065.
28. Zhong-Yan Qin, Guo-Lin Tong, Y. C. Frank Chin. Preparation of ultrasonic-assisted carboxylate content cellulose



- nanocrystals TEMPO oxidation//BioResources.- 2011. - 6(2). - pp. 1136-1146.
29. В.А. Барбаш, Ю.Я. Нікітюк, І.М. Дейкун. Одержання оксицелюлози із бавовняних волокон дією різних окисників//Наукові вісті НТУУ «КПІ». -2016.- №3.- С. 84-90
30. Lima M.M., Redouane B. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and application//Macromol. Rapid Commun. - 2004. - N7. - pp. 771-787.
31. Holt B.L., Stoyanov S.D., Pelanb E., Paunov V.N. Novel anisotropic materials from functionalised colloidal cellulose and cellulose derivatives// J. Mater. Chem. - 2010. - Vol. 20.- N45. - pp. 10058-10070.
32. Ioelovich M. Optimal Conditions for Isolation of Nanocrystalline Cellulose Particles.//Nanoscience and Nanotechnology. - 2012. - Vol. 2. - N2. - pp. 9-13.
33. Ping Lu, You-Lo Hsieh. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw// Carbohydrate Polymers. - 2012. - Vol. 87.- N1. - pp. 564-573.
34. Youssef Habibi, Lucian A. Lucia, and Orlando J. Rojas, Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications//Chemical Reviews.- 2010.- N. 6.- pp. 3489.
35. Barbash V.A., Yaschenko O.V., Alushkin S.V., Kondratyuk A.S., Posudievsky O.Yu., Koshechko V.G. The Effect of Mechanochemical treatment of cellulose on characteristics of nanocellulose films//Nanoscale Research Letters.- 2016.- 11:410. - pp. 1-8.
36. Wernersson F., Gregersen W., Suverud K. Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material - a review //Nordic Pulp and Paper Research Journal. - 2014. - N1. - pp. 156-166.

37. Ендрю Поллак. Створення рослин для виробництва палива // Пропозиція. – 2007. – С. 12-13.
38. Гавриш В.І. Формування цін на пальне рослинного походження // Економіка АПК. – 2006. – № 12. – С. 93-99
39. Барбаш В.А., Зінченко В.О., Трембус І.В. Ресурсозберігаючі технології перероблення стебел міскантуса // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2012. – № 5. – С. 118-123.
40. Барбаш В.А., Шабанов М.В., Грабовський О.В. Паливні брикети із відходів рослинної сировини/ Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 1. – С. 46-49
41. Масло В.Р. Шляхи розвитку виробництва біодизеля в Україні /Вісник аграрної науки. – 2005. – № 10. – С. 78-80.
42. Марков І. Біодизельне паливо – приваблива альтернатива // Агроном. – 2006. – № 4. – С. 72-79.
43. Семенов В. Перспективи виробництва й застосування в Україні біодизельного палива // Пропозиція. – 2007. – № 1. – С. 12-14.
44. Кушнір І.В. Перспективи виробництва та переробки ріпаку в Україні // Економіка АПК. – 2006. – № 11. – С. 27 – 30.
45. Матвеев Ю.Б., Пухнюк А.Ю. Полигоны бытовых отходов: ситуация и перспективы // Твердые бытовые отходы. – 2013. – № 6. – С. 37-42.
46. Козир В. С., Сокрут О. В., Чернявський С. Є., Тимченко Л. О. Особливості використання різної сировини при виробництві біогазу// Бюлетень Інституту сільського господарства степової зони НААН України. – 2013. – №4. – С. 34.
47. <http://pivdenbk.com/biopal.html>

## ЗМІСТ

<b>Передмова</b> .....	5
<b>Розділ 1 Сучасні тенденції розвитку технологій переробки рослинної сировини</b> .....	8
1.1 Проривні технології 21-го століття .....	8
1.2 Технології, що конкурують з целюлозно-паперовою промисловістю .....	18
1.3 Наукові проблеми вітчизняної целюлозно-паперової промисловості .....	31
<b>Розділ 2 Характеристика рослинної сировини</b> .....	54
2.1 Світові запаси лісу .....	56
2.2 Лісове господарство України .....	60
2.3 Характеристика відходів деревини .....	67
2.4 Недеревна рослинна сировина .....	71
2.5 Характеристика нових рослинних культур ....	81
<b>Розділ 3 Екологічно безпечні технології одержання волокнистих напівфабрикатів</b> .....	93
3.1 Концепція зеленої економіки .....	93
3.2 Приклади зелених технологій переробки рослинної сировини .....	99
3.3 Фізичні методи обробки рослинної сировини .....	104
3.4 Хімічні технології одержання целюлози .....	113
3.5 Біохімічні методи обробки біомаси .....	134
3.6 Оцінка придатності рослинної сировини для виробництва целюлози .....	137
3.7 Показники селективності і кінетичні характеристики процесів делігніфікації рослинної сировини .....	141

3.8 Діаграми, що характеризують процес видалення лігніну і розчинення вуглеводів .....	148
----------------------------------------------------------------------------------------	-----

<b>Розділ 4 Інноваційні технології переробки целюлози у товари широкого вжитку .....</b>	<b>157</b>
------------------------------------------------------------------------------------------	------------

4.1 Технології одержання мікрокристалічної целюлози .....	159
-----------------------------------------------------------	-----

4.2 Технології використання мікрокристалічної целюлози в композиції лікарських пігулок .....	168
----------------------------------------------------------------------------------------------	-----

4.3 Технології одержання оксигелюлози .....	174
---------------------------------------------	-----

4.4 Класифікація наноматеріалів на основі целюлози .....	189
----------------------------------------------------------	-----

4.5 Методи одержання наноцелюлози .....	195
-----------------------------------------	-----

4.6 Технології використання наноцелюлози в композиційних матеріалах .....	203
---------------------------------------------------------------------------	-----

<b>Розділ 5 Технології переробки рослинної сировини в енергоносії .....</b>	<b>208</b>
-----------------------------------------------------------------------------	------------

5.1 Перспективи використання рослинної сировини для виробництва біопалива .....	208
---------------------------------------------------------------------------------	-----

5.2 Технології одержання твердого біопалива (пелетів і паливних брикетів) .....	216
---------------------------------------------------------------------------------	-----

5.3 Технології одержання біодизелю і біоетанолу .....	234
-------------------------------------------------------	-----

5.4 Технології переробка рослин на біогаз .....	260
-------------------------------------------------	-----

5.5 Технологія одержання деревного вугілля .....	271
--------------------------------------------------	-----

<b>Перелік посилань .....</b>	<b>281</b>
-------------------------------	------------

**Навчальне видання**

**Барбаш Валерій Анатолійович**

# **Інноваційні технології рослинного ресурсозбереження**

**Навчальний посібник**

**В авторській редакції**

**Відповідальний редактор - В.М. Радовенчик**

**Оригінал-макет – М.Г. Каракуца**

**Підписано до друку: 21 12.2016 р. Формат 60x84/16**

**Папір офсетний. Друк Riso. Гарнітура Book Antiqua**

**Ум.-вид. арк. 25,00. Обл.-вид. арк 25,11. Зам. № 036**

**Наклад: 4 (чотири) прим.**

**Друк: Видавництво «Каравела»**

**просп. М. Рокоссовського, 8а, м. Київ, 04201, Україна.**

**Тел. (044) 592-39-36, (050) 355-77-75.**

**E-mail: [caravela@ukr.net](mailto:caravela@ukr.net)**

**WWW.CARAVELA.KIEV.UA**

**Свідоцтво**

**про внесення суб'єкта видавничої справи**

**до Державного реєстру**

**видавців, виготівників і розповсюджувачів**

**видавничої продукції:**

**ДК №2035 від 16.12.2004 р.**

# ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ РОСЛИННОГО РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

## Стислий зміст

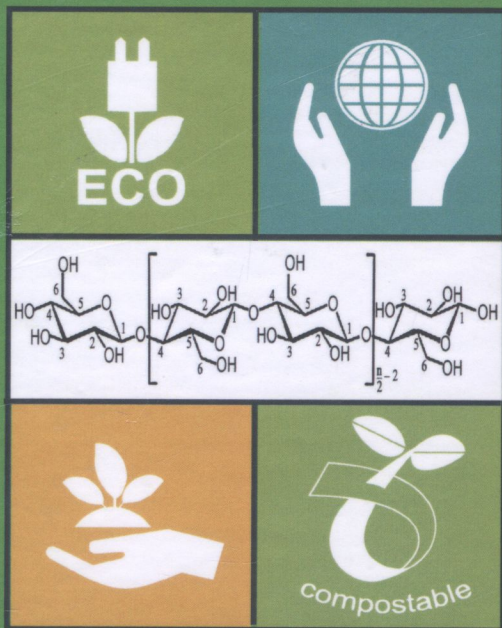
Розділ 1. Сучасні тенденції розвитку технологій переробки рослинної сировини.

Розділ 2. Характеристика рослинної сировини.

Розділ 3. Екологічно безпечні технології одержання волокнистих напівфабрикатів.

Розділ 4. інноваційні технології переробки целюлози у товари широкого вжитку.

Розділ 5. Технології переробки рослинної сировини у енергоносії.



ВИДАВНИЦТВО  
"КАРАВЕЛА"

