

Finiera ražošanā izmantojamās bērzu koksnes hidrotermiskās apstrādes modeļa izstrāde

Julija Brovkina, *Riga Technical University*, Sanita Skudra, *Riga Technical University*,
Vadims Šakels, *Riga Technical University*, Galija Šulga, *Latvian State Institute of Wood Chemistry*,
Jurijs Ozoliņš, *Riga Technical University*

Kopsavilkums: Viens no galvenajiem koksnes pārstrādes veidiem Latvijā ir finiera ražošana. Latvija ir lielākais saplākšņa ražotājs Austrumeiropā. Tiek uzskatīts, ka tas ir efektīgākais un ekonomiskākais bērza koksnes pārstrādes veids, kura viens no ražošanas procesa etapiem ir koksnes hidrotermiskā apstrāde. Hidrotermisko baseinu notekūdeņi satur ievērojamu daudzumu izšķīdušo un suspendēto vielu, kas daļēji ir atbildīgas par palielinātām ķīmiskā skābekļa patēriņa vērtībām. Darbā tika izveidota un analizēta bērza koksnes hidrotermiskās apstrādes procesa modeļsistēma laboratorijas apstākļos lai noteiktu finiera ražošanas notekūdeņu sastāvu un izstrādātu metodes lignīna izdalīšanai. No finiera ražošanas notekūdeņiem un modeļsistēmas šķīdumiem izdalīja un analizēja sausu. Analizējamu paraugu elementārais sastāvs, Furjē transmisijas infrasarkanie un ultravioletie spektri norāda uz praktiski vienādu pētāmo paraugu struktūru un funkcionālo grupu daudzumu tajos. Reducētās viskozitātes un virsmas spraiguma vērtību izmaiņu raksturs paraugiem, kas iegūti no finiera ražošanas notekūdeņiem un modeļšķīdumiem ir praktiski vienāds, kas ļauj secināt, ka no šķīdumiem iegūtā sausa satur vienu un to pašu aktīvo komponenti – lignīnu.

Atslēgas vārdi: finiera ražošana, koksnes hidrotermiskā apstrāde, notekūdeņi, lignīns, polielektrolīts

I. IEVADS

Viens no galvenajiem koksnes pārstrādes veidiem Latvijā ir finiera ražošana. Latvija ir lielākais saplākšņa ražotājs Austrumeiropā. Katru gadu tiek saražoti ap 140000 m³ saplākšņa. Tiek uzskatīts, ka tas ir viens no efektīgākajiem un ekonomiskākajiem bērza koksnes pārstrādes veidiem [1]. Straujš produkcijas apjoma pieaugums uzņēmumā var atstāt ievērojamu ietekmi uz apkārtējo vidi. Finiera ražošanas atkritumi galvenokārt ir bērzu skaidas un miza līdz 145 t/gadā, kā arī lielā daudzumā notekūdeņi, kas satur suspendētas daļiņas [2]. Koksnes hidrotermiskās apstrādes rezultātā šķīdumā pāriet zemmolekulārie lignīna savienojumi koloidālu daļiņu veidā, kas praktiski nesusedimentē un nav atdalāmi filtrējot. Nozīmīgu kaitējumu ūdens krātuvēm var radīt izšķīdinātais sārmains lignīns, ko nevar atdalīt no ūdens ar bioloģiskās attīrīšanas metodēm, izmantojot aktīvās dūņas [3].

Mūsdienās sevišķi svarīga ir rūpniecisko procesu blakusproduktu un atkritumu reģenerācija – vērtīgu vielu izdalīšana tālākai izmantošanai, maksimāla bezatlikuma tehnoloģiju ieviešana. Finiera ražošanas uzņēmumos aktuāla kļūst lignīna izdalīšana no notekūdeņiem. Lignīnu plaši izmanto dažādās nozarēs kā saistvielu, virsmas aktīvo vielu, augšnes uzlabotāju, pildvielu kompozītmateriālos, kā arī izejvielu dažādu produktu sintēzei [4-7].

Darba mērķis bija izveidot bērza koksnes hidrotermiskās apstrādes modeli, izvēlēties procesa parametrus, kas imitē reālu finiera ražošanu, izpētīt un salīdzināt ūdens paraugus, kas iegūti bērza koksnes apstrādes rezultātā laboratorijas apstākļos un no finiera ražotnes hidrotermisko baseinu notekūdeņiem, lai izstrādātu metodes lignīna izdalīšanai.

II. IZMANTOTIE MATERIĀLI UN PĒTĪŠANAS METODES

Modeļšķīdumus (MS) ieguva no bērza skaidām (celuloze - 40.3%, lignīns - 25.2%, ekstraktvielas - 3.9%) ar daļiņu izmēru mazāku par 0.50 mm, mitruma saturs 7.0 %. Koksnes apstrāde notika vāji sarmainā ūdens vidē ar hidromoduli 1/50 (skaidu un ūdens masas attiecība) 90 °C temperatūrā 4 stundas. Sausās vielas iznākums šķīdumā pēc koksnes apstrādes sastāda 1.9%. Notekūdeņi no hidrotermiskiem baseiniem (NU) saņemti no finiera ražošanas uzņēmuma.

Pētāmo šķīdumu sausnai noteikts elementārais sastāvs, izmantojot pirolizes metodi Elementar Analysensysteme GmbH iekārtā. Funkcionālo grupu sastāvs noteikts, pielietojot klasiskā lignīna ķīmijas metodes [8-9]. Metoksilgrupu saturs ir būtisks kritērijs lignīna klātbūtnei, tā satura noteikšanai izmantota Fibeka-Švapaha metode. Kopējo hidroksilgrupu noteikšanai pielietota metilēšanas metode ar dimetilsulfātu. Karbonilgrupas koksnes komponentu sastāvā ietilpst kā ketogrupas un aldehidgrupas. To kvantitatīvai noteikšanai galvenokārt izmantota oksimēšanas metode ar hidroksilamina hidrohlorīda šķīdumu. Furjē transmisijas infrasarkanā spektru (FTIR) uzņemšanai pielietots FTIR Perkin-Elmer Spectrum One. Spektru uzņemšana veikta viļņu diapazonā 450-4000 cm⁻¹, pētāmie paraugi tika sapsesēti KBr tabletēs. Ultravioletu spektru (UV) uzņemšanai izmantots spektrometrs GENESYS 10UV. Spektru uzņemšana veikta viļņu diapazonā 220-320 cm⁻¹. Viskozitātes un virsmas spraiguma noteikšanai pētāmo sausas šķīdumu atšķaidīja ar 0.1 M NaOH šķīdumu, iegūti šķīdumi koncentrācijas diapazonā 0.005-0.10 g/dl (grams/decilitrs). Atšķaidīto paraugu viskozitāti noteica kapilārā viskozimetra Schott Ubbelode, 30 °C temperatūrā. No eksperimentu rezultātiem aprēķināja reducēto viskozitāti. Virsmas aktīvo īpašību pētīšanai izmantota Vilhelma metode, kas pamatojas uz virsmas spraiguma mērījumiem. Eksperimentos pielietots tensiometrs KRUS K9.

III. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

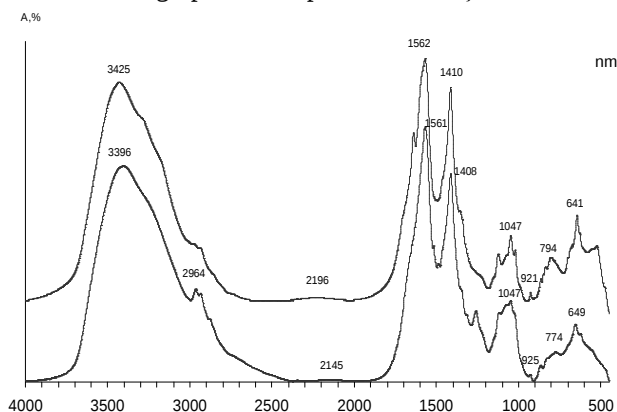
Ietvaicējot MS un NU šķīdumus, iegūtas sausas, kurām noteica elementu (C, H, O) un funkcionālu grupu ($-\text{OCH}_3$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$) procentuālo sastāvu (skat. 1. tabulu)

1. TABULA

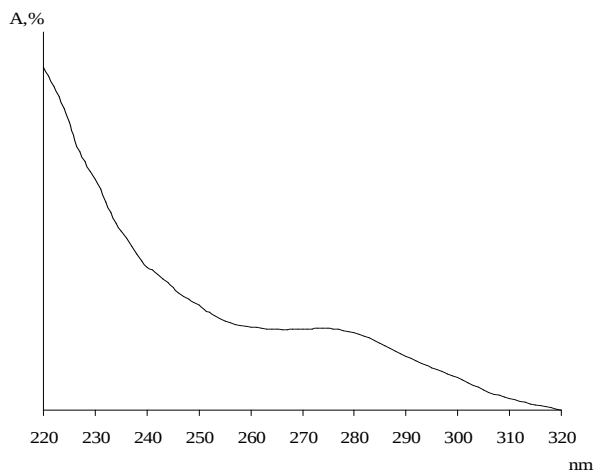
PARAUGU ELEMENTĀRAIS UN FUNKCIONĀLO GRUPU SASTĀVS

Paraugi	C,%	H,%	O,%	OCH_3 , %	CO ,%	OH_{kop} , %
NU	35.3	4.4	59.2	3.12	1.50	13.68
MS	37.7	4.7	57.4	4.29	1.15	14.15

Kā redzams no 1. tabulas, NU un MS paraugu elementārais un funkcionālo grupu sastāvs praktiski neatšķiras.



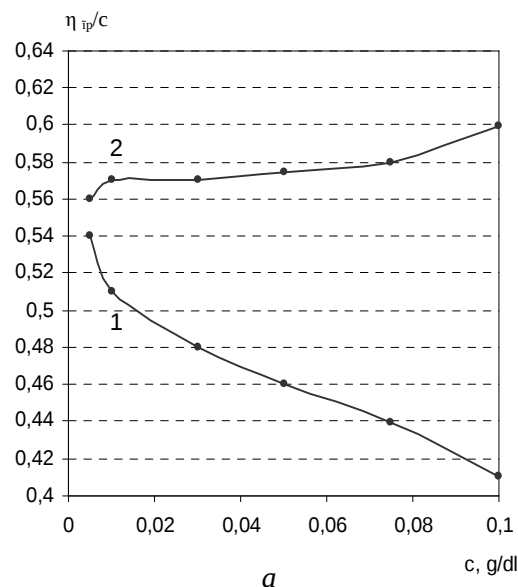
1. att. FTIR spektri NU (1) un MS (2) paraugiem



2. att. UV spektrs NU paraugam

Lignīna kvalitatīvai raksturošanai plaši izmanto FTIR – spektroskopiju [4]. FTIR spektri (skat.1.att) NU un MS paraugiem ir ļoti līdzīgi, kas liecina par paraugu vienādu struktūru. Abiem paraugiem novērojams maksimums $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ apgabalā, kas norāda uz hidroksilgrupu valences svārstībām. $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ josla ir C-H saišu svārstību rajons, NU paraugam tas ir izteiktāks, savukārt MS paraugam $1630\text{--}1701\text{ cm}^{-1}$ apgabalā novērojama josla, kas atbilst $\text{C}=\text{O}$ svārstībām. $1510\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ spektra apgabals raksturo C-C saišu svārstības aromātiskā gredzenā, kas ir raksturīgs gan MS gan NU paraugiem. $1400\text{--}1412\text{ cm}^{-1}$ josla acīmredzot raksturo

C-H saišu deformācijas svārstības lignīnam raksturīgās metoksilgrupās. Abiem paraugiem $1040\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ apgabalā novērojamas aromātiskā gredzena C-H saišu deformācijas svārstības, savukārt maksimumi $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ rajonā raksturo C-H saišu deformācijas svārstības aromātiskā gredzenā starp aizvietotājiem. FTIR spektrs norāda uz praktiski vienādu pētāmo paraugu (NU un MS) struktūru un funkcionālo grupu daudzumu tajos.



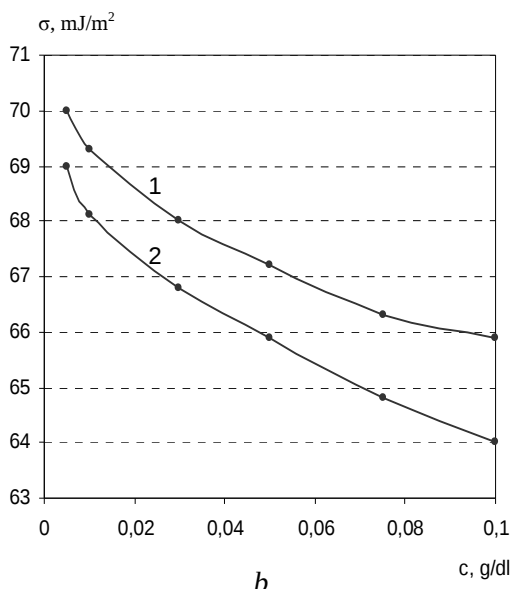
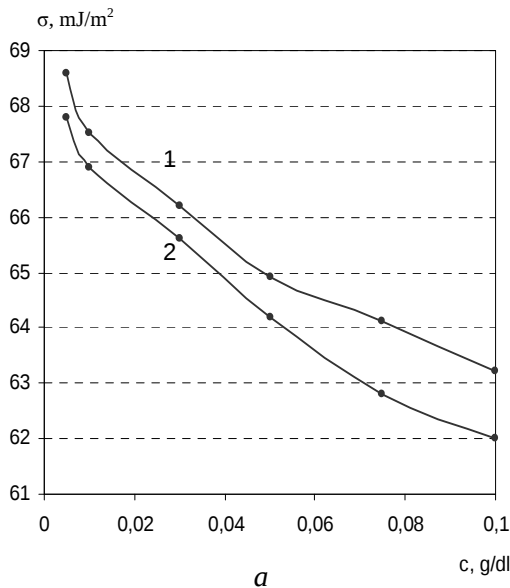
3.att. Reducētās viskozitātes izmaiņa NU (a) un MS (b) paraugu ūdens šķīdumiem (1) un 0.1 M NaCl klātbūtnē (2) atkarībā no sausas koncentrācijas

Lignīna struktūras identifikācijai var tikt pielietota absorbcija UV–starojuma apgabalā. Tas ir saistīts ar lignīna aromātisko dabu, ko nosaka tā sastāvā esošās fenilpropanola elementārvienības. UV–spektros novērojams sorbcijas maksimums $270\text{--}280\text{ nm}$ apgabalā [9].

Kā redzams no 2. attēla paraugam, kas iegūts no NU šķīduma UV – spektrā novērojams plašs sorbcijas maksimums

275-277 nm apgabalā, kas raksturīgs lignīnam, kas izdalīts no lapu koku koksnes.

Lignīna ūdens šķīdumi ir tipiski polielektrolīti [10]. Samazinoties šķīduma koncentrācijai pieaug pretjonus aizņemtais tilpums, samazinās polijonu lādiņu ekranēšana. Pateicoties elektrostatiskiem atgrūšanās spēkiem starp vienādi lādētām grupām, polielektrolīta makromolekulas uzbriest mainot savu konformāciju no statistiska kamola formas uz vairāk iztaisnotu. Polijoniem šķīdumos ir daudzkārt lielāki izmēri un asimetrija, kas izpaužas kā reducētās viskozitātes pieaugums, samazinoties polimera šķīduma koncentrācijai (skat.3 att. līknes (1)).



4.att. Virsmas spraiguma izmaiņa NU (a) un MS (b) paraugu ūdens šķīdumiem (1) un 0.1 M NaCl klātbūtnē (2) atkarībā no sausnas koncentrācijas

Pievienojot paraugu šķīdumiem 0.1 M NaCl šķīdumu, notiek polijona lādiņa ekranēšana, samazinās elektrostatiskā atgrūšanās starp makromolekulām, tās cenšas ieņemt statistisku kamola formu, un pētāmo šķīdumu reducētā

viskozitāte pieaug, pieaugot šķīduma koncentrācijai (skat.3.att, līknes (2)). Šķīdumu reducētās viskozitātes atkarība no izšķīdinātās sausnas koncentrācijas netieši apstiprina lignīna klātbūtni pētāmos paraugos.

Ir zināms, ka lignīnam piemīt difila struktūra. Lignīna makromolekulas sastāvā ietilpst gan hidrofilas grupas, gan arī nepolāras hidrofobas grupas, kas nosaka lignīna virsmas aktīvās īpašības [10].

Šķīdumiem noteikta virsmas spraiguma izmaiņa atkarībā no sausnas koncentrācijas tajos. σ vērtību izmaiņa, līdzīgi kā reducētās viskozitātes izmaiņa, ļautu apriest par lignīna klātbūtni NU un MS paraugos (skat. 4. att.).

Kā redzams no 4. attēla, pieaugot sausnas koncentrācijai šķīdumos paraugiem no NU, tāpat kā paraugiem no MS, virsmas spraigums samazinās. Straujākā σ vērtību samazināšanās novērojama nelielu koncentrāciju rajonā, kurā notiek intensīva virsmas aktīvo molekulu pāreja no šķīduma tilpuma šķīduma virsmā, samazinoties virsmas brīvajai enerģijai. Elektrolīta pievienošana, kā jau minēts, sekmē makromolekulu konformācijas maiņu, šķīduma virsmā veidojas blīvāks virsmas aktīvo molekulu slānis, kas izsauc papildu σ vērtību samazināšanos.

Reducētās viskozitātes (3.att.) un virsmas spraiguma (4.att.) vērtību izmaiņu raksturs paraugiem, kas iegūti no finiera ražošanas notekūdeņiem un modeļšķīdumiem ir praktiski vienāds, kas ļauj secināt, ka no šķīdumiem iegūtā sausna satur vienu un to pašu aktīvo komponenti.

IV. SECINĀJUMI

1. Izveidota modeļsistēma, kas imitē bērza koksnes apstrādes procesus hidrotermiskos baseinos. No finiera ražošanas notekūdeņiem un modeļsistēmas šķīdumiem ir iegūta un izanalizēta sausna.
2. Analizējamo paraugu elementārais sastāvs, FTIR un UV spektri, kā arī reducētās viskozitātes un virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no sausnas koncentrācijas šķīdumā ļauj secināt, ka abos gadījumos sausna satur lignīnu, kura daudzums un īpašības ir praktiski vienādas.

LITERATŪRA

1. Latvijas Finieris, ražošanas sektors / Latvijas Finieris, <http://www.finieris.lv/pub/?id=13>–Resurss apskatīts 2009.g. 24.augs.
2. B kategorijas piesārņojošas darbības atļauja Nr. RIT-R-B-0384 A/S "Latvijas Finieris" (28.04.2006. izsniegts)
3. G. Thompson, J. Swain, M. Kay, C.F. Forster. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review, Bioresource Technology – Elsevier, 2001, 77, pp.275-286
4. Derek Stewart. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics, Industrial crops and products – Elsevier, 2008, 27, pp.202-207
5. G.Shulga, T. Betkers, J. Brovkina, O. Aniskevicha, J. Ozolinš. Relationship between composition of the lignin-based interpolymer complex and its structuring ability. - Environmental Engineering and Management Journal, 2008, Vol.7, No.4, pp.397-400
6. G. Shulga, V. Shakels, J. Brovkina, P. Solodovniks, S. Skudra. Synthesis and properties of pH-responsible biodegradable lignin-based surfactants. - Book of Abstracts of 7th World Surfactants Congress "CESIO 2008", Paris, France, June 22-25, pp.98.
7. G.Šulga. Augsnes temperatūras-mitruma režīma uzlabošana ar lignīna augsnes kondicionētājas un koksnes mulčas koplietošanu mežsaimniecībā. - "Latvijas zinātnieki tautsaimniecībai 2008", 2008, Rīga, Perse, pp.118-119

8. Г. Закис. Функциональный анализ лигнинов и их производных.-Рига, 1987, 230с.
9. G. Glasser. Lignin properties and materials.- Washington, 1989, 530 pp.
10. В. Азаров, А. Буров. Химия древесины и синтетических полимеров.- Санкт-Петербург: СПбЛТА, 1999, 421 с

Julia Brovkina, Mg.sc.ing.
Riga Technical University, Faculty of material science and applied chemistry,
Chemical Engineering
Latvian State Institute of Wood Chemistry - assistant
Address: Dzerbenes 27, LV-1006, Riga, Latvia
E-mail: yuli@inbox.lv
26744945

Sanita Skudra, student
Riga Technical University, Faculty of material science and applied chemistry,
Chemistry
Latvian State Institute of Wood Chemistry - engineer

Address: Dzerbenes 27, LV-1006, Riga, Latvia

Vadims Šakels, assistant, Mg.sc.ing.
Riga Technical University, Faculty of material science and applied chemistry,
Chemical Engineering
Latvian State Institute of Wood Chemistry - assistant
Address: Dzerbenes 27, LV-1006, Riga, Latvia

Galia Šulga, leading researcher, Dr.habil.chem
Latvian State Institute of Wood Chemistry
Address: Dzerbenes 27, LV-1006, Riga, Latvia
E-mail: shulga@junik.lv

Jurijs Ozoliņš, professor, Dr.sc.ing.
Riga Technical University, Faculty of material science and applied chemistry,
Chemical Engineering
Address: Azenes 14, LV-1007, Riga, Latvia
E-mail: juris_oz@inbox.lv

Julija Brovkina, Sanita Skudra, Vadims Šakels, Galia Šulga, Jurijs Ozoliņš. Choice Of Parameters For The Model Process Simulating Hydrothermal Treatment Of Birch Wood In Veneer Producing.

One of the most significant sectors of forest industry in Latvia is the production of wood boards, especially plywood. One of the stages of raw material preparation for plywood producing is hydrothermal treatment of birch wood. Wastewater from plywood hydrothermal basin is characterized by the high degree of contamination. The basic contaminating component of wastewater from plywood industry are lignin matters which are accountable for a rather high level of chemical oxygen demand (COD) and color of water. The aim of the work was the choice of parameters of model hydrolysis of birch wood, simulating the conditions of its treatment in the hydrothermal basin in plywood industry. The formed hydrolysate and the industrial wastewater were characterized by the pH value, density, the content of dry substances, the elemental and functional composition as well as by spectroscopy methods. The surface active and viscosimetric properties were studied. The elemental and functional composition of the samples is similar that confirm the authenticity of the choice of parameters of model hydrolysis, simulating birch wood treatment in the hydrothermal basin. Fourier Transform InfraRed (FTIR) spectroscopic, UV-visible light absorption, reduced viscosity and surface tension methods are analytical methods that are commonly used to determine the lignin in samples. FTIR spectroscopy showed that the dry residues of the model birch wood hydrolysis and wastewater from plywood industry are not structurally different. The UV-visible light absorbance range at 270-280 nm help to determine the birch wood lignin in samples. This is connected with the aromatic nature of lignin, which is determined by the phenyl propanol elemental units entering into its composition. Reduced viscosity and surface active properties of solutions are compatible. It gives proof, that the dry matter of solutions contains the active high-molecular compound – lignin, which is characterized by properties of polyelectrolyte.

Юлия Бровкина, Санита Скудра, Вадим Шакель, Галия Шульга, Юрийс Озолиньш. Выбор параметров модельной варки, имитирующих гидротермическую обработку древесины в фанерном производстве.

Фанерное производство является одним из основных промышленных секторов в Латвии. Один из этапов в подготовке сырья для изготовления фанеры – гидротермическая обработка берёзовой древесины. Сточные воды гидробассейнов характеризуются высокой степенью загрязнения. Основным загрязняющим компонентом сточных вод фанерного производства являются лигниносодержащие вещества, которые ответственны за довольно высокий уровень химического потребления кислорода (ХПК) и цветность вод. Главная цель работы - анализ и выбор параметров гидротермической обработки берёзовой древесины в лабораторных условиях, получение модельных растворов, которые имитируют сточные воды гидробассейнов фанерного производства. Модельный раствор и сточные воды были охарактеризованы по значению pH, плотности, содержанию сухих веществ, элементному и функциональному составу, а так же при помощи методов спектрофотометрии. Элементный и функциональный состав образцов подобны и это подтверждает достоверность правильного выбора параметров гидротермической обработки берёзовой древесины, с целью имитации обработки древесины в рамках фанерного производства. Поглощение ультрафиолетовых лучей в видимой области, методы инфракрасной спектроскопии, вискозиметрии и поверхностного натяжения - это аналитические методы, которые обычно используются, чтобы определить присутствие лигнина в образцах. Фурье спектры показывают, что образцы модельного раствора и промышленных сточных вод имеют ароматическую структуру, и отличий по структуре не наблюдается. Поглощающая способность растворов ультрафиолетовых лучей в промежутке 270-280 нм связана с ароматической природой лигнина, которое вызывается присутствием фенил пропаноловых группировок. Характер зависимости приведенной вязкости и поверхностного натяжения от концентрации даёт возможность подтвердить содержание берёзового лигнина в образцах, который обладает полиэлектролитными свойствами.