

УДК 662.758

БАСОК Б.І.,
ОБОДОВИЧ О.М., ЛУНІНА А.О.*Інститут технічної теплофізики НАН України*

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В ТЕХНОЛОГІЯХ ВИРОБНИЦТВА ГІДРОЛІЗНОГО СПИРТУ, ФУРФУРОЛУ ТА ЛІГНІНУ

Проведено аналіз технологічних процесів з переробки відходів лісотехнічної та сільськогосподарської галузей промисловості з метою інтенсифікації технологій одержання гідролізного спирту, фурфуролу та лігніну.

Проведен анализ технологических процессов по переработке отходов лесотехнической и сельскохозяйственной отраслей промышленности с целью интенсификации технологий получения гидролизного спирта, фурфурола и лигнина.

There has been conducted an analysis of technological processes of recycling in forestry engineering and agriculture in order to intensify the technologies for receipt of hydrolytic alcohol, furfural, and lignine.

Вступ

На сьогоднішній день приділяється значна увага питанням хімічної й біотехнологічної переробки біомаси – технологіям виробництва біопалива, зокрема з деревинних і сільськогосподарських відходів. Біопаливо має ряд переваг як над енергетичними джерелами викопної органічної сировини (його запаси є відновлювальними в результаті діяльності вищих рослин), так і над альтернативними видами енергії: Сонця, вітру, припливів тощо (додатковий вигравш маємо при експлуатації біосфери, у тому числі підвищення ефективності сільського господарства й лісового комплексу). Також необхідно зазначити, що утилізацією відходів сільськогосподарських виробництв та лісотехнічної промисловості, більша частина яких не використовується і безладно складається на підприємствах або в кар'єрах, засмічуючи територію, вирішуються й екологічні проблеми, оскільки використання біомаси і технологій її переробки є екологічно прийнятними. Біопаливо повною мірою відповідає цілям, що визначені Європейським Союзом (ЄС), зокрема [1]:

- нарощування частки біопалива в загальному енергетичному балансі ЄС;
- зниження темпів глобального потепління й забруднення навколишнього середовища;
- створення нових ринків і робочих місць,

додаткових можливостей розвитку аграрного сектора й суміжних галузей;

– зниження залежності від зростання цін нафтової сировини.

Метою даної роботи є аналіз методів переробки відходів рослинної сировини у технологіях виробництва гідролізного спирту, фурфуролу та лігніну. Задачі роботи:

- з'ясування питання щодо світового та вітчизняного досвідів з отримання та використання біопалива;
- встановлення якісних та кількісних характеристик сировинної бази (джерел біомаси) на Україні;
- ознайомлення, дослідження та аналіз функціонування (роботи) гідролізної й сульфитно-спиртової промисловостей;
- аналіз процесів переробки рослинної сировини на основі застосування реакції гідролізу;
- встановлення оптимальних параметрів технологій переробки біомаси, виходячи з її природи та в залежності від необхідних якісних й кількісних характеристик продуктів (зокрема гідролізного спирту, фурфуролу та лігніну).

Світовий та вітчизняний досвід з отримання та використання біопалива

У різних країнах здійснюються розробки різних видів біопалива. В загальному обсязі пали-

ва для транспорту використовується біля 2% біопалива, одержаного з рослинної біомаси, що містить целюлозу і яка щорічно утворюється на нашій планеті в обсязі приблизно 200 млрд т. Збільшення його частки стримувалося помірними цінами на нафту.

Бразилію вважають засновницею майбутньої зміни світової енергетичної парадигми [2]. Під час нафтової кризи 70-х років минулого століття уряд цієї країни прийняв програму з використання етанолу із цукрової тростини як палива. Навіть сьогодні робити біоетанол із цукрової тростини у Бразилії економічно вигідно. Весь бензин цієї країни продається з добавкою паливного етанолу (20...26%). В Бразилії навіть спеціально випускаються автомобілі із двигунами, що працюють на чистому спирті (наразі в країні налічується чотири мільйони таких машин). До останнього часу Бразилія була світовим лідером з виробництва біоетанолу. Зараз із нею зрівнялися США.

Індія та США планують в найближчі 5 років збільшити частку біопалива до 5%, а країнами ЄС була прийнята директива – довести частку біопалива до 2010 року до 5,75% [2]. Хоча Європа досі не справляється із заданими річними темпами, проте наприкінці минулого року цю цифру збільшили, і тепер частка повинна складати до 10%. Для досягнення такого результату запроваджуються і використовуються різні способи стимулювання використання рідкого біопалива [3]: звільнення від податку на паливо (знижені ті або інші податки), надання субсидій для переробних заводів та кредитів на вирощування енергетичних культур тощо.

Зокрема, Швеція заявила, що до 2020 року планує взагалі відмовитися від нафти. В цій країні одним із привабливих заходів є звільнення біоавтомобіля від плати за паркування в центрі міста.

Практично всі країни ЄС мають технології використання біомаси й, що характерно, жодна з них не збирається згорнути чи припинити розвиток цього напрямку, про що свідчить намір побудови до 2010 року близько ста нових заводів з виробництва біоетанолу й біодизельного пального.

Програми збільшення споживання біопалива прийняті в багатьох країнах світу – в Японії, Китаї, Індії, Австралії, ПАР, Канаді тощо. У січні

минулого року в Китаї було прийнято новий закон про відновлювальну енергію. Зараз, за даними газети «Женьмінь Жибао», частка біопалива на основі біоетанолу вже становить близько 20% витрат палива на внутрішньому ринку [2]. В табл. 1 представлені державні програми застосування етанолу на транспорті.

У грудні 2006 року урядом нашої країни було прийнято програму розвитку біопаливного сектора, реалізація якої дозволить скоротити імпорт нафтопалива на 1,88 млн т за рік [4]. В Україні популяризацією біопалива займається асоціація «Укрбіоенерго», до складу якої увійшли 30 виробників біоенергетичної сировини, технологічного устаткування, біопалива, а також вчені. За оцінками уряду за три роки загальний обсяг споживання екологічного палива в країні повинен становити в середньому 5 млн т за рік, але можливе зростання і до 7,7 млн т.

У червні 2007 року в Києві пройшов Українсько-німецький форум по біоенергетиці [4]. Організатори заходу намагалися привернути увагу не лише до виробництва біодизеля, але й обговорити інші можливості, які існують в Україні: біогаз, солома, деревина, біомаса.

Гідролізна сировина (джерела біомаси)

Очевидно, що біомаса є найбільш потужним сектором поновлюваних джерел енергії. Саме біомаса дає близько 2 млрд т умовного палива енергії за рік (близько 14% загального споживання первинних енергоносіїв у світі) (табл. 2) [5].

Сировину для гідролізу (джерела біомаси) умовно можна поділити на групи:

- 1) в залежності від їх походження [6 – 9]:
 - відходи лісопильних й деревообробних підприємств (відходи деревини: тирса, стружки, тріска, кора);
 - відходи сільськогосподарського виробництва (кукурудзяний качан, бавовняне лушпиння, соняшникова лузга, стебло бавовнику тощо);
 - спеціально вирощувані високоврожайні агрокультури й рослини;
 - відходи життєдіяльності людей, включаючи виробничу діяльність (тверді побутові відходи, лігнін та ін.);

Табл. 1. Показники державних програм застосування етанолу на транспорті

Країна	Вимоги
Бразилія	24%-а суміш етанол/бензин; 2%-ий вміст етанолу в дизельному паливі
США	виробляти щорічно 7,5 млрд галонів етанолу до 2012 р.
Венесуела	10%-а суміш із бензином
Євросоюз	2% біопалива в 2005 р.; 5,75% біопалива до 2010 р. (етанол + біодизель)
Китай	виробляти щорічно 3 млн т до 2010 р.
Аргентина	5%-а суміш до 2010 р.
Таїланд	у Бангкоку 10%-а суміш; 5%-а суміш по всій країні з 2007 р.
Колумбія	10%-а суміш у великих містах до вересня 2005 р.
Манітоба, Канада	10%-а суміш до кінця 2005 р.
Канада	5%-а суміш до 2010 р.
Японія	дозволено 3%-ий вміст етанолу в бензині
Індія	5% з листопада 2006 р., 10% планується з червня 2007 р.
Австралія	дозволено 10%-ий вміст етанолу в бензині
Нова Зеландія	5% біопалива до 2008 р. (етанол + біодизель)
Індонезія	10% біопалива до 2010 р. (етанол + біодизель)
Філіппіни	5%-а суміш із бензином до 2008 р.; 10%-а суміш до 2010 р.
Ірландія	5,75% біопалива до 2009 р. (етанол + біодизель); 10% біопалива до 2020 р.
Данія	10% біопалива до 2020 р.

Табл. 2. Виробництво теплової та електричної енергії з відновлюваних джерел енергії в країнах Європейського Союзу

Тип відновлюваних джерел енергії	Виробництво енергії				Загальні капітало-вкладення за 1997-2010 рр. млрд \$	Зниження викидів CO ₂ до 2010 р. млн т / рік
	1995 р.		2010 р.			
	млн т н.е.	%	млн т н.е.	%		
БІОМАСА	44,80	60,20	135,0	74,2	100,8	255
Гідроенергетика	26,40	35,50	30,55	16,8	17,16	48
Геотермальна енергетика	2,500	3,400	5,200	2,9	6,000	5,0
Сонячні теплові колектори	0,260	0,400	4,000	2,2	28,80	19
Фотоелектрична енергетика	0,002	0,003	0,260	0,1	10,80	3
Вітроенергетика	0,350	0,500	6,900	3,8	34,56	72
ЗАГАЛОМ:	74,30	100	182	100	198,12	402

2) в залежності від складу [9, 11]:

– сировина, що характеризується високим вмістом пентозанів (однорічні рослини і листяна деревина (табл. 3));

– сировина, що насичена гексозанами (головним чином хвойна деревина (табл. 4)).

Основними складовими потенціалу біомаси України, що складає до 24 млн т у.п./рік, є соло-

Табл. 3. Склад сировини, що характеризується високим вмістом пентозанів

Найменування складових частин	Сировина			
	Соняшникова лузга	Кукурудзяний качан	Бавовняне лушпиння	Деревина берези
Частини, що легко гідролізуються	22,2...26,0	36,6...37,8	21,6...32,4	—
Частини, що важко гідролізуються	32,1...41,6	19,9...27,3	39,2...46,1	—
Пентозани	25,9...30,5	34,9...40,3	21,2...26,3	25,4...32,0
Целюлоза	33,8...43,7	32,8...40,5	35,7...44,0	40,6...47,6
Лігнін	24,0...28,3	17,0...24,6	19,7...29,9	21,8...18,9
Жири та віск	1,90...2,50	1,50...2,50	1,40...2,00	2,1
Білкові речовини	2,70	2,40	3,90	1,00
Полнуроніди	6,90...7,90	5,10...5,30	4,40...5,20	4,30...5,60

Табл. 4. Склад сировини, що насичена гексозанами

Найменування складових частин	Сировина			
	Ялина	Сосна	Целолігнін ялини	Целолігнін бавовняного лушпиння
Целюлоза	58,8...59,3	56,5...57,6	55,0	51,5
Пентозани	10,5...9,50	10,4...11,0	5,00	4,50
Маніан	7,50...7,70	7,00...7,10	—	—
Галактан	2,60	1,40...1,50	—	—
Лігнін	28,0...28,1	27,0...26,8	36,6	39,0
Ефірний екстракт	1,00...1,10	4,90...3,20	3,00	—
Водний екстракт	1,70...1,80	2,30...2,90	1,50	0,25
Зола	0,20	0,20	—	3,10
Частини, що легко гідролізуються	—	—	—	5,00

ма (5,6 млн т у.п./рік) та інші відходи сільського господарства (стебла, качани, лузга й т.д. – 4,7 млн т у.п./рік), а також відходи деревообробних підприємств, рідкі види палива з біомаси, різні види біогазу й енергетичні культури (табл. 5). У першу чергу необхідно організувати переробку та подальше використання як палива наявних відходів твердої біомаси (деревини й соломи). У перспективі відходи біомаси (без частки, що використовується іншими секторами економіки) можуть забезпечити понад 10% загальної потреби України в первинній енергії [12].

На гідролізних заводах переробляють головним чином відходи лісопильних і деревооб-

робних підприємств: тирсу, здрібнені відходи лісопиляння (обаполи, рейки) і дров'яну деревину [9].

Деревинна біомаса являє собою енергетичний ресурс, що складає істотну частину в задоволенні енергетичних потреб багатьох країн світу. Світові запаси нафти, ресурси якої швидко виснажуються, приблизно дорівнюють запасам деревини на нашій планеті. Але запаси деревини на відміну від нафти є відновлювальними у результаті природного приросту. Значним резервом підвищення ресурсів деревинної сировини є збільшення виходу цільових продуктів.

Табл. 5. Потенціал біомаси в Україні

Вид палива	Енергетичний потенціал, млн т у.п./рік
Солома зернових культур	5,6
Енергетичні культури (верба, тополя, мискантус)	5,1
Стебла, качани кукурудзи на зерно	2,4
Стебла, лушпиння соняшника	2,3
Рідке паливо (біодизель, біоетанол)	2,2
Відходи деревини	2,0
Паливні брикети з твердих побутових відходів	1,9
Біогаз з посліду	1,6
Біогаз з полігону твердих побутових відходів	0,3
Біогаз зі стічних вод	0,2
ЗАГАЛОМ:	23,6

Табл. 6. Розмірні характеристики тирси в залежності від вагових відсотків фракційних зерен

Тирса	Ваговий відсоток фракції з зернами		
	> 0,005 м	0,005...0,001 м	< 0,001 м
Крупні	25...30	65...73	2...5
Дрібні	3...5	70...85	12...25

Лісосічні відходи поділяються на [6]:

– постійні (гілки й вершини, що становлять 4...12%; пні, обсяг яких не перевищує 4...5% обсягу стовбура);

– тимчасові (фаутна деревина, кора (при корі стовбурів у лісі) і сторонні породи (чагарники, листяні породи у хвойних лісах тощо)).

В середньому кількість лісосічних відходів становить близько 15% від запасу деревини в лісі.

Загальна кількість реальних відходів при лісопилянні дорівнює 25...30% від обсягу колод, що розпилюються (1/3 з них становить тирса, або “м’які” відходи, і 2/3 – обапіл, рейка, обрізки – “тверді” відходи).

Найбільш цінною для гідролісної промисловості є крупна тирса. Це найбільш дешева сировина, яка не вимагає додаткового здрібнювання.

В залежності від умов розпилювання деревини отримана тирса може бути різного дисперсного складу (табл. 6) [6]. Тирса із зернами діаметром менше 0,001 м є небажаною домішкою, що ускладнює переробку на гідролізних заводах.

Тверді відходи лісопиляння, що складаються з рейок й обапол, перед гідролізом повинні бути здрібнені до розмірів дрібної тріски. Чим крупніша тріска, тим зазвичай менший вихід цукру. Розмір тріски в основному визначається шириною відрубів вздовж волокон. Тріска – більш дорога сировина за тирсу, тому що на її одержання витрачається значна кількість енергії. Вона використовується в чистому виді або в суміші з тирсою. При гідролізі деревини надконцентрованою соляною кислотою застосовується головним чином дрібна тріска. Вміст тирси в ній допускається не більше 10...15%.

Дров’яна деревина є ще більш дорогою сировиною, ніж тверді відходи лісопиляння, і тому застосовується на гідролізних заводах в обмеженій кількості. Загалом, вживання дров’яної деревини викликано або недостатнім надходженням сировини з лісопильних заводів, або особливими умовами технології гідролізу, що обмежують застосування тирси.

Вологість деревини, що транспортується на гідролізні заводи, коливається в широких діапа-

зонах. Так, деревина сосни, що тільки зрубана, має вологість від 47 до 53%, а її питома вага становить від $0,76 \cdot 10^3$ до $0,79 \cdot 10^3$ кг/м³. Питома вага щільної деревини однієї породи залежить від її вологості, товщини клітинних стінок та розміру клітинних порожнеч. Питома вага клітинних стінок абсолютно сухої деревини залежно від породи дерева коливається від $1,49 \cdot 10^3$ до $1,57 \cdot 10^3$ кг/м³. Середня питома вага клітинних стінок деревини близька до $1,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

Крім переробки відходів лісопильних і деревообробних підприємств, на гідролізних заводах для виробництва різних видів продукції використовують також і відходи сільськогосподарської переробки, що є цінною хімічною сировиною. До цієї групи відносяться головним чином здеревлі частини однолітніх сільськогосподарських рослин, що часто не знаходять раціонального промислового застосування й використовуються як місцеве паливо, будівельний матеріал, підстилка або як грубий корм у тваринництві. До числа таких відходів можуть бути віднесені: солома злаків (жита, пшениці, вівса, ячміню, проса й гречихи), стебла бавовнику, кукурудзи, соняшника, кукурудзяний качан, лушпиння насіння соняшника, проса, гречки, вівса, бавовни, рису тощо.

Гідролізна та сульфітно-спиртова переробка відходів рослинної сировини

Завданням гідролізної та сульфітно-спиртової переробки біомаси є одержання біологічно активних препаратів, кормових й харчових добавок, мономерів й синтетичних смол, палива для двигунів внутрішнього згорання й різноманітних продуктів для технічних цілей із відходів переробки сільськогосподарських культур та деревини. Найбільш перспективними вважаються гідролізні виробництва в поєднанні з біотехнологічними процесами.

В основі технології гідролізного виробництва лежить процес перетворення деревини й однолітніх рослин у гідролізний цукор, що надалі використовується [13]:

- безпосередньо у вигляді глюкозного кристалічного цукру (при солянокислому гідролізі);
- збражується мікроорганізмами, перетворюючись в етиловий спирт, гліцерин тощо;

— як живильна сировина для вирощування білкових і жирових дріжджів.

В США, Франції, Італії, Японії, Фінляндії та в деяких країнах колишнього Радянського Союзу в основному функціонують гідролізні виробництва наступних профілів [14 – 16]: дріжджового, спирто-дріжджового, фурфурольно-дріжджового та ксилотно-дріжджового. Наразі в Україні немає заводів гідролізного та сульфітно-спиртового виробництва.

Умови процесу (температуру, концентрацію, тривалість тощо) підбирають таким чином, щоб ступінь гідролізу полісахаридів наближався до 90%. За оптимальних режимів вихід моносахаридів становить 46...50%.

Зазвичай гідроліз рослинних матеріалів здійснюється в присутності розведених або концентрованих мінеральних та/чи органічних кислот, рідше – солей. Гідроліз розведеними кислотами (зокрема 0,4...0,7%-ою H₂SO₄) здійснюється при температурі 120...190 °С і тиску 0,6...1,5 МПа. Процес має свої переваги (можна використовувати вологу сировину й проводити реакцію без регенерації кислоти в зв'язку з її малою витратою) і недоліки (більші витрати теплоти на гідроліз, а це означає втрати моносахаридів через їхнє розщеплення в реакційній зоні, забруднення гідролізатів побічними продуктами, що знижує їхню якість). Проте легкість та простота процесу були домінуючими позитивними факторами при визначенні інтенсивного розвитку даного способу, що є основним у гідролізній промисловості.

Схеми переробки рослинної сировини на основі застосування реакції гідролізу

Широка гама різноманітних продуктів, що є результатами переробки біомаси на основі її гідролізу, створює сприятливі умови для організації комплексного виробництва, яке дозволить найбільш повно й раціонально використовувати всі складові компоненти рослинної тканини. На цій основі базуються процеси переробки відходів рослинної сировини на гідролізних заводах. Вибір одержуваних продуктів і характер комбінування для кожного з підприємств визначається складом вихідної сировини й економічними міркуваннями.



Рис. 1. Схема переробки рослинної сировини, що насичена пентозанами, при двофазному гідролізі.

Схема 1 – Переробка рослинної сировини, що насичена пентозанами, при двофазному гідролізі. Залежно від виду сировини й прийнятого профілю гідролізного заводу застосовується та або інша схема комплексного виробництва. На рис. 1 [6] представлено варіант комплексної схеми, що набув широкого використання при переробці рослинної сировини, яка насичена пентозанами.

За цією схемою рослинна сировина (біомаса) спочатку піддається м'якому гідролізу розведеною сірчаною кислотою. При цій обробці гідролізуються головним чином пентозани з утворенням пентозних цукрів (ксілоза, арабіноза). Утворений пентозний гідролізат в подальшому використовується для одержання кормових дріжджів, фурфуролу, кристалічної ксілози, ксиліту або інших хімічних продуктів.

Залишок після пентозного гідролізу (рослинна тканина, що складається із целюлози й лігніну) піддається більш твердому гексозному гідролізу. Гексозний гідролізат, що утворився при цьому, нейтралізується вапном і піддається шумуванню (збражуванню) на етиловий спирт.

При роботі за такою схемою з 1 т абсолютно сухого бавовняного лушпиння, що містить 20...25% пентозанів, може бути отримано [6]: 60...90 л спирту етилового 100%-ого, 28...38 кг



Рис. 2. Схема виробництва кристалічної глюкози з рослинної сировини.

рідкої вуглекислоти, 300...320 кг лігнінових брикетів вологістю 20%, 70 кг кристалічної ксілози, або 70...80 кг фурфуролу, або 80...110 кг кормових дріжджів сухих. Крім перерахованих продуктів, у невеликих кількостях виходять також метанол і сивушні масла.

Схема 2 – Виробництво кристалічної глюкози з рослинної сировини. При одержанні з рослинної тканини як основного продукту харчової або медичної глюкози застосовуються різні схеми виробництва. За схемою, представленою на рис. 2 [6], рослинна сировина спочатку піддається м'якому попередньому гідролізу розведеною соляною кислотою для розчинення геміцелюлози.

Геміцелюлозний гідролізат, що виходить при цьому, в залежності від складу вихідної сировини використовується для виробництва етилового спирту та кормових дріжджів. Залишок рослинної тканини, що складається із целюлози й лігніну, гідролізується надконцентрованою соляною кислотою.

Після використання соляна кислота піддається регенерації, а глюкозний розчин після відповідного очищення використовується для одержання глюкозної патоки або кристалічної глюкози. В останньому випадку частина глюкози, що не піддалася кристалізації, у вигляді маточника переробляється, як зазначено вище, разом з геміцелюлозним гідролізатом.

Розглянуті вище методи комплексної обробки (переробки) рослинної сировини засновані на



Рис. 3. Схема комплексної обробки деревини на целюлозу, етиловий спирт, кормові дріжджі та барданий концентрат.

практично повному гідролізі полісахаридів, що містяться в ньому. Лігнін при цьому залишається у вигляді нерозчинного залишку.

При переробці 1 т абсолютно сухої хвойної деревини на глюкозну патоку може бути отримано [6]: 350...400 кг глюкози у вигляді патоки, 60 л спирту етилового 100%-ого, 1,5 л метанолу, 65 кг кормових дріжджів вологістю 8% та 360 кг лігніну паливного вологістю 20%.

При переробці цієї ж кількості деревини на кристалічну глюкозу може бути отримано [6]: 200 кг глюкози кристалічної, 150 л спирту етилового 100%-ого, 65 кг кормових дріжджів вологістю 8%, 360 кг лігніну паливного вологістю 20% та 1,5 л метанолу.

Схема 3 – Комплексна обробка деревини на целюлозу, етиловий спирт, кормові дріжджі та барданий концентрат. На відміну від цих методів комплексна обробка рослинної сировини (хвойної деревини) на сульфитну целюлозу, етиловий спирт, кормові дріжджі й концентрати передбачає гідроліз тільки полісахаридів геміцелюлоз. Лігнін при даній обробці переходить у розчинний у воді стан. Такий метод обробки рослинної сировини представлено на рис. 3 [6].

За цією схемою деревина, головним чином ялинкова, піддається обробці гарячою вариль-

ною кислотою, що складається з водяного розчину сірчистої кислоти й кислого сірчистокальцієвого (4...8% SO_2 і 1% CaO). У цьому середовищі полісахариди геміцелюлоз гідролізуються до відповідних моносахаридів, а лігнін, приєднуючи сірчисту кислоту, утворює лігносульфонову кислоту, що у вигляді кальцієвої солі переходить у розчин разом з моносахаридами. Розчин, що містить близько 50% органічних речовин деревини, має назву сульфитного луку. В ньому міститься близько 2% моносахаридів, що складаються з гексоз і пентоз, і 7...8% кальцієвої солі лігносульфонової кислоти.

Волокниста маса, яка залишилася нерозчинною, являє собою сульфитну целюлозу, що знаходить широке застосування в паперовій, хімічній і текстильній промисловості. Сульфитний щілок, що утворюється при цьому, нейтралізується вапном, а гексози, що містяться в ньому, збражуються на етиловий спирт. Після відокремлення останнього пентози використовуються для вирощування кормових дріжджів, а залишок, що містить розчинену кальцієву сіль лігносульфонової кислоти, упарюється і випускається у вигляді бардяного концентрату [6].

При переробці даним методом деревини бука, осики, берези тощо стадія одержання етилового спирту виключається і весь пентозний цукор, що міститься в сульфитному лузі, може бути використаний для виробництва кормових дріжджів, вихід яких при цьому збільшується до 60 кг на 1 т вихідної абсолютно сухої деревини.

При переробці ялинкової деревини за наведеною вище схемою з 1 т її може бути отримано [6]: 470 кг сульфитної целюлози, 20 кг обгорткового паперу з відходів, 30...50 л спирту етилового 100%-ого, 1 л метанолу, 19...25 кг рідкої вуглекислоти, 15 кг кормових дріжджів вологістю 8% та 475 кг концентратів вологістю 20%.

Схема 4 – Спиртово-дріжджове виробництво при однофазному гідролізі. На рис. 4 наведено один з найбільш широко розповсюджених у промисловості варіантів комплексної схеми, що дозволяє одержувати з рослинної сировини: етиловий і метиловий спирт, кормові дріжджі, будівельний гіпс, лігнін, фурфурол і рідку вуглекислоту і умовно поділяється на такі основні стадії [6, 9, 13]:



Рис. 4. Схема спиртоводріжджового виробництва при однофазному гідролізі.

- підготовка деревини до гідролізу;
- гідроліз деревини розведеною сірчаною кислотою;
- підготовка гідролізату до бродіння;
- бродіння гідролізного суслу;
- перегонка бражки.

1) Підготовка деревини до гідролізу.

За наведеною схемою (рис. 4), що в нашому випадку вибрано за базову, деревина надходить на гідролізні заводи з лісопильних і деревообробних підприємств у вигляді м'яких відходів – тирси, стружок, тріски – і твердих відходів – рейок, обаполів, а також з лісозаготівель у вигляді дров'яних відходів або колод. В даній роботі вибір схеми обумовлюється якісним та кількісним складом продуктів переробки, що в тій чи іншій мірі є домішками до традиційних паливомастильних матеріалів (гідролізний спирт) та використовуються в лакофарбовій промисловості (фурфурол та лігнін)

Тирса, стружки та дрібна тріска за своїми розмірами придатні для гідролізу і тому надходять безпосередньо в гідролізне відділення. Рейки, обаполи та колоди попередньо подрібнюють

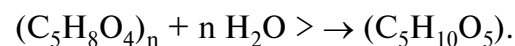
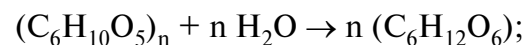
до розмірів дрібної тріски та звільняють від кори. Великі шматки деревини не встигають прогідролізуватися одночасно з основною масою, що зменшує вихід цукру з одиниці сировини. Дуже дрібна тирса й пил знижують якість гідролізату, засмічуючи його, і зменшують швидкість його видачі з гідролізних апаратів, збільшуючи тим самим час варіння. Домішка кори погіршує якість сировини, тому що в ній при відносно малому вмісті вуглеводів багато дубильних і зольних речовин. Основна маса тріски повинна мати середню товщину до 0,005 м, ширину від 0,010 до 0,007 м, довжину уздовж волокон до 0,035 м.

Рослинні відходи сільського господарства – соняшникова лузга, бавовняне лушпиння – не мають потреби в подрібнюванні.

Подрібнена та відсортована сировина, що відповідає технічним вимогам, подається на склад сировини або в бункери для здрібненої деревини, що розташовуються в гідролізному відділенні.

2) Гідроліз деревини розведеною сірчаною кислотою.

Полісахариди рослинної сировини, за схемою 4 (рис. 4) спочатку гідролізуються розчином, що протікає крізь неї і містить 0,4...0,7% [6] (0,5...0,8% [13]) сірчаної кислоти, при підвищених температурах (160...190 °С [6], 150...180 °С [9]):



Кислий водяний розчин моносахаридів, що отримується при цьому, зветься гідролізатом.

В дійсності цей складний процес протікає в декілька стадій і через проміжні продукти. Спочатку утворюються водорозчинні полісахариди, потім манози, які з більшою або меншою швидкістю перетворюються в інші продукти. Пентози спочатку дегідратуються до відносно стійкого фурфуролу:



а фурфурол у свою чергу розкладається до мурашиної кислоти й гумінових речовин. Пектинові речовини розщеплюються на галактуронову кис-

лоту, метиловий спирт, оцтову кислоту, арабінозу й галактозу.

Склад гідролізату залежить від вихідної сировини й режиму варки та піддається значним коливанням. В органічну частину гідролізату по масі розчину, входять (в %) [9]: 1,3...1,5 глюкози; 0,63...0,75 манози; 0,10...0,12 галактози; 0,60...0,80 ксилози; 1,80 декстрину й гумінових речовин; 0,10 фурфуролу; 0,03...0,04 мурашиної та 0,25...0,30 оцтової кислот.

Гідролізати з ялинової й соснової деревини мають наступний склад (в %) [9]: 1,3...1,5 глюкози; 0,1...0,12 галактози; 0,63...0,75 манози; 0,65...0,8 ксилози; 0,1...0,12 арабінози; 0,5...0,7 сірчаної та 0,25...0,30 оцтової кислот; 0,030...0,085 фурфуролу; 0,08...0,20 оксиметилфурфуролу та 0,02...0,03 метилового спирту.

Гідролізати з листяної деревини й сільськогосподарських відходів містять менше гексоз (1,5...2%) і більше пентоз (3...5%), фурфуролу (0,05...0,20%) [9].

Вихід цукрів при гідролізі становить 37...49% по масі сухої деревини.

Таким чином, гідролізат з різної рослинної сировини містить 3...6% розчинених речовин органічного походження (у тому числі 3,2...3,5% речовин, що редукують (по Бертрану)), 0,4...0,7% сірчаної кислоти, 0,1...0,3% мінеральних солей і має рН 1,3...1,4.

Так званий технічний або гідролізний лігнін при гідролізі розведеними кислотами не розчиняється, але відщеплює деяку кількість метоксильних, ацетильних, діоксиметиленових і формільних груп, що дають відповідно метиловий спирт, оцтову кислоту, формальдегід і мурашину кислоту. Нерозчинний залишок рослинної тканини після віджиму гідролізату видаляється з гідроліз-апарата в приймальній пристрій (счежи або в циклон), звідки надходить до цеху переробки лігніну і в подальшому може бути використаний безпосередньо у виробництві будівельних плит та цегли, при перемелюванні цементу, як паливо в парових котлах [9, 13, 17]. Після відповідної обробки лігнін може знайти застосування у виробництві при виготовленні пластмас, в гумовій промисловості й т.п.

Смоли розділяються на скипидар і каніфоль. Скипидар іде з гідролізатом, а каніфоль затримується в залишку після гідролізу.

Гідролізат надходить з гідроліз-апарата при тиску 0,6...0,1 МПа на випарювання в систему послідовно з'єднаних випарників (зазвичай трьох) [9], де він охолоджується до температури 100...115°C. При охолодженні гідролізату обсяг його зменшується приблизно на 10% внаслідок випарювання. Склад конденсату залежить від виду сировини й режиму його гідролізу. При переробці хвойної деревини в ньому міститься приблизно 0,3% фурфуролу, 0,1% метанолу та 0,12% оцтової кислоти. З конденсатів одержують чистий фурфурол. Кислий гідролізат звільняється від сірчаної кислоти нейтралізацією його вапном в нейтралізаторах і очищається від гіпсу, що утворився, й мілкого лігніну в відстійниках. Гіпс відокремлюється і після сушіння та випалювання використовується в будівельній техніці як алебастр. Пару, що утворилася при охолодженні кислого гідролізату в результаті зниження тиску і конденсації, рекомендовано подавати: 1) на переробку в фурфурольний цех для виділення з неї у вигляді товарних продуктів: фурфуролу, скипидару та метанолу, що утворилися при побічних процесах гідролізу деревини та розкладу цукрі [13]; 2) в систему теплообмінників для підігріву води, що використовується для розведення сірчаної кислоти [9].

Гідролізат, що виходить із гідролізних апаратів, містить деяку кількість не повністю гідролізованих, розчинних у воді полісахаридів (олігосахаридів і декстринів 0,18...0,30%). Вони не засвоюються дріжджами, тому їх потрібно гідролізувати (провести інверсію). Для здійснення інверсії гідролізат з випарників направляють у спеціальні апарати – інвертори, у яких його витримують при температурі близько 100°C протягом 8 годин. При цьому близько 80% всіх декстринів гідролізуються до моносахаридів, кількість яких збільшується на 7...8%.

В процесі інверсії з гідролізату виділяється осад затверділої смоли, а лігнін спливає на поверхню. Осад періодично видаляють із інвертора.

На деяких заводах інверсію проводять під надлишковим тиском у випарних апаратах низького тиску при температурі 130°C протягом 35 хвилин.

3) Підготовка гідролізату до бродіння.

Для перетворення гідролізату в сусло, придатне для вирощування дріжджів і бродіння, не-

обхідно нейтралізувати мінеральні частково органічні кислоти, відокремити осад, зменшити температуру середовища до 30...37 °С, видалити шкідливі летючі домішки, збагатити середовище фосформістким і азотомістким харчуванням [9].

Гарячий кислий гідролізат зі збірника після інверсії подають у нейтралізатор, куди з мірника надходять вапняне молоко й розчин живильних солей у потрібному співвідношенні. Кислотність суміші доводять аміачною водою до рН 5...6. Температуру середовища в нейтралізаторах підтримують на рівні не нижче 82 °С, тому що при температурі нейтралізації 80 °С утворюються кристали двоводного гіпсу, що має найбільш повільну розчинність при наступному охолодженні. Якщо ж нейтралізацію й відокремлення осаду вести при низькій температурі, то в розчині буде міститися підвищена кількість гіпсу, яка при перегонці бражки виділяється у вигляді кристалів, що порушують нормальну роботу контактних пристроїв брагоректифікаційного апарата.

Нейтралізований й збагачений живильними солями гідролізат подають у відстійник, з якого гідролізат надходить у збірник нейтралізата, а осад направляють у збірник, де його промивають, відводячи шлам у каналізацію.

Гарячий нейтралізат зі збірника подають у безперервно діючу вакуум-охолоджувальну установку, де він охолоджується з 85...95 до 30...35 °С. Пари, що утворюються при цьому, конденсуються в конденсаторах. Конденсат, що містить фурфурол, насосом перекачують у фурфурольний цех, де з нього виділяють товарний фурфурол. Охолоджений нейтралізат (деревне сусло) надходить у бродильне відділення спиртового цеху.

4) Бродіння гідролізного сусла.

Після охолодження нейтралізований гідролізат (нейтролізат), що носить назву гідролізного сусла, поступає в бродильні чани і змішується з винокурними дріжджами роду цукроміцетів та шизоцукроміцетів, які збражують 2...3% гексоз, з утворенням етилового спирту й вуглекислоти. Деревне сусло містить багато нецукрів (фурфурол, органічні кислоти тощо), що гнітять дріжджі. Тому для збражування його застосовують велику кількість дріжджів, використовуючи безперервнопоточний метод шумування з повер-

ненням відсепарованих зі зрілої бражки дріжджів у головний апарат бродильної батареї.

Деякі продукти деревного сусла діють як антисептики, що запобігає розвитку сторонньої мікрофлори. Тому на гідролізних спиртових заводах немає установок для одержання чистих культур дріжджів і виробничих дріжджів. Ті самі дріжджі використовують протягом багатьох місяців.

Підготовлене сусло зі збірника беззупинно перекачують насосом у дріжджанку. Сюди ж із сепаратора надходить дріжджова суспензія концентрацією 0,09...0,12 кг/л. Співвідношення між суслем і дріжджовою суспензією становить 10:1. Суміш сусла й дріжджів з дріжджанки беззупинно подають насосом у головний апарат бродильної батареї, звідки бражка самопливом надходить у кінцевий апарат. Концентрація дріжджів у бродильній батареї становить 0,017...0,025 кг/л. Шумування (бродіння, збражування) відбувається при температурі 32...35 °С протягом 5...7 годин. Зрілу бражку з кінцевого бродильного апарату насосом перекачують через сітчастий фільтр на сепараторі. У фільтрі вловлюються частки лігніну й кори. На сепараторах бражка розділяється на два потоки: дріжджову суспензію й відсепаровану бражку. Останню направляють у збірник, звідки потім насосом подають у брагоректифікаційне відділення, а дріжджова суспензія надходить у дріжджанку. Діоксид вуглецю із бродильних апаратів направляють у цех для одержання рідкого й твердого двоокису вуглецю. Шлам, що складається із лігніну, гумінових колоїдних речовин, гіпсу й осілих дріжджових клітин, відводять у збірник.

Місткість бродильних апаратів складає 200...500 м³, дріжджанок – 100...200 м³. Апарати оснащені мішалками й барботерами для подачі повітря у випадку ослаблення бродильної активності дріжджів.

5) Перегонка бражки.

Для витягу спирту із бражки у гідролізній промисловості застосовують п'ятиколонний брагоректифікаційний апарат, що складається із бражної, епіюраційної, ректифікаційної, метанольної й ефірної колон.

З бражних колон спирт разом з іншими летючими домішками відганяють в верхню частину

колон і відводять звідти у вигляді спиртового конденсату міцністю 25...30% на спиртову колону, а звільнену від спирту бражку (барду) видаляють. Етиловий спирт, що виходить після спиртової ректифікаційної колони, концентрується і зміцнюється до 93,5% [6] (94...95% [13]). Одночасно виходить невелика кількість сивушних масел. Часом, для остаточної очистки міцний спирт з верхньої частини спиртової колони передають на метанольну колону, в якій низькокиплячі домішки концентруються зверху у вигляді метанольної фракції як товарний продукт. Звільнений від метилового спирту етиловий спирт відбирають з нижньої частини метанольної колони, охолоджують і крізь контрольний пристрій (снаряд) здають на склад готової продукції.

Вуглекислоту, що утворилася при спиртовому збражуванні, відводять з верхньої частини бродильних чанів у вуглекислий цех, де її очищують та відпускають як товарний продукт у вигляді рідкої і твердої вуглекислоти.

У ряді гідролізних заводів вуглекислий газ, що виділяється при шумуванні (збражуванні), скраплюється й у вигляді рідкої вуглекислоти або твердого продукту (сухого льоду) відпускається споживачам.

Залишок з бражних колон після відгонки спирту, що носить назву гідролізної барди, містить пентози, які використовуються для вирощування кормових дріжджів. В дріжджовому цеху барду охолоджують, додатково нейтралізують, збагачують живильними солями (суперфосфатом, сульфатом амонію тощо) і подають в чани, де відбувається вирощування дріжджів і при посиленій аерації рідини повітрям, що подається, спеціальні раси дріжджів, використовуючи деревинний цукор, живильні солі і органічні кислоти, з зусиллям розморожуються, накопичуючи біомасу з високим вмістом білка.

Кормові дріжджі, що вирощені на живильних речовинах барди, відокремлюють від рідини на сепараторах і сушать на барабанних або розпилювальних сушарках до вологості 8%.

При переробці хвойної деревини по описаній комплексній схемі вихід гідролізного цукру звичайно не перевищує 50...53%. При цьому вихід 100%-ого етилового спирту з 1 т абсолютно сухої деревини, залежно від ступеня досконалості технології, коливається від 165 до 200 л.

При переробці листяної деревини вихід спирту з 1 т абсолютно сухої деревини зменшується до 150...160 л. Відповідно змінюється й кількість інших продуктів комплексної переробки. Так, при обробці листяної деревини або деревини, що насичена пентозанами, сільськогосподарських відходів майже в 2 рази збільшується вихід фурфуролу й в 2...2,5 рази вихід кормових дріжджів.

При переробці 1 т абсолютно сухої хвойної деревини, за наведеною вище комплексною схемою, можуть бути отримані наступні продукти [6]: 187 л спирту етилового, 70 кг рідкої вуглекислоти, або 40 кг твердої вуглекислоти, 40 кг дріжджів кормових, 9,4 кг фурфуролу, 0,8 кг скипидару, 75 м² термоізоляційних і будівельних лігноплит, 225 кг алебастру будівельного та 0,3 кг ізобутилового й ізоамілового спиртів.

На даний момент розроблені й інші методи гідролізу, що передбачають значне збільшення виходу цукру з рослинної сировини, що переробляється. Так, при гідролізі хвойної деревини надконцентрованою соляною кислотою або концентрованою сірчаною кислотою вихід цукру на 1 т абсолютно сухої деревини досягає 650...680 кг. При переробці цього цукру за наведеною вище схемою вихід 100%-ого етилового спирту з 4 т сухої деревини може досягати 260...280 л, тобто буде значно більшим, ніж при методі з застосуванням розведеної сірчаної кислоти для реакції гідролізу. Недоліком даного виробництва є велика витрата мінеральної кислоти, однак ця перешкода може бути усунута правильно поставленою регенерацією її або раціональним використанням.

Приведені вище комплексні схеми переробки рослинної сировини не охоплюють всіх можливих напрямків й обмежуються тільки основними, найважливішими варіантами. Проте, ці схеми досить наочно показують велике різноманіття важливих для народного господарства продуктів, які отримуються з рослинних тканин на основі застосування реакції гідролізу полісахаридів, що містяться в них.

Висновки

Після розвалу Радянського Союзу на території України припинив діяльність ряд підприємств

гідролізної та сульфідно-спиртової промисловостей. Проте сировинна база є і в достатньо великих обсягах. Розвиток біотехнологій з застосуванням сучасного тепломасообмінного обладнання дозволить позитивно вплинути на зміни існуючої ситуації. За кордоном біоетанол і біодизель все більше набули поширення як домішки до традиційних паливомасильних матеріалів.

Проведений аналіз методів переробки відходів рослинної сировини свідчить про те, що на сьогоднішній день при утилізації відходів є можливість отримати від 500000 до 1000000 дал/рік гідролізного спирту та його похідних (фурфуролу та лігніну). Вдосконалення даних технологій дозволить зробити біопаливо більш комерційно привабливим продуктом та стимулюватиме збільшення інвестицій у його виробництво.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Все масла Украины. Биодизельное топливо. Техничко-экономический анализ (OilWorld.ru).*
2. *Интернет журнал “Коммерческая биотехнология”. Биотопливо: биомасса ползёт в бак (Cbio.ru).*
3. *Конфедерация ассоциаций и союзов лесной, целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей и мебельной промышленности. Новости конференции. Касса биомассы (Forestconfederation.ru).*
4. *Все масла Украины. В Киеве открылся украинско-немецкий форум по биоэнергетике (OilWorld.ru).*
5. *Energy for the Future: Renewable Sources of Energy. White Paper for a Community Strategy and Action Plan. Bruxelles, 1997. — P. 53.*
6. *Технология гидролизного и сульфатно-спиртового производства. Под редакцией В.И. Шаркова. — М. — Л.: Гослесбумиздат, 1959. — 439 с.*
7. *Обзор современных технологий использования биомассы. — М.: Российский центр солнечной энергии “ИНТЕРСОЛАРЦЕНТР”, 2002. — 61 с.*
8. *Альтернативная энергетика — что это? (green.bn.by).*
9. *Мальцев П.М. Технология бродильных производств. — 2-е изд., переработанное и дополненное. — М.: Пищевая промышленность, 1980. — 560 с.*
10. *Кальнина В.К., Бейнарт И.И., Таубин Б.М. Рижский способ гидролиза. Под ред. П.Н. Одицова. — Рига: Издательство Академии наук Латвийской ССР, 1961. — 107 с.*
11. *Шарков В.И., Дмитриева О.А., Потапова Н.Л. Научные доклады высшей школы. Лесоинженерное дело. — 1958. — №4. — С. 202.*
12. *А.А. Долинский, Г.Г. Гелетуха. Возможности замещения природного газа в Украине за счет местных видов топлива // Сантехника. Отопление. Кондиционирование, 2006.*
13. *Михайлов М.И., Ясинский Б.Н. Перспективы развития лесохимической и гидролизной промышленности. — М. — Л.: Гослесбумиздат, 1960. — 58 с.*
14. *Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз. — М.: Технология гидролизных производств, 1972. — 440 с.*
15. *Шарков В.И., Сапотницкий С.А., Дмитриева О.А., Туманов И.Ф. Технология гидролизных производств. — М.: Лесная промышленность, 1973. — 407 с.*
16. *Корольков И.И. Перколяционный гидролиз растительного сырья, 2 изд. — М.: Лесная промышленность, 1978. — 288 с.*
17. *Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2: Даффа — Меди /Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др.— М.: Сов. энциклопедия, 1990. — 671 с.*

Получено 09.10.2007 г.