



Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 7 грудня 2023 р.)

Handbook of the XXIII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (December 7, 2023 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

DOI: <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2023.289631>

УДК 676.022.08

ЧОРНИЙ ЩОЛОК – ЦІННИЙ БІОРЕСУРС ПРОЦЕСУ ДЕЛІГНІФІКАЦІЇ

Анна ДЕНИСЕНКО, Романія ЧЕРЬОПКІНА

Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського

пр. Берестейський, 37, м. Київ 03056, Україна

e-mail: anna.denysenko.7796@gmail.com

Щороку у світі виробляється приблизно 400 мільйонів тонн паперу та картону. Для виробництва якого використовується первинна целюлоза та макулатура [1]. Зокрема, виробництво первинної целюлози складає приблизно 180 мільйонів тонн на рік, з яких три чверті виробляється за допомогою хімічного перероблення деревини [2]. Домінуючим способом отримання целюлози в усьому світі є сульфатний, до переваг якого відносять делігніфікацію будь-яких видів рослинної сировини, замкнений цикл регенерації хімікатів (до 96 – 98 %) та отримання целюлози з високими паперотворними властивостями [1]. Крафт-целюлоза нині займає 75 % світового ринку виробництва первинного волокна завдяки своїй міцності порівняно з целюлозою, отриманою іншими способами [2].

Процес виробництва целюлози будь-яким способом варіння зводиться до звільнення целюлози від інших супутніх частин рослинної тканини: лігніну, геміцелюлоз, смол, жирів, восків, мінеральних речовин. У ході лужної хімічної обробки рослинної сировини до варильного розчину спочатку переходять геміцелюлози, які легко гідролізуються. Це призводить до послаблення клітинної оболонки, в результаті чого вона стає більш доступною для варильних реагентів. На даній стадії з молекулами геміцелюлоз під дією лужного гідролізу відбувається розрив зв'язків всередині та із лігніном. Короткі обривки ланцюгів переходять у розчин і далі, за рахунок реакцій відщеплення та гідролізу, розкладаються до мономолекулярних оксикислот [4].

Лігнін, під дією хімічних реагентів піддається лужному гідролізу. Трьохмірні молекули лігніну, за рахунок попередніх реакцій з вуглеводами, характеризуються послабленням і розривом зв'язків. Як наслідок, утворюються фрагменти різної молекулярної маси, які сольватуються, пептизуються лугом, набухають, утворюючи гель і переходять у розчин за рахунок колоїдного розчинення [4]. У результаті варильний розчин перетворюється у відпрацьований, який називають «чорним щолоком», з вмістом сухих речовин до 15 % [1]. Щорічна кількість чорного щолоку після отримання целюлози у всьому світі може досягати 1,3 мільярда тонн [3].

Чорні щолоки, отримані після сульфатного або натронного варіння деревини мають практично однакові фізичні властивості. Однак порода деревини, ступінь провару, умови варіння (витрати активного луку) помітно впливають на властивості чорного щолоку. Усі чорні щолоки являють собою в'язкі лужні водні розчини, темно-чорного кольору з високим вмістом органіки. За хімічним складом це складна суміш органічних і неорганічних речовин [5]. До складу органічної частини сульфатного щолоку, яка досягає 60 – 70 % входить мило у кількості 40 – 45 %, лужний лігнін – 30 – 35 %, продукти руйнування вуглеводів

(геміцелюлоз, целюлози) – 30 – 35 % та органічні кислоти (ацетатна, форміантна), які утворюються відщепленням ацетильних груп від глюкоманану хвойних порід або ксилану листяних порід під час варіння. Чорний щолок містить приблизно від 30 до 40 % неорганічних речовин, які на 18 – 25 % хімічно зв'язані з органічними компонентами у вигляді натрієвих солей смоляних і жирних кислот. Основними складовими мінеральної частини є вільний луг у кількості 1 – 2 %, сульфід натрію (Na_2S) – 1 – 4 %, сульфат натрію (Na_2SO_4) – 3 – 5 %, карбонат натрію (Na_2CO_3) – 4 – 10 % та діоксид кремнію (SiO_2) [4, 6 – 8].

Лігнін розщеплюється на короткі частини з вмістом сірки 1 – 2 % і вмістом натрію близько 6 % на сухі тверді речовини [8].

Целюлоза та геміцелюлози розкладаються на мила аліфатичної карбонової кислоти та фрагменти геміцелюлоз. Мило містить близько 20 % натрію [8].

Стоки целюлозно-паперової промисловості містять низку токсичних ароматичних сполук та їх фрагментів, такі як лужний лігнін та продукти розпаду полісахаридів. Скид цих стоків у природу без будь-якого попереднього очищення завдає серйозної шкоди навколишньому середовищу та становить загрозу для здоров'я людей [2, 9]. Доведено, що дані стоки можуть містити сполуки, здатні негативно впливати на ендокринну систему живих організмів, наприклад: смоляні кислоти, флавоноїди чи фітоестрогени. Також деякі з цих сполук накопичуються у вигляді осаду на дні водоймищ, стаючи доступними для риб [10].

Як один із прикладів людської халатності, варто згадати трагічні події серпня 2011 року, коли відбувся масовий незаконний скид чорного щолоку із заводу виробництва паперу в Богалусі у річку на півдні Луїзіани (Сполучені Штати Америки). У результаті чого в Перловій річці загинуло понад 500 тисяч риб, у тому числі понад тисяча, яка належала Національному заповіднику «Бог-Читто». Також дана катастрофа несла загрозу здоров'ю та засобам існування людей уздовж річки. Як наслідок *Temple-Inland, Inc.*, дочірню компанію *International Paper*, було визнано винною у забрудненні річки та оштрафовано [11].

Варто зауважити, що такі міжнародні організації як Міжурядова група експертів зі зміни клімату (IPCC), і країни, які виробляють крафт-целюлозу, класифікують чорний щолок як енергію з біомаси або біопаливо та підтримують їх різними стимулами на основі портфоліо проєктів відновлюваної енергетики (RPS). У результаті США, Канада, Японія, Швеція та Бразилія класифікують його як біопаливо, надаючи кілька економічних переваг, заснованих на використанні цього екологічного палива [1]. Насамперед його потенціал успішно використовується для виробництва тепла та електроенергії для внутрішнього споживання на целюлозних заводах та на продаж іншим галузям промисловості або електроенергетичній мережі країн [12].

Слід зауважити, що для невеликих целюлозних заводів, а також таких, що переробляють недеревну сировину, часто не можливо запровадити належний процес відновлення з достатньою потужністю для перероблення всього чорного щолоку, що утворюється під час варіння целюлози. У результаті чого це призводить до неекологічної утилізації чорного щолоку, яка спричиняє явну небезпеку для природи та втрати багатьох цінних хімічних компонентів, які можна було б відновити з його складу більш економічно, ніж за рахунок їх повторного вилучення з деревини (до прикладу, лігніну та геміцелюлоз) [3, 13].

Мета здійснення огляду літератури полягає у висвітленні проблематики нераціонального поводження з чорним щолоком, як побічним продуктом целюлозного виробництва, та пошуку альтернативних способів його перероблення.

Відомо, що під час отримання тонни целюлози утворюється приблизно 7 тонн чорного щолоку [2] – промислових відходів виробництва [1]. У даному контексті чорний щолок необхідно розглядати як корисний побічний продукт, з подальшим його переробленням та

використанням як цінного біоресурсу. До прикладу, розвинені країни світу вважають чорний щолок найпростішою в отриманні та найбільш концентрованою біомасою, доступною на планеті [1].

Показано, що більшість всього отриманого чорного щолоку використовується для виробництва енергії шляхом його спалювання. Таким чином традиційний процес валоризації (від фр. *valorisation* – оцінка) дозволяє вирішувати багато екологічних проблем і одночасно бути джерелом відновлюваної енергії. Даний підхід спрямований на отримання важливих та цінних промислових продуктів з чорного щолоку, економічно та екологічно безпечним шляхом [1, 2]. Але більш важливим є те, що під час спалювання сполуки з високою доданою вартістю руйнуються замість того, щоб відновлюватися, що суперечить поточній ієрархії управління відходами та концепції циркулярної економіки сталого розвитку [3]. Саме тому, базуючись на суровому екологічному законодавстві, на сьогоднішній день ведеться робота над розробкою альтернативних стратегій управління чорним щолоком. Зважаючи на те, що він є легкою відновлювальною сировиною для виробництва хімічних речовин, та містить значну кількість органічних кислот та ароматичних сполук, раціональніше його піддавати регенерації з метою отримання таких цінних продуктів як лігнін, синтетичний газ, деревне вугілля та інш. Саме тому процеси ревалоризації (фр. *revalorisation* – переоцінка) мають базуватися на дотриманні стандартів прибутковості, поваги до навколишнього середовища, ефективності та відновленні ресурсів шляхом перетворення цінних сполук чорного щолоку на такі продукти, що представляють промисловий інтерес [1, 3].

Відповідно, з метою надання огляду літератури чіткої та доступної структури, процеси ревалоризації пропонується класифікувати відповідно до методу обробки чорного щолоку на: необроблений (пряме його використання) та фізичне, хімічне, біохімічне, термохімічне або електрохімічне оброблення (табл. 1) [3].

Таблиця 1. Альтернативні методи ревалоризації чорного щолоку [3]

Метод обробки	Допоміжні процеси	Кінцеві продукти
необроблений	–	засоби захисту рослин добрива з покриттям
фізичний	декантація мембранні процеси кислотне осадження дистиляція рідинно-рідинна екстракція	талове масло, лігнін, геміцелюлози, органічні кислоти, неорганічні солі, біонафта, ароматичні сполуки
хімічний	емульгування спінювання прогресивні процеси окиснення	пористі вуглецеві матеріали біовуглець з низьким вмістом золи
біохімічний	–	органічні кислоти, мономерні ароматичні сполуки, лакази, пероксидази, біобутанол
термохімічний	газифікація надкритична газифікація води піроліз гідротермальне зрідження гідротермальна карбонізація термічний піроліз мокре окиснення	синтетичний газ неорганічні елементи біопаливо водна фаза деревне вугілля
електрохімічний	електроліз електродіаліз	лігнін, водень, NaOH, органічні кислоти, H ₂ SO ₄

Отже, перспектива подальших прикладних досліджень за даною проблематикою полягає у вирішенні способів утилізації відпрацьованих варильних розчинів за рахунок визначення характеристик їх хімічного складу з метою подальшого використання чорних щолоків для регенерації хімікатів.

Література:

1. Chul-Hwan Kim, Ji-Young Lee, See-Han Park, Sun-Ok Moon. Global Trends and Prospects of Black Liquor as Bioenergy. *Journal of Korea TAPPI*. 2019. Vol. 51, No 5. P. 3–15. DOI: 10.7584/JKTAPPI.2019.10.51.5.3.
2. Raj Morya, Madan Kumar, Isha Tyagi, Ashutosh Kumar Pandey, Jungsu Park, Tirath Raj, Ranjna Sirohi, Vivek Kumar, Sang-Hyoun Kim. Recent advances in black liquor valorization. *Bioresource Technology*. 2022. Vol. 350, No 3. P. 126916. DOI:10.1016/j.biortech.2022.126916.
3. Lucía Pola, Sergio Collado, Paula Oulego, Mario Díaz. Kraft black liquor as a renewable source of value-added chemicals. *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 448, No 37. P. 137728. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137728.
4. Черьопкіна Р.І., Трембус І.В., Дейкун І.М., Барбаш В.А. Технологія недеревних волокнистих напівфабрикатів: підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», освітньо-професійної програми «Промислова екологія та ресурсоефективні чисті технології». Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 231 с.
5. Черьопкіна Р.І., Трембус І.В., Дейкун І.М. Технологія виробництва сульфатної целюлози: підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», освітньо-професійної програми «Промислова екологія та ресурсоефективні чисті технології». Київ: ФОП Ямчинський О.В., 2022. 272 с.
6. Reza Fakhrai. Black Liquor Combustion in Kraft Recovery Boilers-Numerical Modelling. Dissertation ... of doctor of Philosophy in Energy and Furnace Technology (TeknD) 2000; Royal Institute of Technology. Stockholm, 2002. 86 p.
7. Introduction to Liquor of Paper Pulping. URL: <https://www.paperpulpingmachine.com/introduction-to-liquor-of-paper-pulping/> (дата звернення: 26.08.2023).
8. Black Liquor. Encyclopedia, Science News & Research Reviews. URL: <https://academic-accelerator.com/encyclopedia/black-liquor> (дата звернення: 26.08.2023).
9. Tiantian Chen, Youming Li, Lirong Lei, Mingzhu Hong, Qihui Sun, Yi Hou. Influence of residual black liquor in pulp on wastewater pollution after bleaching process. *BioResources*. 2017. Vol. 12, No 1. P. 2031–2039. DOI: 10.15376/biores.12.1.2031-2039.
10. Soledad Chamorro, Laura Hernández, Katia Saéz, Gloria Gómez, and Gladys Vidal. Effects of Black Liquor Shocks on the Stability of Activated Sludge Treatment of Kraft Pulp Mill Effluent: Morphological Alteration in *Daphnia magna* and Mutagenicity and Genotoxicity Response in *Salmonella typhimurium*. *Sustainability*. 2022. Vol. 14, No 7. P. 3869. DOI: 10.3390/su14073869.
11. The Complicated Case of Black Liquor for Our Rivers, Our Air and Climate Change. URL: <https://environmentalpaper.org/2013/02/complicated-case-of-black-liquor-climate-change/> (дата звернення: 14.10.2023).
12. Celso Foelkel. To where and how the Brazilian kraft pulp industry will be running? Heat & power generation versus gasification & extracted biofuel/biomaterials? // 8th International Black Liquor and Biomass to Bioenergy and Biofuels Colloquium (Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil, May 19–23, 2013). Belo Horizonte, 2013. 29 slides.
13. Hassan Raja Muddassar, Kristian Melin, Sarada Kuppa, Jukka Koskinen, Markku Hurme, Daniela De Kokkonen and Juha Kallas. Novel treatment method for black liquor and biomass hydrolysate with partial wet oxidation. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2015. Vol. 49, No 3–4. P. 347–360.