

СВОЙСТВА ПЕРОКСИДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ

Пен Р. З., Каретникова Н. В., Вшивкова И. А., Пен В. Р.

ФГБОУ «Сибирский государственный технологический университет» Министерства образования и науки России, Россия (660049, Красноярск, пр. Мира, 82), e-mail: ibgtu@sibgtu.ru

Стебли пшеницы (*Triticum sp.*) делигнифицировали смесью уксусной кислоты, пероксида водорода, воды (соответственно 65:12:23 по массе) и вольфрамата натрия (концентрация в растворе 0,0015 г·моль/дм³); жидкостный модуль 6; температура 80 °С; продолжительность изотермической варки 4,5 ч. Характеристики волокон пероксидной целлюлозы из соломы (в скобках характеристики волокон сульфатной целлюлозы из того же сырья) изучены с использованием анализатора L&W Fiber Tester: число волокон в 1 г 20,0×10³ (20,1×1000) шт.; длина среднемассовая 1,34 (1,22) мм; ширина среднемассовая 19,3 (17,8) мкм; толщина стенки 1,65 (1,65) мкм; форм-фактор 90,7 (86,3) %. По этим свойствам волокна соломенной целлюлозы близки к либриформным волокнам древесины лиственных пород – березы и осины. Пероксидную и сульфатную целлюлозу размололи до 30° ШР. Определены морфологические характеристики волокон (длина, ширина, форм-фактор, число изломов), прочностные и деформационные свойства бумажных отливок (разрывная длина, сопротивление продавливанию, жесткость при изгибе, модуль упругости). Пероксидная целлюлоза менее разрушается при размоле и не уступает сульфатной целлюлозе по фундаментальным и технологическим свойствам. При одинаковых механических напряжениях лист из пероксидной целлюлозы деформируется в меньшей степени, чем из сульфатной целлюлозы.

Ключевые слова: солома пшеницы, пероксидная делигнификация, целлюлоза из соломы, размеры целлюлозных волокон.

PROPERTIES OF PEROXIDE PULP OF WHEAT STRAW

Pen R. Z., Karetnikova N. V., Vshivkova I. A., Pen V. R.

Siberian State University of Technology

Stems of wheat (*Triticum sp.*) delignificated with mixture of acetic acid, hydrogen peroxide, water (respectively 65 : 12 : 23 on weight) and sodium tungstate (concentration 0,0015 g/mol/dm³); liquid module 6; temperature 80 C; isotherm cook's duration 4,5 h. Characteristics of peroxide cellulose fibers from straw (the characteristics of sulfate cellulose fibers from the same raw material put in brackets) are studied by using L&W Fiber Tester:): the number of fibers in the 1 g 20.0×10³ (20.1×10³); weight mean length 1.34 (1.22) mm; arithmetic mean length 0.577 (0.509) mm, weight mean width 19.3 (17.8) μm; arithmetic weight mean width 17.8 (16.8) μm; wall thickness 1.65 (1.65) μm; shape factor 90.7 (86.3) %. On these properties the straw pulp fibers like to libriform fibers of hardwood – birch and aspen. Peroxide pulp and sulfate pulp are beaten to 30o SR. Morphological characteristics of fibers (length, width, number of breaks, coarseness, shape factor), strength and deformation properties of paper castings (breaking length, flexural rigidity, modulus of elasticity) were determined. Peroxide pulp is less degraded during the beat process and doesn't concede to sulfate pulp along the fundamental and technological properties. Under identical mechanical stress straw peroxide pulp's sheet is less deformed than sulphate pulp's sheet.

Key words: wheat straw, peroxide delignification, cellulose from straw, pulp of wheat straw, dimension of cellulose fibers, properties of cellulose fibers.

Введение

Промышленные способы делигнификации растительного сырья с целью получения технической целлюлозы приводят к значительному загрязнению воздушного и водного бассейнов. Заводы, вырабатывающие сульфитную целлюлозу, в качестве основных реагентов используют диоксид серы, сернистую кислоту и ее соли. Серосодержащие продукты (лигносульфонаты, диоксид серы и др.), неизбежно попадающие при этом в сточную воду и газопылевые выбросы предприятия, заставляют производителей целлюлозы во всем мире

отказываться от этого способа производства. Основное количество целлюлозы производится в настоящее время по сульфатному методу. Несмотря на довольно совершенную технологию, потери серы в окружающую среду (в виде диоксида серы, сероводорода, метилсернистых соединений) заставляют и этот способ производства считать экологически неблагоприятным. В качестве альтернативного решения рассматривается делигнификация пероксидами [4].

Однолетние растения во все большем масштабе вовлекаются в химическую переработку, в том числе для производства технической целлюлозы, как возобновляемое сырье с коротким периодом ротации. Выполненные ранее эксперименты подтвердили возможность переработки пшеничной соломы по разным вариантам пероксидной делигнификации с получением волокнистых полуфабрикатов приемлемого выхода и качества [3].

Материал и методы исследования

Материалом для исследования служила целлюлоза с массовой долей остаточного лигнина 3,2 %, изготовленная в лабораторных условиях перуксусной кислотой варкой соломы (пероксидная целлюлоза). Высушенные на воздухе стебли пшеницы (*Triticum sp.*), заготовленной по окончании вегетационного периода, измельчили в лабораторной дисковой мельнице на отрезки длиной до 7 мм. Варку соломы выполнили со свежеприготовленной смесью уксусной кислоты, пероксида водорода и воды в отношении соответственно 65:12:23 (по массе) при жидкостном модуле 6 в присутствии каталитических количеств вольфрамата натрия (концентрация в растворе 0,0015 г-моль/дм³) по изотермическому режиму при температуре 80 °С и продолжительности обработки 4,5 ч.

Для измерения целлюлозных волокон использовали автоматический анализатор L&W Fiber Tester [6].

Изучили изменение этих характеристик в результате размола того же образца пероксидной соломенной целлюлозы. Для сравнения изготовили в лабораторных условиях образцы сульфатной целлюлозы из пшеничной соломы, а также пероксидной и сульфатной целлюлозы из еловой древесины. Все образцы имели близкие значения степени делигнификации (массовая доля лигнина 3,0...3,5 %). Образцы целлюлозы размолотили в аппарате ЦРА до степени помола 28...30° ШР.

Поскольку размол является деструктивным процессом, исследование дополнили рядом показателей, характеризующих влияние механического воздействия на волокна. К ним относится, в частности, число локальных деформаций волокон – перегибов и изломов. Выполнили также сравнение прочностных свойств бумажных отливок из рассматриваемых видов волокнистых полуфабрикатов.

Результаты и их обсуждение

Размеры и форма целлюлозных волокон оказывают существенное влияние на свойства волокнистой суспензии (флокуляцию, реологические свойства и др.) и на качество бумаги и картона (прочность, гладкость, воздухопроницаемость и др.). Эти характеристики должны учитываться при составлении композиции волокнистой массы и организации всего технологического процесса.

Основные размерные характеристики волокон пероксидной целлюлозы из соломы (в скобках характеристики волокон сульфатной целлюлозы из того же сырья): число волокон в 1 г $20,0 \times 10^3$ ($20,1 \times 10^3$) шт.; длина среднемассовая 1,34(1,22) мм; ширина среднемассовая 19,3 (17,8) мкм; толщина стенки 1,65 (1,65) мкм; грубость 0,158 (0,109) мг/м; форм-фактор 90,7 (86,3) %. Сравнение результатов измерений волокон с опубликованными данными [1, 5] подтвердило, что целлюлозные волокна из стеблей пшеничной соломы значительно отличаются от волокон хвойной древесины основными размерными характеристиками – длиной и шириной, и близки по этим свойствам к либриформным волокнам древесины лиственных пород (березы, осины).

Свойства размолотой целлюлозы приведены в таблице. В результате размола произошли изменения размеров целлюлозных волокон: заметно уменьшились средние значения их длины, в меньшей степени сократилась ширина. Более чувствительными к размолу по этим характеристикам оказались древесные волокна. В то же время в массе из соломенной целлюлозы зафиксировано большее количество появившейся при размоле «мелочи» – волокон короче 0,2 мм. Влияние способа варки менее заметно по величине, но более однозначно по характеру изменений отразилось на этих показателях: пероксидная целлюлоза оказалась устойчивее к деструктивным воздействиям, чем сульфатная.

Свойства волокон после размола

Свойства волокон	Вид сырья			
	пшеничная солома		еловая древесина	
	способ варки			
	пероксид- ный	сульфат- ный	пероксид- ный	сульфат- ный

Изменения в сравнении с волокнами до размола:				
- длина, %	68,9	69,6	62,9	57,2
- ширина, %	93,8	88,2	85,8	80,3
- форм-фактор, %	98,1	103,1	100,0	104,8
Грубость, дГр	52,9	38,7	103,3	73,7
Число изломов на 1 мм	0,50	0,63	0,28	0,36
Число изломов на одно волокно	0,42	0,50	0,26	0,32
Свойства отливок (75 г/м ²):				
- плотность, г/см ³	0,60	0,54	0,71	0,56
- «нулевая» разрывная длина, км	12,6	12,9	12,6	11,9
- сопротивление продавливанию, кПа	300	162	376	210
- жесткость при изгибе, мН·см	28,8	40,0	24,0	27,7
- модуль упругости, ГПа	3,24	2,45	5,95	3,30

Величина форм-фактора волокон у всех изученных образцов довольно высокая – 88,4...90,0 %, на эту характеристику не оказали заметного влияния ни условия получения целлюлозы, ни её размол.

Тонкие и гибкие соломенные волокна более подвержены изгибам и изломам, независимо от способа получения.

По показателю грубости волокон, отнесенному Дж. Кларком к фундаментальным бумагообразующим свойствам [2], пероксидная целлюлоза превосходит сульфатную, соломенная значительно уступает древесной. В таком же порядке ранжируются два других фундаментальных свойства – длина волокон и плотность отливок, а также сопротивление бумажного листа продавливанию. На «нулевую» разрывную длину отливок вид растительного сырья и способ варки повлияли в меньшей степени, чем на другие фундаментальные свойства.

Вид растительного сырья существенно влияет на деформационные свойства целлюлозы. При одинаковых механических напряжениях оба образца из соломенной целлюлозы деформируются в большей степени, чем из древесной целлюлозы. Причиной этого, очевидно, является то, что структура отливки из соломенной целлюлозы сформирована из менее длинных, более тонких и более извитых волокон с большим числом изломов, с существенно меньшей грубостью, они легче деформируются и снижают жесткость структуры.

Заметное влияние на обсуждаемые свойства оказывает и способ делигнификации. Отливки из сульфатной целлюлозы более подвержены деформациям, чем отливки из пероксидной целлюлозы. Волокна пероксидной целлюлозы образуют более плотный и тонкий бумажный лист, чем сульфатная целлюлоза (при одинаковой массе 1 м²). Упругие и жесткостные свойства бумажного листа в сильной степени определяются межволоконными силами связи. Для пероксидного способа варки характерна более селективная

делигнификация и сохранение углеводного комплекса (гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлозы), который обеспечивает развитие поверхности волокон при размоле, повышение когезионной способности и способности к уплотнению во влажном состоянии.

Заключение

Пероксидная целлюлоза из пшеничной соломы не уступает по фундаментальным (по Дж. Кларку) и технологическим свойствам сульфатной целлюлозе, полученной из того же растительного сырья.

Целлюлоза из пшеничной соломы имеет менее длинные, более тонкие и более извитые волокна с большим числом изломов, с существенно меньшей грубостью, но образует более плотный лист бумаги, который, вследствие этого, обладает большей прочностью на разрыв и продавливание и пониженной жесткостью при изгибе.

Пероксидный способ варки отличается «мягким» воздействием на целлюлозу в процессе делигнификации, что приводит к уменьшению степени деструкции волокон при размоле и наиболее полному использованию бумагообразующего потенциала полуфабриката.

Авторы благодарны заведующим кафедрами технологии целлюлозно-бумажного производства Ф. Х. Хакимовой (Пермский национальный исследовательский политехнический университет) и Я. В. Казакову (Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова) за содействие в определении размерных, прочностных и деформационных характеристик целлюлозы.

Список литературы

1. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. – СПб.: СПбЛТА, 1991. – 628 с.
2. Кларк Дж. Технология целлюлозы / Пер. с англ. А. В. Оболенской, Г. А. Пазухиной. – М.: Лесная промышленность, 1983. – 456 с.
3. Пен Р. З., Каретникова Н. В., Леонова М. О. Влияние факторов варки на физико-химические свойства пероксидной целлюлозы из соломы // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: мат. Всерос. конф., т. 3 (Красноярск, 17-21 мая 2004 г.). – Красноярск, 2004. – С. 133-138.
4. Пен Р. З., Бывшев А. В., Полюттов А. А. Делигнификация растительного сырья пероксидом водорода: экологический аспект // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2008. – Вып. 4. – С. 278-280.
5. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3 т. Т. 1 (часть 1) / Под общей редакцией П. С. Осипова. – СПб.: ЛТА, 2002. – 425 с.

6. Karlsson H. Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry. AV Lorentzen&Werrte, 2006. – 120 p.

Рецензенты:

Алашкевич Юрий Давыдович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой машин и аппаратов промышленных технологий, ФГБОУ ВПО Сибирский государственный технологический университет Министерства образования и науки РФ, г. Красноярск.

Рязанова Татьяна Васильевна, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой химической технологии древесины и биотехнологии, ФГБОУ ВПО Сибирский государственный технологический университет Министерства образования и науки РФ, г. Красноярск.