

Научная статья

УДК 676.022.61; 676.022.62; 676.026

ОЦЕНКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛИЙНОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ

Алеся Валерьевна Вураско¹, Максим Аркадьевич Агеев², Алексей Леонидович Шерстобитов³, Иван Александрович Губанов⁴

^{1, 2, 3, 4} Уральский государственный лесотехнический университет,

Екатеринбург, Россия

¹ vuraskoav@m.usfeu.ru

² ageevma@m.usfeu.ru

³ sherstobitoval@m.usfeu.ru

⁴ ivan.gubanov03@mail.ru

Аннотация. Результатами работы показана возможность получения волокнистого полуфабриката (калийной целлюлозы) из соломы пшеницы ее варкой в растворах КОН. Установлена возможность использования полученной целлюлозы в композиции бумаги для гофрирования, обладающей повышенной прочностью.

Ключевые слова: целлюлоза, солома пшеницы, калийная варка

Original article

EVALUATION OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF POTASH TECHNICAL CELLULOSE FROM WHEAT STRAW

Alesya V. Vurasko¹, Maxim A. Ageev², Alexey L. Sherstobitov³, Ivan A. Gubanov⁴

^{1, 2, 3, 4} Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia

¹ vuraskoav@m.usfeu.ru

² ageevma@m.usfeu.ru

³ sherstobitoval@m.usfeu.ru

⁴ ivan.gubanov03@mail.ru

Abstract. The results of the work show the possibility of obtaining fibrous polyfabricate (potassium cellulose) from wheat straw by cooking it in KOH solutions. The possibility of using the obtained cellulose in the composition of paper for corrugation, which has increased strength, has been established.

Keywords: cellulose, wheat straw, cooking with potassium hydroxide

Получение технической целлюлозы из недревесного растительного сырья – соломы, багассы, бамбука, кенафа, конопли, джута, сизаля, тростника и т. д., представляет интерес для ЦБП особенно для стран с развитым сельским хозяйством, которые не имеют достаточных лесных ресурсов. Наиболее часто для получения технической целлюлозы используют солому злаковых культур как наиболее распространенного сельскохозяйственного отхода. В отличие от древесины из-за особенности анатомического строения (неоднородность фракционного состава волокон), морфологического и компонентного состава (высокое содержание гемицеллюлоз и зольность) данный вид сырья требует при получении из него целлюлозы иного технологического подхода. [1].

В ранее выполненных нами работах [2, 3] показано, что применение варочных растворов КОН взамен NaOH позволяет использовать отработанные черные щелока в качестве органоминерального удобрения. Такой подход позволяет: исключить отдел регенерации из технологической схемы, устранить необходимость борьбы с отложениями диоксида кремния на поверхностях технологического оборудования [4], улучшает экологическую ситуацию небольших целлюлозно-бумажных предприятий [5]. Установлено, что при равном расходе щелочи во время варки с КОН минеральных компонентов в технической целлюлозе содержится на 4...5 % меньше, чем при варке с NaOH. Учитывая результаты работы [6], очевидно, что при варке с раствором КОН из сырья эффективнее удаляются зольные компоненты, а целлюлоза легче промывается. Лучшее удаление кремнезема авторы работы [6] объясняют тем, что процесс растворения SiO_2 в щелочном растворе с КОН протекает значительно легче и быстрее, чем делигнификация. Экспериментально подтверждено [7], что удаление кремнезема предшествует и способствует делигнификации. Дополнительная стадия пропитки дает возможность получить калийную целлюлозу, сопоставимую с натронной целлюлозой по массовой доле лигнина.

В связи с изложенным представляет интерес оценить характеристики технической целлюлозы из соломы пшеницы, полученной варкой в растворах КОН и NaOH. Оценить возможность ее использования в композиции тароупаковочных видов бумажной продукции.

Задачи исследования: провести натронные и калийные варки соломы пшеницы при различных расходах NaOH и КОН; оценить физико-механические характеристики полученных технических целлюлоз.

Варки проведены в кислотоупорном электрическом автоклаве по заданным температурным графикам. Масса абс. сух. сырья – 250 г; гидромодуль – 8 : 1; расход щелочи в ед. K_2O и Na_2O к массе абс. сух. сырья – 10...16 %; температура варки – 160 °С; подъем температуры до варочной – 60 мин; варка – 60 мин. При варке с растворами КОН предварительно провели пропитку сырья. Гидромодуль и расходы щелочи такие же, как и при варке с NaOH.

Предварительную пропитку при варке с растворами КОН проводили при температурах $17 \pm 1,0$ °С и $23 \pm 1,0$ °С в течение 60...120 мин и расходах щелочи 10...20 % от абс. сух. сырья.

Полученные образцы целлюлозы в виде таблеток диаметром 25 мм и толщиной 0,9...1,3 мм анализировали на рентгеновском дифрактометре *Shimadzu XRD-7000 S*.

Дифрактограммы проб записаны на неотражающем держателе (материал – Si) в режиме «на отражение», с вращением (30 об./мин). Оптическая схема гониометра – $\theta - \theta$, детектор – сцинтилляционный, с монохроматором. Параметры работы рентгеновской трубки: ускоряющее напряжение – 50 кВ, ток – 30 мА, материал мишени – Cu. Диапазон сканирования по углу 2θ – от 10 до 70°, скорость сканирования – 0,5 град/мин, шаг – 0,02°. Выполнено по 2 параллельных измерения (с обеих сторон приготовленной таблетки). Расчет степени кристалличности выполнен двумя методами: по методу Шимадзу (ближайший аналог – метод Германса – Вейдингера); по процедуре, описанной в источнике [8], с калибровкой по данным ЯМР-спектроскопии. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Степень кристалличности образцов целлюлозы из соломы пшеницы при расходе щелочи 14 % от абс. сух. сырья

Вид щелочи при пропитке и варке	Пропитка	X _{Shimadzu} , %	X _{ЯМР} , %
NaOH	нет	47,4±7,5	41,5±6,4
КОН	нет	39,5±1,0	39,2±1,0
КОН	есть	44,4±10,1	36,9±4,4

Из табл. 1 видно, что все образцы технической целлюлозы имеют сходную кристаллическую структуру и представляют собой целлюлозу I (смесь модификаций Ia и Ib). Следовательно, вид щелочи при пропитке и варке не оказывает влияния на степень кристалличности в заданных условиях.

При оценке возможности использования полученной целлюлозы в композиции тароупаковочных видов бумаги в качестве объекта сравнения была выбрана бумага для гофрирования ГОСТ 53206–2008 марок Б-0 и Б-2 массой 125 ± 6 г/м².

Измерения показателей качества и обработка полученных результатов измерений проведены в соответствии с методиками: метод определения массы продукции площадью 1 м² (ГОСТ 13199); определение прочности при растяжении. Часть 1. Метод нагружения с постоянной скоростью (ГОСТ 1924–1–96); бумага для гофрирования метод определения сопротивления плоскостному сжатию гофрированного образца (СМТ) (ГОСТ 20682–75); метод определения сопротивления торцовому сжатию (ССТ) гофрированного образца (ГОСТ 28686–90). Результаты представлены в табл. 2.

Результаты измерений прочностных показателей образцов бумаги для гофрирования

Наименование показателя	ГОСТ 53206–2008, бумага марки		Варка с раствором NaOH, расход %, в ед. Na ₂ O к а.с.с.		Варка с растворами KOH, расход %, в ед. KOH к а.с.с.							
	Б-0	Б-2			без пропитки		пропитка при 23 °С			пропитка при 17 °С		
			12	14	12	14	12	14	16	12	14	16
Масса бумаги площадью 1 м ² , г	125±6	125±6	129,6	129,5	129,3	129,5	129,2	129,3	130	128,1	129,4	131,1
Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м, не менее	8,0	6,0	10,1	10,6	10,1	10,6	10,8	9,2	8,9	5,7	6,6	7,3
Сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца бумаги (СМТ ₃₀), Н, не менее, при ширине полоски 15 мм	310	230	–	–	320	310	320	315	312	159	156	153
Сопротивление торцовому сжатию гофрированного образца бумаги (ССТ), кН/м, не менее	1,35	0,95	3,12	3,29	3,28	3,30	3,26	3,00	2,27	3,22	3,15	2,31

Из табл. 2 видно, что образцы бумаги для гофрирования, изготовленные из технической целлюлозы, полученной после предварительной пропитки при температуре 23 ± 1 °С, вне зависимости от расхода активной щелочи имеют прочностные показатели выше регламентированных ГОСТ 53206–2008 для марки Б-0 и Б-2.

Особенно высокие значения отмечены у образцов из целлюлозы, полученной при расходе активной щелочи 12 %. Пропитка при пониженной температуре негативно сказалась на прочностных характеристиках, особенно на значениях показателя «сопротивление плоскостному сжатию».

Полученные результаты измерения прочностных показателей хорошо согласуются с результатами по содержанию остаточного лигнина и жесткости [2]. Так, например, высокие значения показателя «удельное сопротивление разрыву» объясняется тем, что при щадящих режимах варки (низкий расход активной щелочи) остается повышенное содержание лигнина. С одной стороны, лигнин препятствует гидратации волокон и их фибрилляции, с другой стороны, сохраняется и высокое содержание гемицеллюлоз, которые, как известно, способствуют повышению бумагообразующих свойств, т. е. лучшему формированию прочности бумаги. Повышенная жесткость также связана с высоким содержанием остаточного лигнина. Бумага, изготовленная из таких волокон, более «жесткая», что способствует повышению таких показателей, как «сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца» и «сопротивление торцовому сжатию».

Показано, что дополнительная стадия пропитки дает возможность получить калийную целлюлозу при сопоставимой с натронной целлюлозой массовой долей лигнина и меньшей зольностью.

Установлено, что в заданных условиях степень кристалличности не зависит от вида щелочи, от наличия пропитки и варке.

Отмечено, что калийная техническая целлюлоза из соломы пшеницы обладает прочностными показателями, характеризующими качество бумаги для гофрирования, до 20 % превышающими установленные требования по «сопротивлению разрыву», в 2–3 раза превышающими установленные требования по «сопротивлению торцовому сжатию», и может быть рекомендована для использования в композиции бумаги для гофрирования.

Список источников

1. Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы применения : монография / Е. Г. Смирнова [и др.] ; под ред. А. В. Вураско. Екатеринбург, 2020. 252 с.
2. Делигнификация соломы пшеницы растворами гидроксида калия с использованием калийного черного щелока в качестве органоминераль-

ного удобрения / А. В. Вураско, А. Л. Шерстобитов, М. А. Агеев, В. П. Сиваков // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2023. № 242. С. 216–231.

3. Влияние вида щелочи на характеристики целлюлозы из соломы пшеницы / А. В. Вураско, А. Л. Шерстобитов, М. А. Агеев, Н. Н. Алтыбаев // Химия. Экология. Урбанистика. 2021. Т. 4. С. 87–91.

4. Непенин Н. Н. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы : учебное пособие для вузов. М. : Экология. 2-е изд., перераб. 1994. 592 с.

5. Qi K. China Catches Up // Pulp and Paper Int. 2004. No. 46 (4). P. 45–48.

6. Huang G., Shi J. X., Langrish T. A. NH₄ OH-KOH Pulping Mechanisms and Kinetics of Rice Straw // Bioresource Technology. 2007. No. 98 (6). P.1218–1223. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.05.002.

7. Kinetics comparison between delignification and silica removal during alkaline pulping of rice straw / S. Y. Park, K. Koda, Y. Matsumoto [et al.] // Kami Pa Gikyo Shi. 1999. Vol. 53 (11). P. 1492–1499. DOI: 10.2524/jtappij.53.1492.

8. Способ дифрактометрического определения степени кристалличности веществ / Д. Г. Чухчин [и др.] // Кристаллография. 2016. Т. 61, № 3. С. 375–379.