

# Окислительная делигнификация пшеничной соломы

Р.З. Пен, И.Л. Шапиро, Р.А. Марченко

Сибирский государственный университет науки и технологий  
имени академика М.Ф.Решетнева

Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

E-mail: r.a.marchenko@mail.ru

**Аннотация.** Отрезки стеблей пшеничной соломы (*Triticum sh.*) длиной 2...3 см обрабатывали водным раствором пероксида водорода и уксусной кислоты с добавкой каталитических количеств серной кислоты при гидромодуле 6. Уксусная кислота окисляется до перуксусной кислоты, которая, в свою очередь, окисляет лигнин с образованием растворимых продуктов. Переменные технологические факторы и диапазоны их варьирования: начальная концентрация уксусной кислоты (4...8 г-моль/л), пероксида водорода (3...5 г-моль/л); серной кислоты (0,25...0,65 %); температура (80...90 °С) и продолжительность (240...330 мин.) варки. Зависимости доли растворившегося лигнина, выхода и белизны целлюлозы от переменных факторов аппроксимировали уравнениями регрессии второго порядка, которые использовали для вычисления оптимальных условий процесса. По основным показателям (выход 49 ... 63 %, белизна до 89 %, разрывная длина до 8700 м, сопротивление продавливанию до 240 кПа, сопротивление раздиранию 420 мН) пероксидная целлюлоза из пшеничной соломы со степенью помола 30° ШР не уступает сульфатной беленой целлюлозе из древесины лиственных пород и может быть использована для полной или частичной замены лиственной целлюлозы при производстве бумажно-картонной продукции из смешанного растительного сырья.

## 1. Введение

Использование недревесных растений для производства целлюлозы было освоено давно. С развитием новых технологий, появлением современных концепций развития целлюлозно-бумажной отрасли промышленности, необходимостью рационального использования ресурсов и увеличением объемов выращиваемых однолетних растений, переработка соломы приобретает новое значение.

С одной стороны, дефицит древесного сырья, а с другой - перепроизводство сельскохозяйственных культур во многих регионах мира, сделали актуальными поиски новых вариантов использования соломы злаковых для нужд целлюлозно-бумажных предприятий. Экономические преимущества этого вида сырья, по сравнению с другими, заключается в возможности ежегодного получения его, как побочного продукта сельскохозяйственного производства.

При производстве технической целлюлозы из соломы могут применяться методы окислительной делигнификации [1-6]. Измельченное сырьё обрабатывают водным раствором пероксида водорода и уксусной кислоты в присутствии катализаторов – вольфраматов, молибдатов, серной кислоты и др. В этой реакционной среде образуется перуксусная кислота, окисляющая лигнин с образованием растворимых продуктов его деградации. Такой процесс открывает перспективы совершенствования технологии в части приготовления варочного раствора и регенерации химикатов из отработанного щелока. К его преимуществам относятся также низкая температура, атмосферное давление, отсутствие вредных веществ в сточных водах и газовых выбросах.

## 2. Методы

Объектом исследований служили стебли пшеничной соломы *Triticum sh.*, заготовленной по окончании вегетационного периода в Емельяновском районе Красноярского края РФ. Её химический состав (массовые доли компонентов): целлюлоза (азотнокислый метод Кюршнера-Хоффера) 46,8 %; лигнин (сернокислотный метод Класона-Комарова) 22,6 %; экстрактивные вещества (этанольно-толуольный азеотроп, аппарат Сокслета) 1,22 %; зола (прокаливание при 600°C) 5,1 % [3].

С целью установления влияния условий делигнификации (варки) на выход и свойства целлюлозы измельченное сырьё подвергали изотермическому нагреванию с варочным раствором, содержащим уксусную кислоту и пероксид водорода, а также каталитические количества серной кислоты. В ходе эксперимента варьировали основные факторы, отобранные на основании предшествующих исследований [1,2] (в скобках – интервалы их варьирования): концентрацию серной кислоты в варочном растворе (0,25...0,65 %); начальную концентрацию уксусной кислоты (4...8 г-моль/л); начальную концентрацию пероксида водорода (3...5 г-моль/л); температуру варки (80...90° С); продолжительность варки (240...330 мин.). Жидкостный модуль 6 был одинаков во всех опытах. План эксперимента включал 28 режимов варки (полуреплика полного факторного эксперимента второго порядка [7]).

## 3. Результаты

Влияние переменных факторов на результаты процесса соответствует априорной информации. С ростом величины каждого фактора уменьшается выход технической целлюлозы (диапазон изменения от 81,3 до 47,3 %), растет доля растворившегося лигнина (от 57,8 до 88,5 %) и белизна целлюлозы (от 63 до 90 %). По основным прочностным свойствам (разрывная ждина 8000 ... 8700 м, сопротивление продавливанию 230 ... 250 кПа, сопротивление раздиранию 310 ... 340 мН) полученная по оптимальным режимам пероксидная соломенная целлюлоза не уступает регламентируемым свойствам сульфатной беленой целлюлозы из древесины лиственных пород, в частности – осины (марки ОБ-0 и ОБ-3 по ГОСТ 14940). Она может быть использована для производства тех же видов продукции, что и целлюлоза названных марок. Немаловажным обстоятельством является возможность получения целлюлозы с высокой белизной после варки, что позволит в ряде случаев отказаться от дорогостоящей последующей отбелки.

Особо отмечена легкая размалываемость обсуждаемой целлюлозы: требуемая степень помола во всех случаях достигнута в течение 3 ... 5 минут, тогда как для достижения аналогичного результата при размоле различных лабораторных и промышленных образцов древесной целлюлозы требовалось, как правило, не менее 18 ... 20 минут. Эта особенность целлюлозы, полученной разными способами варки из стеблей злаковых культур и тростника, отмечалась другими исследователями [8, с. 92]. Её связывают с высокой степенью удержания воды и набухаемостью из-за повышенного содержания гемицеллюлоз, особенно пентозанов. Известна также затрудненная водоотдача соломенной целлюлозой на сетках бумагоделательных машин из-за образования на их поверхности плотного слоя, который оказывает значительное сопротивление фильтрации. Из-за этого целлюлозу из соломы рекомендуют использовать в композиции с другими видами волокнистых материалов в количестве от 15 до 60 %, в зависимости от вида бумаги и картона [8, с. 90].

Авторами изучены свойства бумажных отливок из древесной сульфатной и соломенной пероксидной целлюлозы и из смеси этих полуфабрикатов в разных соотношениях. Для экспериментов использована сульфатная беленая целлюлоза

промышленной выработки из хвойной древесины марки ХБ-0 (ГОСТ 9571) и из лиственной древесины марки ЛС-0 (ГОСТ 28172).

Пероксидную целлюлозу из пшеничной соломы изготовили в лабораторных условиях. Измельченные до отрезков длиной 10 ... 20 мм стебли обрабатывали делигнифицирующим раствором «уксусная кислота – пероксид водорода – серная кислота – вода». Состав варочного раствора и условия варки: концентрация пероксида водорода 4 г-моль/л; концентрация уксусной кислоты 6 г-моль/л; концентрация серной кислоты 0,45 %; жидкостный модуль 6; изотермическая варка при температуре 85° С, продолжительность 4,5 час. Выход технической целлюлозы 54,5 %. Все образцы размололи в ЦРА до 34 ... 36° ШР. Подготовленные волокнистые полуфабрикаты смешивали в разных соотношениях согласно симплекс-центроидному плану эксперимента [7]. Бумажные отливки массой 75 г/м<sup>2</sup> испытывали стандартными методами. Составы смесей и свойства отливок – в таблице.

**Массовые доли волокнистых полуфабрикатов и свойства бумажных отливок**

Массовые доли целлюлозы			Свойства отливок			
хвойная	лиственная	соломенная	Разрывная длина, м	Сопротивление		
				излому, число перегибов	продавливанию, кПа	раздиранию, мН
1	0	0	7233	191	356	737
0	1	0	6316	27	233	638
0	0	1	8057	10	320	348
0,5	0,5	0	6684	82	253	716
0,5	0	0,5	7872	108	298	436
0	0,5	0,5	7843	61	294	456
0,333	0,333	0,333	7447	89	311	564

Сопротивление отливок разрыву (разрывная длина) и продавливанию существенно зависит от соотношения волокнистых компонентов. По этому показателю пероксидная соломенная целлюлоза не уступает сульфатной хвойной целлюлозе. Введение лиственной сульфатной целлюлозы в композицию отливок сопровождается снижением разрывной длины, что соответствует априорной информации [8]. Заметных явлений синергизма и антагонизма свойств не отмечено.

Сопротивление излому (число двойных перегибов) в значительной степени зависит от длины волокон. Наибольшую величину этого показателя демонстрируют отливки из хвойной целлюлозы. С увеличением долей коротковолокнистого сырья – лиственной и соломенной целлюлозы - величины этого показателя снижаются.

Показатели сопротивления бумаги разрыву и раздиранию, как правило, связаны между собой отрицательной корреляцией. Результаты эксперимента в общих чертах соответствуют априорной информации: наибольший показатель отмечен у сульфатной хвойной целлюлозы, близкий к нему – у сульфатной лиственной целлюлозы. Включение в композицию пероксидной соломенной целлюлозы заметно снижает сопротивление отливок раздиранию.

#### **4. Заключение**

Техническая целлюлоза, полученная из пшеничной соломы окислительным пероксидным способом, может быть использована для производства бумажной продукции вместо лиственной целлюлозы в композиции с сульфатной хвойной целлюлозой без ухудшения основных свойств продукции.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» (номер темы FEFE-2020-0016).

### **Список литературы**

1. Пен Р., Каретникова Н., Шапиро И. Пероксидная целлюлоза. Делигнификация растительного сырья перексоединениями. Saarbrücken, Lambert Academic Publishing, 2013. 241 с.
2. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Шапиро И.Л. Катализируемая делигнификация растительного сырья пероксидом водорода и пероксикидотами (обзор) // Химия растительного сырья. 2020. № 4. С. 329-347. DOI: 10.14258/jcprm.2020048119.
3. Пен Р.З., Шапиро И.Л., Каретникова Н.В. Пероксидная целлюлоза из пшеничной соломы // Химия растительного сырья, 2022, № 2.
4. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Судакова И.Г., Яценкова О.В., Гарынцева Н.И., Ибрагимова Е.Ф. Делигнификация соломы пшеницы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора // Химия растительного сырья, 2009, № 4, с. 39-44.
5. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Земнухова Л.А., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса // Химия растительного сырья. 2007. №2. С. 21–25.
6. Zia-ullah Khokhar, Q. Syed, M. Nadeem, S. Baig, M. Irfan, I. Gull, I. Tipu, S. Aslam, Zahoor Q. Samra, M. Amin Athar. Delignification of Wheat Straw with Acid and Hydro-Steam under Pressure // World Applied Sciences Journal, 2010, 11(12). 1524-1530.
7. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Чендылова Л.В. Статистические методы анализа процессов целлюлозно-бумажного производства. СибГУ им. М. Ф. Решетнева. Красноярск, 2021. – 156 с.
8. Фляте Д.М. Бумагообразующие свойства волокнистых материалов. М., Лесная промышленность, 1990. 136 с.