

ЧЕРЁПКИНА Р. И., к.т.н., доц.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАПСОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Исследовано влияние пероксида водорода на волокнистые полуфабрикаты, полученные из соломы рапса нейтрально-сульфитным способом. Изучено влияние расхода пероксида водорода и степени делигнификации исходной целлюлозы на белизну и показатели качества белёной целлюлозы. Проанализированы химические и механические потери волокна в процессе пероксидной отбелки недревесного сырья.

Исследовано использование отбеленной рапсовой целлюлозы в композиции с белёной сульфитной хвойной целлюлозой для получения офсетной и писчей бумаги. Показано, что увеличение доли рапсовой целлюлозы в бумаге повышает однородность, плотность, непрозрачность, что обеспечивает хорошие печатные свойства такой бумаге. Установлено оптимальные соотношения в композиции бумаг отбеленной рапсовой и сульфитной хвойной целлюлозы без снижения показателей качества.

Ключевые слова: отбелка, хелатирование, пероксид водорода, рапсовая целлюлоза, писчая и офсетная бумага.

© Черёпкина Р. И., 2014.

Постановка задачи. Целесообразность и эффективность переработки местного недревесного растительного сырья и отходов сельского хозяйства с целью получения волокнистых полуфабрикатов для решения проблемы сырьевой базы целлюлозно-бумажных предприятий занимает одно из основных мест.

Показана перспективность использования соломы рапса, как из-за его морфологических особенностей, так и химического состава, для ресурсосберегающих технологий и химической переработки [1]. В процессе варки соломы рапса нейтрально-сульфитным способом с использованием в качестве буфера гидроксида натрия при повышенных температурах была получена целлюлоза нормального выхода (около 46 %) белизной приблизительно 50 % и с высокими показателями механической прочности. Особенностью такой целлюлозы является её высокая сорность, обусловленная морфологическим составом, а также наличием большого количества мелких паренхимных клеток, характерных для недревесного сырья.

В небелёном виде рапсовая целлюлоза может применяться для изготовления разных видов упаковочных бумаг и картона. Но с целью расширения области применения целлюлозы полученной из соломы рапса для белёных видов бумаг были проведены исследования по способности данной целлюлозы к отбелке. Для этого применяли схему отбелки, отработанную ранее для лиственной целлюлозы [2].

Методика исследования. Отбелке подвергали целлюлозу, полученную нейтрально-сульфитным способом при температуре 190 °С, продолжительности 150 мин., концентрации SO_2 30 г/л, как с использованием в качестве катализатора антрахинона (АХ), так и без него. Исходные качественные показатели полуфабрикатов находились в пределах: выход без использования АХ – около 44 % с остаточным содержанием лигнина около 6,3 %, белизной около 50 %, с АХ – соответственно 46; 5,2 и 55 %.

Отбелку целлюлозы проводили в лабораторных условиях по схеме, исключая хлорсодержащие соединения, а именно Х – П – К, где Х – хелатирование, П – пероксидная отбелка, К – кислотка. Первая ступень заключалась в обработке целлюлозы трилоном Б, применяемой для предотвращения разложения пероксида водорода металлами переменной валентности (Cu, Mn, Fe). Далее целлюлозу при концентрации массы 8 % подвергали непосредственно отбелке пероксидом водорода с расходом 1,0...4,0 % массы абсолютно сухого волокна (а. с. в.).

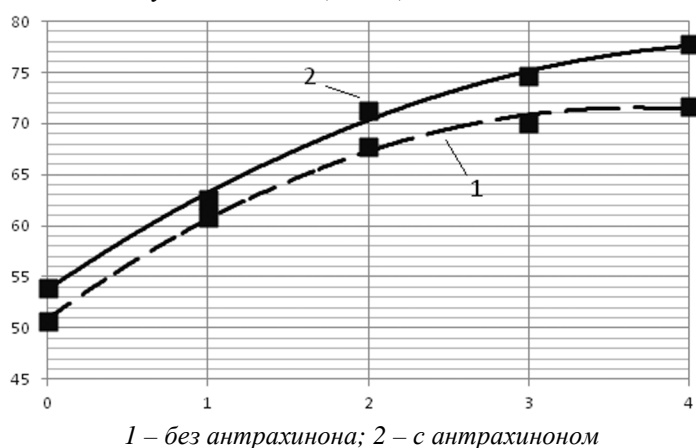


Рис. 1 – Зависимость белизны целлюлозы, % от расхода пероксида водорода, %

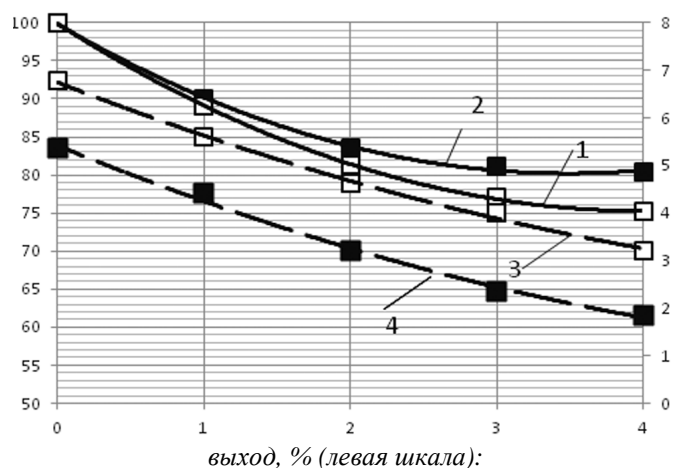


Рис. 2 – Зависимость качества целлюлозы от расхода пероксида водорода, %

Следует отметить, что целлюлоза, полученная в результате варки с использованием АХ, отбеливалась легче и при тех же условиях достигала степени белизны на 2...5 % выше.

Известно, что в процессе отбеливания происходят химические потери массы волокна в основном из-за разрушения и перехода в раствор лигнина, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ. Кроме химических потерь на выход белёной целлюлозы оказывают влияние механические потери мелкого волокна с промойками.

Существенное уменьшение выхода белёного полуфабриката от 10 до 25 % (рис. 2) частично можно объяснить химическими потерями, которые в данном случае могут составлять до 13 % при использовании для подсчёта условной формулы $n \cong 2,25C_L + 0,1(B - 70)$, где C_L – содержание лигнина в небелёной целлюлозе, %; B – конечная белизна, % [3].

Механические потери волокна в ходе отбелики будут достаточно значимы из-за неоднородности фракционного состава целлюлозы, особенно наличия мелкого волокна и неволокнистых частиц (сосудов), которые легко теряются при промывке массы. Этим также можно объяснить снижение содержания остаточного лигнина на 1,0...3,6 %, поскольку лигнин в основном сосредотачивается в мелких волокнах, которые имеют высокую удельную поверхность по сравнению с длинной фракцией, и большая часть лигнина теряется с мелким волокном.

Показатели механической прочности белёной целлюлозы находятся на уровне небелёной [4]. Из-за естественного фракционирования белёная целлюлоза состоит в основном из относительно длинных волокон, которые не повреждаются при отбелике.

И небелёная, и белёная целлюлоза обладают способностью легко размалываться. Волокна рапсовой целлюлозы в неразмолотом виде имеют степень помола 25 °ШР и менее чем за 7 мин достигают степени помола 60 °ШР. Такая закономерность легко объяснима высоким содержанием гемицеллюлоз, а именно пентозанов, в технической целлюлозе, что способствует набуханию волокон в воде и их фибриллированию.

В литературе отсутствуют сведения об использовании белёных полуфабрикатов из рапса при изготовлении бумаги, хотя полуфабрикаты из недревесного сырья (соломы, тростника) успешно применяют при выработке писчих и других видов бумаг.

В лабораторных условиях изготавливали писчую и офсетную бумагу, как из нейтрально-сульфитной рапсовой целлюлозы, так и её композиции с белёной сульфитной хвойной целлюлозой. Для этого целлюлозу размалывали в центробежно-размольном аппарате до 40...43 °ШР и готовили композицию, которая соответствовала определённой массовой части волокна. Для достижения определённой проклейки и удержания клея в массу добавляли глинозём и канифольный клей в соответствии с методикой [3]. В композиции бумаги использовали рапсовую целлюлозу, полученную отбеликой при расходе пероксида водорода 4,0 % а. с. в. и белизной 77 %. Лабораторные образцы писчей бумаги готовили массой 70, офсетной – 60 г/м².

Установлено, что динамические показатели писчей бумаги с увеличением доли рапсовой целлюлозы повышаются, благодаря более плотной структуре образца и равномерности массы 1 м² бумаги (табл. 1).

Таблица 1 – Физико-механические показатели писчей бумаги

Показатель	Композиция, хвойная/рапсовая, %					Нормы ГОСТ 9094-89	
	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100	№ 1 марки В	№ 2
Масса 1 м ² , г	71	70	69,5	71	69	70,0±4	63±1
Степень проклейки, мм, не менее	1,25	1,25	1,5	1,5	1,5	1,2	1,2

Продолжительность отбелики существенно зависит от водородного показателя среды. Его поддерживали на уровне 9,5...10,0 за счёт добавки 2 % гидроксида натрия, 3,5 % силиката натрия и 0,05 % а. с. в. сульфита магния. Заключительную ступень (кисловку) проводили 30 минут при комнатной температуре, концентрации массы 3 % и рН 3,0...4,5, используя 0,5 % серной кислоты. После каждой ступени целлюлозу тщательно промывали водой до нейтральной реакции.

Результаты и их обсуждение.

Установлено, что с увеличением расхода пероксида водорода до 4,0 % степень белизны полуфабриката повышается на 10...27 %, достигая конечной белизны около 78 % (рис. 1). Это свидетельствует о хорошей способности рапсовой целлюлозы к перекисной отбелике в одну ступень.

Разрывная длина, м, не менее	3900	4000	4150	4400	4550	2700	2400
Белизна, %, не менее, без оптического отбеливателя	79,2	77,7	74,0	73,5	72,0	77,0	64,0
Непрозрачность, % не менее	93,9	94,3	95,1	96,2	97,8	94	94
Сорность (число соринок площадью 0,1...0,5 мм ² на 1 м ²), не более	70	105	135	200	220	110	–
Влажность, %	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	5±1	6±1,5

Необходимая зольность достигается частично за счёт неотмываемой зольности и адсорбционной способности волокон, что характерно для полуфабрикатов из недревесного сырья, обеспечивая такой бумаге хорошую проклейку от 1,25 до 1,5 мм при минимальном расходе проклеивающих веществ [5].

Белизна писчей бумаги из 100 % рапсовой целлюлозы обеспечивает показатели лишь для бумаги № 2, что соответствует имеющимся данным о достаточно её высокой сорности. Для достижения белизны бумаги № 1 необходимо увеличить долю хвойной белёной целлюлозы до 75 %. Увеличение в композиции писчей бумаги рапсовой целлюлозы улучшает её однородность и просвет, а также непрозрачность, что обеспечивает ей хорошие печатные свойства [6].

Для изготовления бумаги для печати офсетной использовали белёную рапсовую целлюлозу со степенью белизны 78 % и сульфитную хвойную белёную целлюлозу.

Установлено, что бумага для печати офсетная из 100 % рапсовой целлюлозы, обладает показателями прочности, соответствующими требованиям стандарта на эту бумагу (табл. 2). С уменьшением доли рапсовой целлюлозы эти показатели повышаются из-за увеличения длиноволокнистой фракции хвойной целлюлозы. Однако зольность бумаги увеличивается с 7,7 до 9,5 % вследствие высокой зольности используемых недревесных волокон и лучшего удержания наполнителя, хотя степень проклейки при этом снижается.

Таблица 2 – Физико-механические показатели бумаги для печати офсетной

Показатели	Композиция, хвойная/рапсовая, %					Нормы ГОСТ 9094-89 для № 2	
	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100	марки А	марки Б
Масса 1 м ² , г	71	70	69,5	71	69	70,0±4	63±1
Плотность, г/см ³	0,75	0,75	0,70	0,65	0,70	0,7...0,8	0,65...0,75
Степень проклейки, мм, не менее	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8...1,2	0,6...1,0
Разрывная длина, м, не менее	5000	4300	3600	4400	3550	2300	2200
Прочность на излом при многократных перегибах, ч.д.п., не менее	14	15	15	16	16	14	10
Белизна, %, не менее без оптического отбеливателя	79,2	77,7	74,0	73,5	72,0	74...77	65...69
Непрозрачность, %, не менее	93,9	94,3	95,1	96,2	97,8	94	94
Сорность (число соринок площадью 0,1...0,5 мм ² на 1 м ²), не более	65	100	145	210	250	180	300
Массовая доля золы, %	7,7	8,4	8,7	9,3	9,5	8...12	8...12
Влажность, %	6,8	7,0	7,0	7,0	7,0	7±1	7±1,5

Таким образом, бумагу офсетную № 2 марки Б можно изготавливать даже из 100 % рапсовой целлюлозы или № 2 марки А с добавкой не менее 50 % белёной хвойной целлюлозы. Такая бумага соответствует нормам ГОСТ 9094-89.

Выводы. Доказана способность рапсовой целлюлозы, полученной нейтрально-сульфитным способом, к отбелке пероксидом водорода за одну ступень с достижением белизны до 78 %. Повышение степени белизны возможно благодаря уменьшению сорности небелёной технической целлюлозы.

Использование рапсовой целлюлозы в количестве до 50 % при производстве писчей и бумаги для печати офсетной позволит расширить применение недревесных волокнистых полуфабрикатов для этих видов бумаги и снизить себестоимость продукции.

Список використаної літератури

1. Черьопкіна Р. І. Нейтрально-сульфітна делігніфікація соломи ріпаку / Р. І. Черьопкіна, О. В. Кушмітько, А. М. Черняк // Вісн. Нац. техн. ун-ту України «Київ. політехн. ін-т» ; сер. «Хім. інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2012. – № 1 (9). – С. 94–97.
2. Примаков С. П. Використання нейтрально-сульфітної целюлози для отримання офсетного паперу / С. П. Примаков, Р. І. Черьопкіна // Екологія. Людина. Суспільство : VIII Міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених: тези доп. – К. : НТУУ «КПІ», 2005. – С. 154.

3. *Непенин Н. Н.* Технология целлюлозы : в 3 т. / Н. Н. Непенин, Ю. Н. Непенин. – М.: Экология, 1994. – Т. 3. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы. – 592 с.
4. *Ленд'ел П.* Химия и технология целлюлозного производства / П. Ленд'ел, Ш. Морваи ; пер. с нем. – М. : Лесная пром-ть, 1978. – 544 с.
5. *Диагностические признаки* недревесных растительных и химических волокон / В. Е. Москалёва, З. Е. Брянцева, Е. В. Гончарова и др. ; под ред. Н. П. Зотовой-Спановской. – М. : Лесн. пром-ть, 1981. – 120 с.
6. *Фляте Д. М.* Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М. : Лесн. пром-ть, 1976. – 648 с.

Надійшла до редакції 17.02.2014.

Cheropkina R. I.

EFFECTIVENESS OF RAPE CELLULOSE USAGE

The purpose of the present study was to define the impact of hydrogen peroxide at bleaching ability of fibrous semi-products obtained from the rape straw by neutral-sulfite process and their practical application. Rape pulp bleaching was carried out in environmentally friendly way using hydrogen peroxide without any chlorine compounds. Before bleaching, the pulp was treated with chelates. The effect of hydrogen peroxide consumption rate and delignification degree of initial cellulose at brightness and quality indicators of bleached cellulose were studied. The effect of anthraquinone catalyst on bleachability of semi-products was shown. Chemical and mechanical fiber losses in the peroxide bleaching process of non-wood raw materials were analyzed. The reduction the residual lignin content in the bleached pulp was confirmed, that explained the process of partial delignification. The impact of large number of small fibers on the quality of bleaching process and pulp brightness was determined. The ability of bleached and non-bleached pulp to fibrillate in the grinding process and their papermaking abilities was shown.

The application of 100 % bleached rape pulp and its combination with bleached sulfite softwood pulp for producing of offset and writing paper was investigated. Original ash content positively effected paper sizing indicator. It was shown that increased share of rape cellulose in the paper improved the uniformity, density, opacity, that provides good printing properties of such paper. The influence of rapeseed pulp on strength of offset and writing paper was investigated. The optimal ratio of bleached rape and sulfite softwood pulp in the composite without the reduction of quality was obtained. Writing paper №2 or offset paper № 2 of B grade could be produced from 100 % rape cellulose, while at least 50 % bleached softwood pulp is required for manufacturing of A grade paper, which complies with the standard.

Keywords: *bleaching, chelation, hydrogen peroxide, rapeseed pulp, writing and offset paper.*

References

1. *Cheropkina R. I.* Neitralno-sulfitna delihnifikatsiia solomy ripaku [Neutral sulphite delignification of rape straw] / R. I. Cheropkina, O. V. Kushmitko, A. M. Cherniak // Visn. Nats. tekhn. un-tu Ukrainy «Kyiv. politekhn. in-t» ; ser. «Khim. inzheneriia, ekolohiia ta resursozberezhennia». – 2012. – # 1 (9). – S. 94–97.
2. *Prymakov S. P.* Vykorystannia neitralno-sulfitnoi tseliulozy dlia otrymannia ofsetnoho paperu [Using of neutral sulphite pulp to produce offset paper] / S. P. Prymakov, R. I. Cheropkina // Ekolohiia. Liudyna. Suspilstvo : VIII Mizhnar. nauk.-prakt. konf. studentiv, aspirantiv ta molodykh vchenykh: tezy dop. – K. : NTUU «KPI», 2005. – S. 154..
3. *Nepenin N. N.* Tehnologija celljulozy [Cellulose technology] : v 3 t. / N. N. Nepenin, Ju. N. Nepenin. – М.: Jekologija, 1994. – Т. 3. Ochistka, sushka i otbelka celljulozy. Prochie sposoby poluchenija celljulozy. – 592 s.
4. *Lend'el P.* Himija i tehnologija celljuloznogo proizvodstva [Chemistry and technology of pulp production] / P. Lend'el, Sh. Morvai ; per. s nem. – М. : Lesnaja prom-t', 1978. – 544 s.
5. *Diagnosticheskie priznaki nedrevesnyh rastitel'nyh i himicheskijh volokon* [Diagnostic features of non-herbal and chemical fibers] / V. E. Moskaljova, Z. E. Brjanceva, E. V. Goncharova i dr. ; pod red. N. P. Zotovoj-Spanovskoj. – М. : Lesn. prom-t', 1981. – 120 s.
6. *Fljate D. M.* Svojtva bumagi [Properties of paper] / D. M. Fljate. – М. : Lesn. prom-t', 1976. – 648 s.