

ТРЕМБУС І. В., к.т.н., доц.; СОКОЛОВСЬКА Н. В., асп.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## СОЛОМ'ЯНА ЦЕЛЮЛОЗА В КОМПОЗИЦІЇ ПАКУВАЛЬНОГО ПАПЕРУ

*Досліджено можливість одержання солом'яної целюлози пероксомурашиним способом делігніфікації. Встановлено вплив каталізатору – оксиду титану на фізико-механічні показники пероксомурашиної целюлози одержаної із стебел пшеничної соломи. Експериментально обґрунтовано композиційний склад пакувальних видів паперу з використанням пероксомурашиної солом'яної целюлози, показники якості яких задовольняють вимогам чинних стандартів. Показано, що застосування солом'яної целюлози дає можливість виключити зі складу масових видів пакувального паперу більш дорогу імпортовану целюлозу.*

**Ключові слова:** пшенична солома, пероксомурашине варіння, вихід, вміст залишкового лігніну, обгортковий папір, папір для пакування харчових продуктів.

© Трембус І. В., Соколовська Н. В., 2017.

**Постановка проблеми.** Останні досягнення науки, особливо хімії, значно розширили асортимент паперу і картону та галузі їх застосування. Картонно-паперова продукція на сьогодні все ширше застосовується в таких галузях, як електроенергетика, радіоелектроніка, машино- і приладобудування, обчислювальна техніка, космонавтика та ін. Важливе значення в економіці сучасного виробництва займає асортимент паперу і картону, який виготовляється для пакування різних продовольчих товарів. Тому розвиток світової целюлозно-паперової промисловості (ЦПП) відбувається досить швидкими темпами. Практично за кожні 15 років випуск її продукції подвоюється.

Аналіз асортименту продукції, що випускається картонно-паперовою галуззю України показує, що потреба українського ринку в газетному папері задовольняється за рахунок власного виробництва лише на 25 %, в офсетному папері – на 10 % [1]. В країні практично не випускається крейдований, мішковий і жиронепроникний папір, картон для пакування рідких харчових продуктів, папір для декоративного облицювання меблів, а також паперова продукція одноразового використання. Щоб задовільнити попит на мішковий і пакувальний папір, знадобляться нові виробничі потужності обсягом до 120 000 т паперової продукції на рік [1].

Одна з головних причин такого стану галузі полягає у відсутності власної сировинної бази. Існуючі запаси деревини в багатьох державах світу не можуть забезпечити зростаючі сировинні потреби галузі, а зростання об'ємів використання макулатури не завжди сприяє покращенню якості кінцевої картонно-паперової продукції. Всі вище перераховані аспекти обумовлюють необхідність пошуку нових джерел волокнистої сировини, в якості якої можуть розглядатися відходи сільського господарства.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В Україні широко культивуються різні зернові культури, стебла яких після збирання урожаю можуть успішно перероблятися на волокнисті напівфабрикати (ВНФ) для виробництва різних видів картонно-паперової продукції. Такою сировиною може бути пшенична солома. На думку фахівців асоціації «Укрпапір», вільний ресурс соломи, який можна використовувати в картонно-паперовій промисловості, оцінюється в 5 млн т при питомій витраті 2,5–2,7 т соломи на 1 т целюлози [1].

Перероблення недеревної рослинної сировини на волокнисті напівфабрикати для виробництва картонно-паперової продукції пов'язане з особливостями анатомічної будови і хімічного складу рослинної сировини, вимогами до якості одержаного напівфабрикату і основними техніко-економічними показниками відповідного способу делігніфікації.

Відомо, що високою делігніфікуючою активністю характеризуються органічні пероксокислоти (пероксооцтова та пероксомурашина), які генеруються в процесі варіння з пероксидом водню. Використання органічних пероксокислот за їх концентрації 4–10 % дозволяє проводити делігніфікацію за невисоких температур (до 100 °С) та скоротити витрати свіжої води [2, 3]. Пероксомурашина кислота має високу делігніфікуючу здатність і практично не призводить до деструкції високомолекулярної складової рослинної сировини [2]. Окисно-органосольвентний спосіб варіння з використанням пероксомурашиної кислоти характеризується високим значенням показника білості кінцевого продукту, що дозволяє використовувати його в композиції паперу та картону без застосування додаткової стадії вибілювання [2].

**Загальною науковою проблемою** є зниження негативного впливу підприємств на навколишнє середовище. Одним із шляхів вирішення екологічних проблем є розробка нових способів отримання целюлози. Як альтернатива традиційним способам варіння, які є джерелом значного забруднення повітряного і водного басейнів сполуками сірки і хлору [4], розглядаються каталізуючі окиснювальні методи делігніфікації рослинної сировини пероксидом водню в кислому середовищі [5, 6]. Окисно-органосольвентні способи більш екологічно безпечні, дозволяють отримувати волокнисті напівфабрикати з високим виходом за відносно низьких енерговитрат та відсутності сірковмісних викидів і шкідливих промислових стоків. Пероксид водню привертає увагу як один з найбільш прийнятних в екологічному відношенні реагентів для процесів делігніфікації. Слід зауважити, що технологія окисно-органосольвентних варінь передбачає

комплексне перероблення рослинної сировини, дає можливість утилізувати геміцелюлози рослинної сировини і виділяти реакційноздатний лігнін, який легко переробляється в цінні хімічні продукти.

**Невирішеною частиною наукової проблеми** є відсутність досліджень з одержання целюлози із пшеничної соломи пероксомурашиним способом делігніфікації.

**Метою цієї статті** є розробка екологічно безпечної технології одержання солом'яної целюлози в середовищі пероксомурашиної кислоти з можливістю її подальшого використання у виробництві пакувальних видів паперу.

#### **Виклад основного матеріалу**

*Експериментальна частина.* Для проведення досліджень з отримання пероксомурашиної солом'яної целюлози використано висушені на повітрі стебла пшеничної соломи, які заготовлено після закінчення вегетативного періоду в сільськогосподарських підприємствах Черкаської області. Стебла подрібнювали на січку довжиною 15...20 мм, яка зберігалася в ексікаторах для підтримання постійної вологості і хімічного складу. Хімічний склад стебел пшеничної соломи було виконано у відповідності зі стандартними методиками [7]. В результаті визначень одержано наступний хімічний склад стебел пшеничної соломи: вміст целюлози – 45,6 %; лігніну – 16,5 %; смоли, жири, воски (СЖВ) – 5,2 %; пентозани – 26,7 %; холоцелюлоза 71,8 %; розчинність у воді – 10,1 %; розчинність у NaOH – 37,2 %; зола – 6,6 % від маси абс. сух. сировини.

Хімічний склад стебел пшеничної соломи наближається до листяних порід деревини, за виключенням вмісту золи, смол, жирів та восків (СЖВ), для якої вони є вищими у декілька разів у порівнянні з деревиною. Вміст лігніну у пшеничній соломі менший і більший, ніж у деревині, вміст низькомолекулярних фракцій – геміцелюлоз (пентозанів і гексозанів). Останні мають підвищену гідрофільність і високу здатність до набрякання, пластифікують волокна, сприяють гідратації, полегшують їх фібриляцію, сприяють тим самим формуванню більш щільного паперового листа. Такий хімічний склад стебел пшеничної соломи дозволяє зробити висновок про те, що для пероксомурашиної делігніфікації досліджуваної рослинної сировини необхідно менші витрати варильних реагентів і менша тривалість температурної обробки у порівнянні з аналогічними варіннями деревини до досягнення однакового ступеня делігніфікації [2].

Для одержання целюлози проведено варіння стебел пшеничної соломи пероксомурашиним способом в термостійких мірних колбах ємністю 750 мл за гідромодуля 10 : 1. Щоб забезпечити процес варіння і виключити втрати компонентів варильного розчину, колби були з'єднані зі зворотніми холодильниками. В якості варильного розчину використовували 30 %-ий розчин пероксиду водню ( $H_2O_2$ ) та розчин 50 %-ої мурашиної кислоти ( $HCOOH$ ) за співвідношення  $HCOOH : H_2O_2 = 50 : 50$  об'ємних %, за температури  $90 \pm 2$  °С, тривалості від 30 до 120 хв. В якості каталізатора використовували оксид титану ( $TiO_2$ ) у кількості 2 % від маси абс. сух. сировини. Після закінчення варіння целюлозу промивали проточною водою з метою видалення залишкового варильного розчину до нейтрального середовища, сушили до повітряно-сухого стану, визначали її вихід щодо абс. сух. сировини і вміст залишкового лігніну відповідно до стандартних методик [7]. Для визначення фізико-механічних показників одержану солом'яну целюлозу попередньо розмелювали в центробіжно-розмелювальному апараті до досягнення ступеня млива  $60 \pm 2$  °ШР і виготовляли на листовідливному апараті ЛА-1 відливки масою  $1 м^2 75 \pm 1$  г. Фізико-механічні показники целюлози визначали за стандартними методиками [7].

Для отримання лабораторних зразків обгорткового паперу використовували пероксомурашину солом'яну целюлозу і невибілену сульфїтну хвойну целюлозу [8] за різного композиційного складу. Ступінь млива целюлоз, які використовували становив  $40 \pm 2$  °ШР. При виготовленні лабораторних зразків обгорткового паперу застосовували внутрішньомасне проклеювання з витратою білого каніфольного клею 2,5 %, каолінової суспензії 4,5 % та глинозему 2 % від маси абс. сух. целюлози. Фізико-механічні показники зразків обгорткового паперу масою  $80 г/м^2$  визначали у відповідності до прийнятих методик і порівнювали зі стандартами [9].

Для отримання лабораторних відливок паперу для пакування харчових продуктів на автоматах використовували пероксомурашину солом'яну целюлозу і вибілену сульфатну хвойну целюлозу [10] за різного композиційного складу. Ступінь млива целюлоз, які використовували становив  $40 \pm 2$  °ШР. У волокнисту масу вводили 1,5 % білого каніфольного клею, 4,5 % каоліну та 2 % глинозему від маси абс. сух. волокна. Фізико-механічні показники зразків паперу визначали у відповідності до прийнятих методик і порівнювали зі стандартами [11]. Слід зауважити, що для пакувальних видів паперу послідовність додавання реагентів залежить від якості паперу яку потрібно досягнути. Тому спочатку у композицію дозують клей потім каолін, а коли вводиться глинозем відбувається перезарядження часток та миттєве схоплення волокном каолінових та клейових часток, що є важливим для даного виду паперу.

*Результати та обговорення.* З метою одержання солом'яної целюлози проведено серію пероксомурашиних варінь за технологічним режимом описаним вище. Одержана целюлоза мала вихід від 47,8 до 55,4 % та вміст залишкового лігніну від 0,64 до 1,97 % від маси абс. сух. сировини.

Для інтенсифікації процесу пероксомурашиної делігніфікації пшеничної соломи та збільшення її механічної міцності було проведено варіння січки соломи за співвідношення  $HCOOH : H_2O_2 = 50 : 50$  об'ємних %, температури 90 °С, тривалості 120 хв з використанням каталізатору оксиду титану ( $TiO_2$ ) за його витрат 2 % від маси абс. сух. сировини. Вибір даного каталізатору зумовлений тим, що його дія в кислому середовищі є найбільш ефективною. Вплив застосування каталізатору на показники міцності одержаної солом'яної целюлози наведено в табл. 1.

**Таблиця 1 – Фізико-механічні характеристики пероксомурашиної солом'яної целюлози**

Тривалість варіння, хв	Розривна довжина, м		Опір роздиранню, мН		Міцність на злам під час багаторазових перегинів, к.п.п.	
	-	TiO <sub>2</sub>	-	TiO <sub>2</sub>	-	TiO <sub>2</sub>
30	3850	4250	284	302	300	400
60	4200	5100	312	349	550	650
90	4800	5900	348	374	700	800
120	5450	6600	372	410	760	870
ГОСТ 6501-82 [8]	6500		-		800	

З даних табл. 1 видно, що фізико-механічні характеристики одержаної солом'яної целюлози із зростанням тривалості варіння збільшуються, що пояснюється кращими паперотворними властивостями волокнистих напівфабрикатів за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків між полісахаридами і високим вмістом в них геміцелюлоз, які сприяють покращенню механічної міцності. Слід зазначити, що додавання каталізатору до варильного розчину покращує фізико-механічні показники одержаної солом'яної целюлози: розривну довжину від 10 до 21 %, опір роздиранню від 5 до 11 % і міцність на злам під час багаторазових перегинів від 12 до 33 %. Фізико-механічні характеристики одержаної пероксомурашиної целюлози із стебел пшеничної соломи не поступаються сульфатній целюлозі із деревини марки Ж-1 [8], що свідчить про перспективність їх використання у целюлозно-паперовій промисловості для виробництва паперу та картону.

Для виготовлення обгорткового паперу використовували пероксомурашину солом'яну целюлозу, яка мала наступні показники якості: вихід 47,8 % від маси абс. сух. сировини, вміст залишкового лігніну 0,64 %, розривна довжина 6600 м, опір роздиранню 410 мН, міцність на злам під час багаторазових перегинів 870 к.п.п. Фізико – механічні показники отриманих лабораторних зразків пакувального паперу наведено в табл. 2.

Із наведених у табл. 2 даних видно, що обгортковий папір, отриманий зі 100 %-вої пероксомурашиної солом'яної целюлози без використання сульфатної хвойної целюлози, за своїми показниками якості відповідає вимогам ГОСТ 8273-75 для обгорткового паперу марки В. Слід зауважити, що одержані дані в значній мірі перевищують показники ГОСТу, а тому при виготовленні даного виду паперу можна використовувати нижчі витрати каніфольного клею, так як ступінь проклеювання перевищує вимоги стандарту у 1,5 рази, що знизить собівартість готової продукції.

Для вивчення впливу вмісту пероксомурашиної солом'яної целюлози на фізико-механічні показники паперу для пакування харчових продуктів на автоматах було виготовлено лабораторні зразки пакувального паперу масою 64±2 г/м<sup>2</sup> різного композиційного складу із органосольвентної солом'яної целюлози та вибіленої сульфатної хвойної целюлози. Варто зазначити, що одержана солом'яна целюлоза має високий показник білості 80 %, це дає змогу використовувати її в композиції вибілених видів паперу без додаткового вибілювання, що в значній мірі знизить собівартість готової продукції.

**Таблиця 2 – Вплив вмісту пероксомурашиної солом'яної целюлози на фізико-механічні показники обгорткового паперу**

Показники міцності обгорткового паперу	Композиція Су'/МОКСЦ'', %					ГОСТ 8273-75 марка В
	100	75:25	50:50	25:75	100	
Маса 1 м <sup>2</sup> , г	81	80	81	82	80	<b>80±2</b>
Розривна довжина, м	6000	6200	6400	6600	6700	<b>не менше 3000</b>
Опір продавлюванню, кПа	120	150	170	160	170	-
Ступінь проклеювання, мм	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	<b>не менше 1,0</b>

*Су' – невибілена сульфатна хвойна целюлоза; МОКСЦ'' – пероксомурашина солом'яна целюлоза.*

Основні характеристики міцності лабораторних зразків обгорткового паперу наведено в табл. 3.

**Таблиця 3. – Вплив вмісту пероксомурашиної солом'яної целюлози на фізико-механічні показники паперу для пакування харчових продуктів на автоматах**

Показники міцності обгорткового паперу	Композиція Са'/МОКСЦ'', %					ГОСТ 7247 -90 марка Е-1
	100	75:25	50:50	25:75	100	
Маса 1 м <sup>2</sup> , г	65	64	64	66	64	<b>64±2</b>
Руйнівне зусилля в поперечному напрямку, Н	45	43	42	40	38	<b>не менше 43</b>

Білість, %	86,3	83,7	82,1	80,3	79,6	<b>не менше 79,0</b>
Поверхнева вбирність води за одностороннього змочування Кобб <sub>60</sub> , г/м <sup>2</sup>	15	15	15	15	15	<b>не більше 20</b>

*Са'* – вибілена сульфатна хвойна целюлоза; *МОКСЦ''* – перексомурашина солом'яна целюлоза.

Дані табл. 3 свідчать про те, що фізико-механічні показники зразків пакувального паперу отриманого з використанням в його композиції перексомурашиної солом'яної целюлози у кількості 25 % та 75 % вибіленої сульфатної целюлози відповідає вимогам стандарту для паперу для пакування харчових продуктів на автоматах марки Е-1.

**Висновки.** Показано, що стебла пшеничної соломи можна переробляти перексомурашиним способом делігніфікації на целюлозу, яка за фізико-механічними показниками наближаються до показників деревної технічної целюлози. Експериментально встановлено, що одержана перексомурашина солом'яна целюлоза може бути використана у кількості 100 % для виготовлення обгорткового паперу марки В та у кількості 25 % в композиції з вибіленою сульфатною хвойною целюлозою для виготовлення паперу для пакування харчових продуктів на автоматах марки Е-1.

**Перспективи подальших досліджень** полягають в розробці технологій одержання перексомурашиної солом'яної целюлози придатної для виготовлення фільтрувального паперу.

#### **Список використаної літератури**

1. Асоціація українських підприємств целюлозно-паперової галузі [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.papirandlife.ukr.com>.
2. *Poppius – Levlin K.* MİLOX pulping with acetic acid/ peroxyacetic acid / K. Poppius – Levlin, R. Mustonen, T. Huovila, J. Sundquist // *Paperi ja Puu.* – 1991. – № 2. – P. 154 – 158.
3. *Kham L.* Delignification of wheat straw using a mixture of caroxylic acid and peroxyacids / L. Kham, Y. L. Bigot, M. Delmas, G. Avignon // *Industrial crops and products.* – 2005 – № 5. – P. 9–15.
4. *Примаков С. П.* Виробництво сульфитної та органосольвентної целюлози: навч. посіб. [для студ. вищ. навч. закл.] / С. П. Примаков, В. А. Барбаш, Р. І. Черьопкіна. – К. : ЕКМО, 2009. – 212 с.
5. *Barbash V.* Peracetic acid pulp from annual plants / V. Barbash, V. Poyda, I. Deykun // *Cellulose chemistry and technology.* – 2011. – № 45. – P. 613–618.
6. *Barbash V. A.* Pulp obtaining from corn stalks / V.A. Barbash, I.V. Trembus, J.M. Nagorna // *Chemistry & chemical technology.* – 2012. – № 1 – P. 83–87.
7. *Оболенская А. В.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебн. пособ. / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович – М., 1991 – 320 с.
8. ГОСТ 6501-82 Целлюлоза сульфитная небеленая их хвойной древесины. Технические условия. – М. : Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам. – 1982. – 8 с.
9. ГОСТ 8273-75 Бумага оберточная. Технические условия. М.: Издательство стандартов. – 1998. – 8 с.
10. ГОСТ 9571-89 Целлюлоза сульфатная беленая их хвойной древесины. Технические условия. – М. : Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам. – 1991. – 6 с.
11. ГОСТ 7247-90 Бумага для упаковывания пищевых продуктов на автоматах. Технические условия. – М. : Издательство стандартов. – 1990. – 14 с.

Надійшла до редакції 25.09.2016