

**Трембус І.В.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

**Гондовська А.С.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

**Черьопкіна Р.І.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## БЕЗХЛОРИМІСТКЕ ВИБІЛЮВАННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ ОРГАНСОЛЬВЕНТНОЇ СОЛОМ'ЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ

*Показано можливість одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів органосольвентним способом делігніфікації стебел пшеничної на основі суміші мурашиної та оцтової кислот. Запропонована технологія дозволяє отримати целюлозу з високими показниками якості: виходом 51,7 %, вмістом залишкового лігніну 5,2 %, розривною довжиною 3600 м, опором роздиранню 260 мН та опором продавлюванню 261 кПа. Проведено вибілювання FORMACELL солом'яної целюлози без використання хлору та хлормістких реагентів. Вивчено вплив витрат пероксиду водню на показники якості солом'яних волокнистих напівфабрикатів. Експериментально доведено, що для отримання високого ефекту білості органосольвентної целюлози необхідно проводити дві стадії пероксидного вибілювання. Показано, що вибілювання за схемою Q-П<sub>1</sub>-П<sub>2</sub>-К дозволило отримати целюлозу білістю 78 %. Наведено лігнін-вуглеводневу діаграму для порівняння ефективності різних процесів делігніфікації січки пшеничної соломи. Встановлено, що вибілена солом'яна целюлоза має високі паперотворні властивості. Експериментально встановлено, що за використання 75 % вибіленої FORMACELL солом'яної целюлози у композиції з вибіленою сульфатною хвойною целюлозою виготовлено писальний папір марки А № 1. Папір для гофрування марки Б-0 може бути одержаний за використання 25 % солом'яної органосольвентної целюлози у композиції з вторинним волокном. Використання волокнистих напівфабрикатів із січки пшеничної соломи у виробництві паперової продукції призводить до підвищення економічності виробництва внаслідок меншої їх собівартості та зниження енерговитрат на їх розмелювання на 25–30 %. Встановлено, що досліджена технологія отримання вибіленої солом'яної целюлози характеризується високою вибірковістю і рекомендується для промислового впровадження на целюлозних підприємствах.*

**Ключові слова:** пшенична солома, целюлоза, вибілювання, пероксид водню, лігнін-вуглеводна діаграма, писальний папір, папір для гофрування.

**Постановка проблеми.** Вибілювання целюлози є важливим технологічним процесом, що дозволяє отримувати продукцію з необхідними показниками якості. Все більше жорсткі стандарти охорони навколишнього середовища вимагають розробки та впровадження сучасних технологій вибілювання рослинних волокон. Тому однією з проблем сучасної целюлозно-паперової промисловості (ЦПП) є розробка екологічно чистих технологій вибілювання волокнистих напівфабрикатів (ВНФ).

Використання молекулярного хлору і його сполук супроводжується утворенням високотоксичних хлорорганічних сполук: хлорфенолів,

діоксинів, фуранів [1]. В сучасних схемах вибілювання все більше застосовують кисень, пероксид водню, озон [2–3]. Перспективним напрямком є використання пероксокислот (надкислот) і ферментів (ензимів). Гіпохлорити як і молекулярний хлор мають тенденцію до виключення з процесу вибілювання целюлози [4].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Застосування недревної рослинної сировини (НДРС) і відходів сільського господарства для отримання волокнистих напівфабрикатів пов'язане з розробленням сучасних технологій делігніфікації, які дозволяють поєднати переваги традиційних способів варіння з сучасними

вимогами зменшення викидів шкідливих речовин у навколишнє середовище [5]. Вченими досліджено ряд органосольвентних варіантів НДРС, зокрема стебел пшеничної соломи, такими способами як ASAM, ASAE, MILOX та інші [6]. Головною перевагою практичному їх застосуванню є використання спиртів та надцтової кислоти, які мають високу вартість [7]. Перспективними, на сьогодні, є технології органосольвентних варіантів рослинної сировини розчинами мурашиної та оцтової кислоти, так званий FORMACELL спосіб варіння.

Целюлоза, одержана із сільськогосподарських рослин та інших представників недеревної рослинної сировини (насамперед, пшеничної соломи), має ряд особливостей, які потрібно врахувати в процесі її вибілювання. Для вибілювання недеревних целюлоз зі ступенем делігніфікації 12–18 од. Каппа використовують гіпохлоритне вибілювання з витратою хлору 4 – 5% від маси абсолютно сухої целюлози (абс. сух. целюлози), що дозволяє одержати вибілену целюлозу з показником білості до 75% [8]. Але слід зазначити, що за такого вибілювання відбувається значне зниження в'язкості і показників механічної міцності недеревної целюлози (на 30–40%), а також застосування відповідного процесу призводить до великих хімічних та механічних втрат волокна (8–10%) [9].

Вибілювання органосольвентної солом'яної целюлози з вмістом залишкового лігніну 2,5–5,0% від маси абс. сух. сировини та їх білістю 37–42% пропонується проводити з використанням безхлорвмістких реагентів, наприклад, перексиду водню [10].

**Формулювання цілей статті.** Метою дослідження є визначення оптимальних умов пероксидного вибілювання солом'яної органосольвентної целюлози та використання її у композиції масових видів паперу.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** В роботі використано стебла пшеничної соломи (*лат. Triticum aestivum L.*). Стебла попередньо сортувалися і подрібнювалися до розмірів 15–20 мм і зберігалися в ексикаторі для підтримання постійної вологи та хімічного складу. Хімічний склад рослинної сировини визначено у відповідності до існуючих стандартів TAPPI для різних компонентів, а саме: T-222 – для лігніну, T-257 для речовин, що екстрагуються гарячою водою, T-212 для речовин, що екстрагуються 1% NaOH, T-204 – для речовин, що екстрагуються спирто-бензоліним розчином, T-211 – для визначення зольності (рис. 1).

За хімічним складом стебла пшеничної соломи наближаються до деревини листяних порід. При цьому за приблизно однакового вмісту вуглеводнів в пшеничній соломі міститься значно менше лігніну, але значно більше мінеральних речовин, ніж у деревині. Стебла пшеничної соломи містять менш однорідні волокна у порівнянні з деревиною. Варто зазначити, що стебла відходів сільського господарства (злакових культур) захищені епідермісом, який складається з мертвих плоских лускатих клітин із зубчатыми краями. Також, до складу цих рослин входять луб'яні волокна до 50%, середня довжина яких становить 1,0–1,5 мм, це найбільш цінні волокна для целюлозно-папрової промисловості. Однак в однорічних рослинах міститься до 50% менш

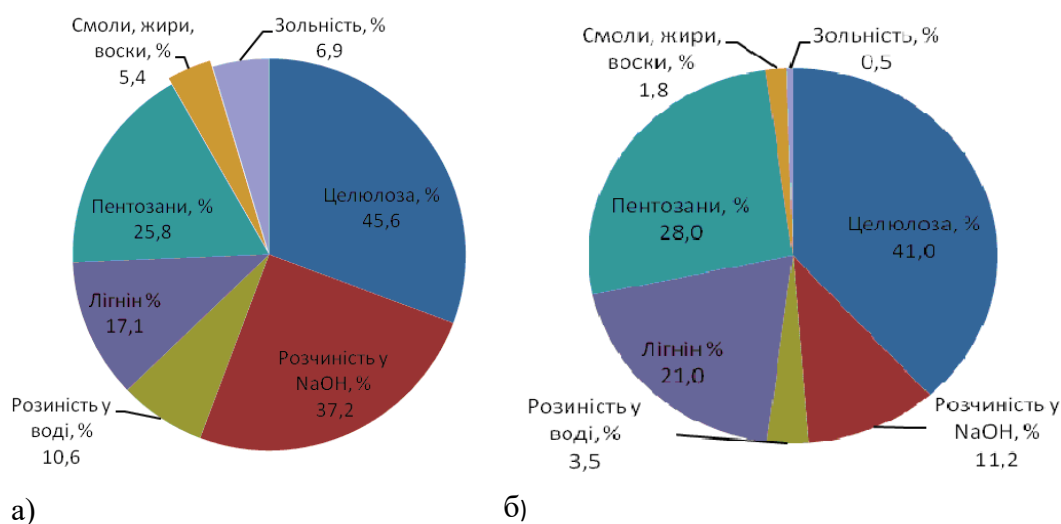


Рис. 1. Хімічний склад стебел пшеничної соломи (а) та берези (б)

цінних з погляду паперового виробництва коротких клітин покривного шару, паренхімних, судинних клітин, що вимагає особливого підходу до вибору технології одержання з них волокнистих напівфабрикатів.

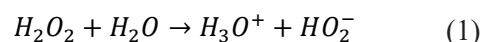
Процес делігніфікації січки пшеничної соломи проводили способом FORMACELL. Варильний розчин складався з суміші органічних кислот (CHCOOH/CH<sub>3</sub>COOH) за їх співвідношення 70:30 об'ємних %. Гідромодуль варіння (ГМ) становив 10:1, температура 90±2°C, тривалість 210 хв, в якості каталізатора процесу використовували Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O в кількості 4% від маси абс. сух. сировини.

В роботі вивчено вплив витрат вибілювального реагенту – пероксиду водню на показник білості солом'яної FORMACEL целюлози. Вибілювання H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> проводили за його витрат від 1 до 9%. Вибілювання органосольвентних волокнистих напівфабрикатів із стебел пшеничної соломи проводили за наступною схемою: хелатуюча обробка (Q) – вибілювання пероксидом водню у дві стадії (П<sub>1</sub> і П<sub>2</sub>) – кислотування (К). Першу стадію вибілювання – хелатуючу обробку целюлози проводили розчином трилону Б з його витратою 0,2 % від маси абс. сух. целюлози, тривалістю 60 хв. за температури 50 °С. Витрата H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> становила 7 % від маси абс. сух. целюлози (відповідно 4 і 3 % на першій і другій стадіях), температура вибілювання становила 90 °С, тривалість 60–80 хв., рН = 9 – 10 з додаванням в масу для створення необхідного значення рН розчинів MgSO<sub>4</sub>, NaOH та Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> безпосередньо перед вибілюванням. Кислотування проводили сірчистою кислотою за витрати SO<sub>2</sub> – 0,5 % від маси абс. сух. целюлози, тривалістю 60 хв. за кімнатної температури. Кожна стадія вибілювання целюлози закінчувалася її промиванням дистильованою водою до нейтральної реакції.

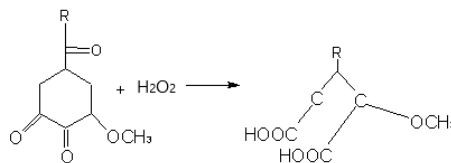
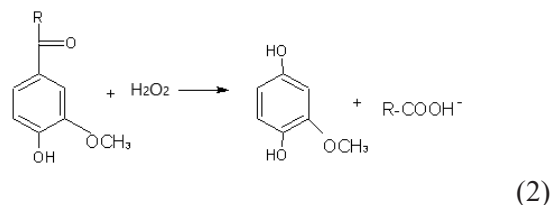
Розмелювання ВНФ і виготовлення лабораторних зразків писального паперу та паперу для гофрування, проводили у відповідності до методик TAPPI [11].

Для проведення дослідження використовували солом'яну целюлозу, одержану FORMACEL способом делігніфікації з білістю 36% та наступними показниками якості: вихід 51,7%, вміст залишкового лігніну 5,2%, розривна довжина 3600 м, опір роздиранню 260 мН, опір продавлюванню 261 кПа.

У водневому розчині пероксид водню гідролізується з утворенням іонів гідроксонію і пероксид іонів:



Саме пероксид іон (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) діє як нуклеофільний вибілювальний реагент, який руйнує хроморфні групи лігніну та інші компоненти технічної целюлози. Для отримання високого ефекту вибілювання необхідно збільшувати концентрацію HO<sub>2</sub><sup>-</sup>:



Тому на першому етапі дослідження вивчали вплив витрат пероксиду водню на показники білості солом'яної органосольвентної целюлози (рис. 2).

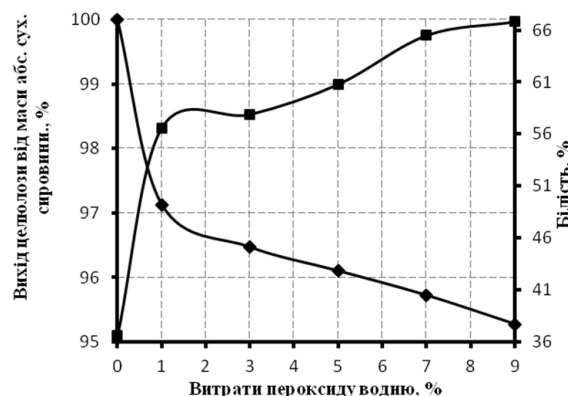


Рис. 2. Залежність показників якості целюлози від витрат пероксиду водню: **◆** – вихід целюлози; **■** – білість

Отримані результати (рис. 2) свідчать, що зі збільшенням витрат пероксиду водню білість закономірно зростає, за рахунок модифікації хроморфних груп лігніну під дією HO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Найбільш ефективно зростання білості спостерігається за витрат H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 7% від маси абс. сух. целюлози.

Слід відмітити, що вихід вибіленої солом'яної целюлози по відношенню до невибіленої практично не змінюється, за виключенням втрат, за рахунок часткового вимивання волокна при промиванні целюлози на сітці. Не високі втрати целюлози пояснюються мінімальною деструк-

цією вуглеводневих компонентів рослинної сировини за пероксидного вибілювання (рис. 2). Основні реакції при використанні  $H_2O_2$  спрямовані на окислення використання хромофорних груп лігніну і екстрактивних речовин, за рахунок чого білість целюлози зростає без значного зниження її виходу, тому що кінцеві продукти цих реакцій не переходять у розчинний стан [12, 13].

Для вибілювання FORMACELL солом'яної целюлози використовували схему Q-П<sub>1</sub>-П<sub>2</sub>-К з витратами  $H_2O_2$  на першій стадії 4%, на другій – 3% від маси абс. сух. целюлози. Вибір даної схеми обумовлений тим, що пероксид водню забруднений солями металів (заліза, міді, срібла, хрому, вольфрамату, ванадію, молібдену, а також металів платинової групи), тому може відбутися швидке гомогенне розщеплення реагенту на воду і кисень. Процес розщеплення відбувається за ланцюговою реакцією, в якій іони металу послідовно окислюються і відновлюються. Для мінімізації процесу розщеплення проводять обробку невибіленої целюлози комплексонами, наприклад трилоном Б. Позитивний вплив обробки трилоном Б пояснюється утворенням комплексів з катіонами перехідних металів, які запобігають розкладанню пероксиду водню і більш ефективній деструкції залишкового лігніну. В результаті, застосування даної схеми вибілювання Q-П<sub>1</sub>-П<sub>2</sub>-К вдалося досягти білості отриманої FORMACELL солом'яної целюлози на рівні 78%.

Для порівняння ефективності різних процесів делігніфікації січки пшеничної соломи на рис. 3 наведено діаграму, яка характеризує залежність виходу одержаного волокнистого напівфабрикату від вмісту в ньому залишкового лігніну. Похила лінія «ідеальної делігніфікації» характеризує максимальний вміст полісахаридів рослинної сировини для певного вмісту залишкового лігніну у волокнистому напівфабрикаті. Тому, чим ближче лінія конкретного процесу делігніфікації для певного залишкового лігніну, тим більший вихід ВНФ за рахунок збереження, перш за все, полісахаридів (целюлози і геміцелюлози) [14].

Із графіка можна зробити висновок про те, що за наближенням до лінії «ідеальної лінії делігніфікації», тобто за збільшенням ефективності одержання із стебел пшеничної соломи ВНФ різними способами делігніфікації, їх можна розташувати у порядку зростання в наступній послідовності: оцтове варіння-естерне варіння-Na-FORMACELL-нейтрально-сульфітна-FORMACELL +  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ .

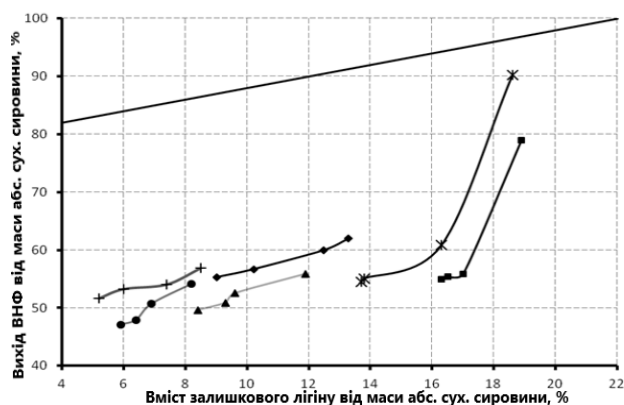


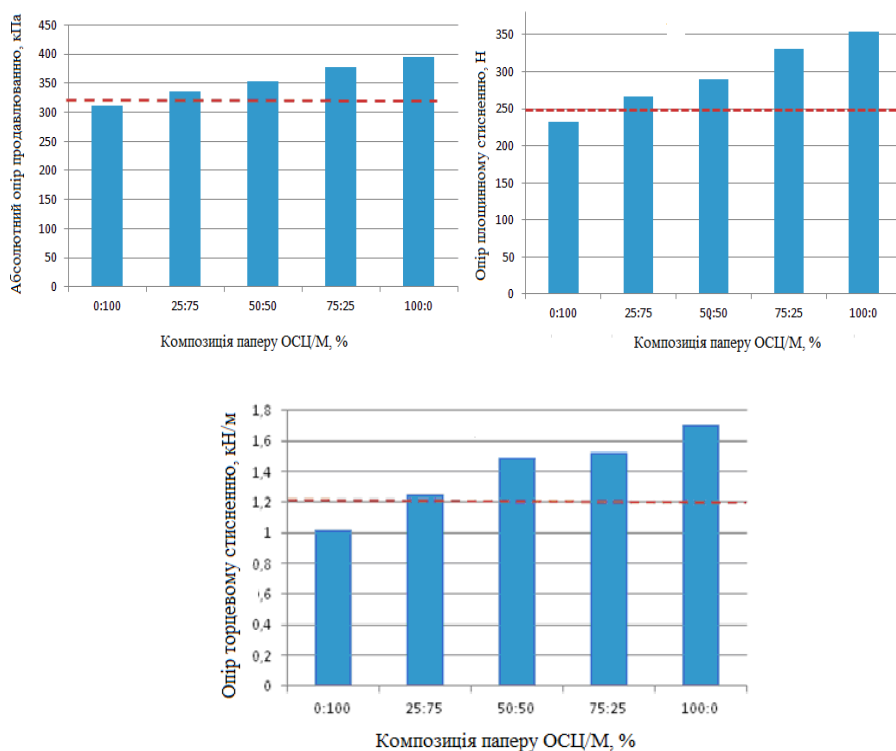
Рис. 3. Залежність виходу ВНФ із стебел пшеничної соломи, одержаних різними способами делігніфікації від вмісту залишкового лігніну:  
 -▲- Na [15];  
 -■- оцтове варіння [15]; -\* - естерне варіння [15];  
 -◆- Formacell; -●- нейтрально-сульфітна [15]; -+ - Formacell +  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$

Волокнисті напівфабрикати із відходів недеревної рослинної сировини знаходять широке застосування в композиції різних видів картонно-паперової продукції [15–16]. В роботі проведено дослідження використання органосольвентних солом'яних ВНФ в композиції найбільш масових видів картонно-паперової продукції, а саме писального пареру та паперу для гофрування.

Лабораторні зразки паперу для гофрування виготовлялися різного композиційного складу (невибілена органосольвентна солом'яна целюлоза та макулатура марки МС-5Б), масою  $112 \text{ г/м}^2$ , ступінь млива ВНФ становив  $40 \pm 2^\circ \text{ШР}$ . Для досягнення необхідних показників якості у волокнисту масу вводили 1,5% білого каніфольного клею та 2% сірчанокислого алюмінію від маси абс. сух. целюлози. Результати досліджень наведено на рис. 4.

Отриманні результати свідчать проте, що папір для гофрування з волокнистою композицією, яка складається з 25% солом'яної невибіленої целюлози та 75% макулатури, за своїми показниками якості відповідає вимогам ДСТУ 7798:2015 паперу для гофрування марки Б-0. Використання солом'яних волокнистих напівфабрикатів у композиції з макулатурою дозволяє покращити механічні показники паперу для гофрування та здешевити кінцевий продукт у порівнянні з використанням деревної целюлози.

Зразки писального паперу масою  $70 \text{ г/м}^2$  виготовлялися з використанням вибіленої солом'яної целюлози та сульфатної хвойної вибіленої целюлози різного композиційного складу. Ступінь



ОСЦ- органосольвентна солом'яна целюлоза;  
М – макулатура марки МС-5Б.

Рис. 4. Фізико-механічні показники паперу для гофрування різного композиційного складу

Таблиця 1

Вплив вмісту вибіленої органосольвентної солом'яної целюлози в композиції волокнистої маси на фізико-механічні показники писального паперу

Композиція паперу (ОСЦ/Са), %	Маса 1 м <sup>2</sup> , г	Розривна довжина, м	Ступінь проклеювання, мм	Білість, %
0:100	71	4160	1,5	78
25:75	72	3760	1,5	73,5
50:50	70	4040	1,5	75,3
75:25	72	3820	1,5	78,1
100:0	71	3930	1,5	78,4
Вимоги ГОСТ 18510-87	70 ± 3	не менше 2700	1,2 – 1,6	77 – 80

ОСЦ – органосольвентна солом'яна целюлоза;  
Са – сульфатна вибілена хвойна целюлоза.

млива ВНФ становить 35±2 °ШР, у волокнисту масу додавали 2,0% каолінової суспензії, 3% білого каніфольного клею та 4,5% сірчаноокислого алюмінію від маси абс. сух. волокна. Показники якості паперу наведено в табл. 1.

Використання 75 % вибіленої FORMACELL солом'яної целюлози у складі паперу відповідає нормативним показникам якості для писального паперу марки А №1. Запропонована технологія

одержання писального паперу суттєво зменшує собівартість готової продукції.

**Висновки.** В результаті проведених експериментальних досліджень запропоновано безхлормістку технологію вибілювання органосольвентної солом'яної целюлози. Запропоновано лігнін-вуглеводну діаграму. Показано, що зі збільшенням ефективності видалення лігніну із стебел пшеничної соломи способи варіння, які

розглядалися в роботі розташовуються у наступний ряд: оцтове варіння-естерне варіння-Na-FORMACELL-нейтрально-сульфітна-FORMACELL + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Встановлено паперотворні властивості органосольвентної

солом'яної целюлози та експериментально обґрунтовано композиційний склад паперу для гофрування та писального паперу з використанням солом'яної целюлози, показники якості яких задовольняють вимогам чинних стандартів.

#### Список літератури:

1. Barbash V., Trembus I., Nagorna J. Pulp obtaining from corn stalks. *Chemistry and Chemical Technology*. 2012. Vol. 6, No. 1. P. 83–87.
2. Oral J., Sikula J., Puchyr R., Hajny Z., Stehlik P., Bebar L. Processing of waste from pulp and paper plant. *Journal of Cleaner Production*. 2005. Vol. 13, No. 5. P. 509–515.
3. Rumpf J., Do X., Burger R., Monakhova Y., Schulze M. Extraction of high-purity lignins via catalyst-free organosolv pulping from low-input crops. *Biomacromolecules*. 2020. Vol. 11, No. 5. P. 1929–1942.
4. Simenez L., Rodringez A., Resez I., Calero A. M., Ferrer J. I. Ethylene glycol/soda organosolv pulping of olive tree rimmings. *Wood and Fiber Science*. 2004. Vol. 36, No. 3. P. 423–431.
5. Barbash V., Trembus I., Shevchenko V. Ammonia-sulfite-ethanol pulp from wheat straw. *Cellulose Chemistry Technology*. 2014. Vol. 48, No.3. P. 345–353.
6. Barbash V., Trembus I., Sokolovska N. Performic pulp from wheat straw. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2018. Vol. 52, No.7–8. P. 673–680.
7. Saberikhah E., Rovshandeh J. M., Rezayati-Charani P. Organosolv pulping of wheat straw by glycerol. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2011. Vol. 45, No. 1–2. P. 67–75.
8. Liao J.J., Latif N. H. A., Trache D., Brosse N., Hussin M. H. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. Vol. 162. P. 985–1024.
9. Massicotte M., Emily D. Cranston. Comparison of Techniques for Drying Cellulose Nanocrystal Pickering Emulsions into Oil Powders. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2022. Vol. 10, No. 45. P. 14914–14925.
10. David K. Okot, Paul E. Bilsborrow, Anh N. Phan. Thermo-chemical behavior of maize cob and bean straw briquettes. *Energy Conversion and Management: X*. 2022. Vol. 16. P. 8.
11. TAPPI test methods. *Tappi Press*. Atlanta, Georgia. 2004.
12. Li Z., Court G. D., Belliveau R., Crowell M., Murphy R., Gibon A., Wajer M., Branch B., Ni Y. Using magnesium hydroxide Mg(OH)<sub>2</sub> as the alkali source in peroxide bleaching at Iriving Paper. *Pulp and Paper Canada*. 2005. Vol. 106, No 6. P. 24–28.
13. Барбаш В. А., Нагорна Ю. М. Вплив попередньої обробки волокон льону на показники целюлози. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2014. № 4(6). с. 4–8.
14. Trembus I., Trophimchuk J., Deykun I., Cheropkina R.. The catalytic delignification of sunflower stalks with hydrogen peroxide in the environment of acetic acid. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2021. Vol. 56, No. 2. P. 296–301.
15. Trembus I., Halysh V. Wheat straw solvolysis delignification. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54, No. 5. P. 986–992.
16. Li M., Wang L. J., Li D., Cheng Y. L., Adhikari B. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 102. P. 136–143.

#### **Trembus I.V., Hondovska A.S., Cheropkina R.I. CHLORINE-FREE BLEACHING AND USE OF ORGANOSOLVENT STRAW CELLULOSE**

The possibility of obtaining straw fibrous semi-finished products by the organosolvent method of delignification of wheat stalks based on a mixture of formic and acetic acids is shown. The proposed technology makes it possible to obtain pulp with high quality indicators: a yield of 51.7%, a residual lignin content of 5.2%, a breaking length of 3600 m, a tear resistance of 260 mN and a compressive strength of 261 kPa. Bleaching of FORMACELL straw cellulose was carried out without the use of chlorine and chlorine-containing reagents. The effect of hydrogen peroxide consumption on the quality indicators of straw fibrous semi-finished products was studied. It has been experimentally proven that in order to obtain a high whiteness effect of organosolvent cellulose, it is necessary to carry out two stages of peroxide bleaching. It was shown that bleaching according to the Q-P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>-K scheme made it possible to obtain cellulose with a brightness of 78%. A lignin-hydrocarbon diagram is presented to compare the effectiveness of various processes of wheat straw chaff delignification. It was established that bleached straw cellulose has high paper-making properties. The experimentally established that by using 75% of bleached FORMACELL straw cellulose in a composition with bleached sulfate coniferous cellulose, of brand A №1 writing paper was produced. The corrugated cardboard

*paper B-0 can be obtained using 25% organosolvent cellulose in a composition with secondary fiber. The use of fibrous semi-finished products from wheat straw in the production of paper products leads to an increase in the efficiency of production due to their lower cost and a reduction in energy consumption for grinding them by 25-30%. The established that the researched technology for obtaining bleached straw cellulose is characterized by high selectivity and is recommended for industrial implementation at pulp enterprises.*

**Key words:** *wheat straw, cellulose, bleaching, hydrogen peroxide, lignin-carbohydrate diagram, writing paper, corrugated cardboard paper.*