

УДК 676.166

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ

© *Н.В. Каретникова, Л.В. Чендылова, Р.З. Пен**

*Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнёва, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия),
e-mail: robertpen@yandex.ru*

Изучена делигнификация льняной костры (отходов производства пакли и утеплителя). Химический состав сырья (массовые доли, проценты от абсолютно сухого материала): целлюлоза – 30,7; лигнин – 33,1; пентозаны – 28,0; вещества, экстрагируемые дихлорметаном, – 4,3; экстрагируемые горячей водой – 5,4; зола – 1,7. Костру льна делигнифицировали в лабораторных условиях перуксусной кислотой, пероксидом водорода и сульфатным варочным раствором. Условия перуксусной варки: начальная массовая доля «ледяной» уксусной кислоты в варочном растворе – 0,65, пергидроля – 0,35; концентрация катализатора (вольфрамата натрия) – 0,03 г-моль/дм³; жидкостный модуль – 6; температура – 92°C. Выход технической целлюлозы – 46,1%, непровар отсутствовал. Условия пероксидной варки: начальная концентрация пероксида водорода – 17%; жидкостный модуль – 6; концентрация комплексного катализатора – 0,1 г-моль/дм³ (мольные доли Na₂WO₄, Na₂MoO₄ и H₂SO₄ в составе катализатора, соответственно, – 0,3 : 0,3 : 0,4); температура – 98°C. Выход целлюлозы – 45,8%, непровар отсутствовал. Условия сульфатной варки: начальная концентрация активной щелочи – 55 г/дм³ (в единицах Na₂O); степень сульфидности – 18%; жидкостный модуль – 4; температура – 170 °C. Выход целлюлозы – 32,3%, непровар отсутствовал. Образцы технической целлюлозы, полученные окислительными методами, превосходят сульфатную целлюлозу по выходу из сырья, способности к размолу, белизне и механическим показателям (за исключением сопротивления раздиранию). По совокупности нормируемых показателей они приближаются к свойствам сульфатной блененой целлюлозы марки ЛС-4 из смеси лиственных пород древесины и могут рассматриваться в качестве перспективного волокнистого полуфабриката для выработки бумаги санитарно-бытового и гигиенического назначения.

Ключевые слова: льняная костра, окислительная делигнификация, делигнификация пероксосоединениями, целлюлоза из костры, пероксидная целлюлоза, перуксусная целлюлоза.

Введение

Согласно опубликованным данным [1], в начале текущего века посевные площади льна в России составляли примерно 110 тыс. га, а его валовой годовой сбор (в пересчете на волокно) достигал 56 тыс. т. Основная доля производства и переработки льна (около 70%) приходится на Центральный и Западно-Сибирский регионы. В последние годы наметился рост производства и переработки льна как в России, так и во всем мире. Это обусловлено, прежде всего, повышенным интересом к производству и потреблению льняных тканей и одежды, которые обладают хорошими экологическими и эксплуатационными качествами.

Для промышленной переработки в Российской Федерации выращивают, главным образом, лен-долгунец различных сортов. При переработке стеблей (тресты) на льноперерабатывающих заводах от лубяной волокнистой части отделяется костра в количестве 65–70%.

Каретникова Наталья Викторовна – доцент кафедры машин и аппаратов промышленных технологий, кандидат химических наук, e-mail: karetnikova.tata@yandex.ru
Чендылова Лариса Валерьевна – доцент кафедры машин и аппаратов промышленных технологий, кандидат технических наук, e-mail: lorik-krsk@mail.ru
Пен Роберт Зусьевич – профессор кафедры машин и аппаратов промышленных технологий, доктор технических наук, e-mail: robertpen@yandex.ru

Термин «костра» употребляют в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности для обозначения разных понятий. Согласно энциклопедическому определению [2, т. 15, с. 472], костра – одревесневшие части стеблей, получаемые как отходы при первичной обработке (мятии, трепании) прядильных растений (льна, конопли, кенафа, кендыря, рами и др.) для освобождения

* Автор, с которым следует вести переписку.

волокна из тресты. Словари терминов целлюлозно-бумажного производства приводят другое определение: костра – темные волоконца и их пучки, основной источник сорности целлюлозы. В данном сообщении термин использован в первом (из названных) значении.

Костру утилизируют различными способами: в производстве утеплителей, наполнителей композиционных материалов и т.п. [1, 3].

Известен способ получения технической целлюлозы из костры льна путем делигнификации окислительным раствором, содержащим пероксид водорода, уксусную кислоту и катализатор образования перуксусной кислоты – серную кислоту [4]. Авторам изобретения удалось получить достаточно проваренную целлюлозу (с выходом до 50% при отсутствии непровара) только в тех случаях, когда делигнификацию осуществляли в автоклаве при температуре 100 °С под давлением около 0,6 МПа. Отметим, что использование серной кислоты в качестве катализатора в сочетании с повышенной температурой варки приводит к нежелательным последствиям. Во-первых, из-за высокой гидролитической активности раствора теряется легкогидролизуемая часть полисахаридов, в результате чего снижается выход технической целлюлозы. Во-вторых, из-за кислотной конденсации лигнина снижается белизна целлюлозы и затрудняется ее последующая отбелка до высокой степени белизны.

Нами изучены свойства целлюлозы, полученной из льняной костры (отходов производства пакли и утеплителя) в лабораторных условиях методами сульфатной варки и окислительной делигнификации. Цель и задачи исследования: получить техническую целлюлозу из льняной костры более «щадящими» способами, чем в цитированной выше публикации [4], и сравнить основные свойства полученной целлюлозы со свойствами других, более изученных волокнистых полуфабрикатов; оценить возможные направления использования новых полуфабрикатов в бумажно-картонном производстве.

Сульфатная варка в настоящее время является основным промышленным способом производства технической целлюлозы. Однако этому способу присущ ряд недостатков экологического и технологического характера: сравнительно невысокий выход целлюлозы из растительного сырья; темный цвет небеленой целлюлозы и трудности ее последующей отбелки; высокие первоначальные капитальные затраты на создание нового производства; образование токсичных и дурнопахнущих, в том числе серосодержащих, летучих соединений (метанола, сероводорода, метилмеркаптана и др.). Несмотря на постоянное совершенствование технологии и оборудования для очистки промышленных газовых выбросов, часть этих соединений попадает в атмосферу и создает серьезные экологические проблемы [5, 6]. По мнению экспертов, вследствие этого уже в ближайшее время возможен постепенный отказ от использования сульфатного способа производства целлюлозы. Этим обусловлена актуальность поисков альтернативных способов делигнификации.

Модификации окислительных методов делигнификации разработаны в Сибирском государственном технологическом университете (сейчас Институт химических технологий в составе Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва) [7, 8, 9]. Их отличительной особенностью является применение молибдата и вольфрамата натрия в качестве катализаторов окисления, без добавок серной кислоты или с минимальными добавками ее в составе комплексного катализатора. Это позволяет осуществить селективную делигнификацию при относительно низкой температуре (в диапазоне 90–98 °С) и атмосферном давлении. Эффективность комплексных катализаторов продемонстрирована ранее при делигнификации хвойной и лиственной древесины разных пород и пшеничной соломы [8, 9]. Из преимуществ обсуждаемых способов делигнификации следует отметить следующие: относительная простота инженерного оформления варочного процесса; высокий выход технической целлюлозы благодаря избирательности процесса окисления лигнина и минимальному воздействию на полисахариды; по этой же причине – высокие прочностные свойства целлюлозы; отсутствие соединений серы и хлора в составе реагентов и продуктов реакций и, как следствие этого, удовлетворительные экологические характеристики производства. Эксперты оценивают окислительные способы делигнификации как перспективные технологии, которые будут востребованы уже в недалеком будущем.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для исследования использовали отходы производства пакли и утеплителя из льняной тресты. Место произрастания льна-долгунца – Российская Федерация, Новосибирская область, Маслянинский район. Полидисперсный по фракционному составу материал состоял из частиц

длиной 1–10 мм, толщиной 0,3–1,5 мм, с небольшими включениями волокнистой части льна. Массовые доли компонентов в льняной костре (табл. 1) определяли общеизвестными методами [9]: целлюлозы – азотно-спиртовым; лигнина – сернокислотным в модификации Комарова; пентозанов – модифицированным бромид-броматным; экстрагируемых веществ – экстракцией последовательно дихлорметаном и водой в аппарате Сокслета; золы – сжиганием пробы и прокаливанием при температуре 575 ± 25 °С. Следует обратить внимание на значительные различия в содержании основных компонентов по данным разных авторов. Причиной этого, несомненно, является как естественная природная (сортовая и региональная) изменчивость льна, так и влияние предшествующего техногенного воздействия на сырье.

В ходе эксперимента изготовлены образцы сульфатной, перуксусной и пероксидной технической целлюлозы из костры, а также (для сравнения) – из хвойной и лиственной древесины, по следующим режимам.

А. Сульфатная варка костры (в лабораторном автоклаве). Начальная концентрация активной щелочи в варочном растворе 55 г/дм^3 (в ед. Na_2O), степень сульфидности – 18%, жидкостный модуль – 4, температура – 170 °С, продолжительность заварки – 150 мин., варки – 45 мин.

В. Перуксусная варка костры (в стеклянных стаканах на водяной бане). Исходный состав варочного раствора: массовая доля «ледяной» уксусной кислоты – 0,65; массовая доля пергидроля – 0,35; концентрация катализатора (вольфрамата натрия) – $0,03 \text{ г-моль/дм}^3$. Жидкостный модуль – 6, продолжительность изотермической варки – 90 мин. при температуре 92 °С.

С. Пероксидная варка костры (в стеклянных стаканах на водяной бане). Начальная концентрация пероксида водорода – 17%; концентрация комплексного катализатора – $0,1 \text{ г-моль/дм}^3$ (мольные доли Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 и H_2SO_4 в составе катализатора, соответственно, – 0,3 : 0,3 : 0,4). Жидкостный модуль – 6, продолжительность изотермической варки – 105 мин. при температуре 98 °С.

Д. Сульфатная варка стружки из смеси хвойных пород с преобладанием сосны. Начальная концентрация активной щелочи в варочном растворе – 38 г/дм^3 (в ед. Na_2O), степень сульфидности – 24,5%, жидкостный модуль – 4, температура – 175 °С, общая продолжительность заварки и варки – 310 мин.

Е. Пероксидная варка стружки из осинового дерева. Начальная концентрация пероксида водорода – 15%; концентрация комплексного катализатора – $0,1 \text{ г-моль/дм}^3$ (мольные доли Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 и H_2SO_4 в составе катализатора, соответственно, – 0,3:0,3:0,4). Жидкостный модуль – 5, продолжительность изотермической варки – 210 мин. при температуре 85 °С.

Ф. Перуксусная варка стружки из смеси хвойных пород с преобладанием сосны. Исходный состав варочного раствора: массовая доля «ледяной» уксусной кислоты – 0,65; массовая доля пергидроля – 0,35; концентрация катализатора (вольфрамата натрия) – $0,015 \text{ г-моль/дм}^3$. Жидкостный модуль – 5, продолжительность изотермической варки – 300 мин. при температуре 80 °С.

Во всех образцах целлюлозы массовая доля остаточного лигнина составляла 1,5–3,0%, что позволяет отнести их к группе среднежестких полуфабрикатов [13].

Образцы целлюлозы размалывали в центробежном размалывающем аппарате (в мельнице ЦРА) до 50°ШР . Из размолотых волокнистых полуфабрикатов изготавливали отливки массой 75 г/м^2 на аппарате типа Рапид-Кетен и испытывали по стандартным методикам. В таблице 2 приведены физические свойства целлюлозы и отливок, в таблице 3 – механические свойства отливок. Все опыты повторяли дважды. В таблицах 2 и 3 приведены средние значения измеренных величин, в таблице 4 – коэффициенты вариации тех свойств Y_1 – Y_6 , информация о которых далее подвергнута более детальному статистическому анализу.

Для сравнения в таблицах 2 и 3 представлены нормы ГОСТ 28172 «Целлюлоза сульфатная белая из смеси лиственных пород древесины» для марки ЛС-4.

Результаты измерений подвергнуты однофакторному дисперсионному анализу (пакет прикладных программ Statgraphics Centurion, блок Design of Experiments, процедура Single Factor Categorical [14, 15]). В качестве переменного фактора выступают условия получения целлюлозы (шесть дискретных уровней

Таблица 1. Результаты анализов химического состава льняной костры

Компоненты	Результаты анализов	Другие источники	
		[11, 12]	[2, т. 15, с. 472]
массовые доли компонентов, %			
Лигнин	33,1	35,8	21–29
Целлюлоза	30,7	37,2	45–58
Пентозаны	28,0	...	23–26
Экстрагируемые:			
– горячей водой	5,4
– дихлорметаном	4,3
Зола	1,7

варьирования, обозначенных в табл. 2 и 3 буквами А, В, С, D, E, F), а в качестве выходных параметров – показатели свойств целлюлозы Y_1 – Y_6 . При этом постулируется, что значение каждого выходного параметра можно представить в виде суммы вкладов фактора и независимых от фактора случайных величин:

$$Y_i = \bar{Y}_i + a_{ij} + e_i; \quad i = 1, 2, \dots, 6; j = 1, 2, \dots, 6, \quad (1)$$

где \bar{Y}_i – среднее значение i -го выходного параметра; a_{ij} – неслучайные величины, являющиеся результатом действия j -го уровня фактора; e_i – независимые случайные величины, отражающие влияние «шумового фона». «Нулевой гипотезой» H_0 служит предположение, что отсутствует статистически значимое влияние разных уровней фактора на выходные параметры, а все отклонения величины параметров от их средних значений обусловлены шумовым фоном.

Таблица 2. Свойства целлюлозы и отливок

Вид целлюлозы и растительного сырья	Обозначения	Выход из сырья, %	Продолжительность размола до 50° ШР, мин.	Свойства отливок			
				толщина, мм	плотность, г/см ³	белизна, %	прозрачность, шт.*
Сульфатная льняная	А	32,3	8,0	0,16	0,47	57,0	1
Перуксусная льняная	В	46,1	2,0	0,16	0,46	89,0	2
Пероксидная льняная	С	45,8	5,0	0,15	0,47	90,5	2
Сульфатная хвойная	Д	47,8	25,1	31,0	1
Пероксидная осиновая	Е	60,0	8,0	76,0	2
Перуксусная хвойная	F	57,7	9,2	0,11	0,69	81,0	2
ЛС-4	–	не норм.	не норм.	не норм.	не норм.	80,0	не норм.

* Число отливок, наложенных друг на друга до исчезновения видимости текста, напечатанного крупным контрастным шрифтом.

Таблица 3. Механические свойства отливок из целлюлозы

Вид целлюлозы	Обозначения	Разрывная длина, км	Сопротивление			излому, ч.д.п.
			продавливанию, кПа	раздиранию, сН	Y_6	
Сульфатная льняная	А	4,4	93	32,0	1–2	
Перуксусная льняная	В	5,9	129	29,5	1–2	
Пероксидная льняная	С	6,1	131	28,8	1–2	
Сульфатная хвойная	Д	8,0	270	69,5	...	
Пероксидная осиновая	Е	7,1	270	20,5	...	
Перуксусная хвойная	F	9,8	285	23,2	...	
ЛС-4	–	6,0	не норм.	35,0	не норм.	

Таблица 4. Статистические характеристики выборки

Способы получения целлюлозы (уровни фактора)	Показатели свойств целлюлозы					
	Y_1 , %	Y_2 , мин	Y_3 , %	Y_4 , км	Y_5 , кПа	Y_6 , сН
	Коэффициенты вариации, %					
А	4,38	17,6	4,96	6,42	4,56	8,83
В	3,37	35,3	1,60	2,39	2,19	4,79
С	3,08	14,1	2,34	4,63	2,15	4,91
Д	2,96	16,9	4,56	1,76	7,85	3,05
Е	3,53	17,7	3,72	0,99	5,23	6,89
F	4,17	11,5	1,75	1,44	2,48	7,60
Дисперсионные отношения F	63,2	31,9	237,7	187,2	124,9	178,6
Уровни значимости p	0,0004	0,0003	0,0000	0,0021	0,0000	0,0014

Дисперсионный анализ модели (1) основан на сопоставлении для каждого выходного параметра двух оценок дисперсии [14]. Одна из них, s^{2*} , характеризует воспроизводимость опытов (т.е. уровень шумового фона), вычисляется по результатам повторных опытов отдельно для каждого уровня фактора и не зависит от того, верна или нет гипотеза H_0 . Другая, s^{2**} , характеризует отклонение каждого значения

выходного параметра от его среднего значения при всех уровнях фактора, она существенно связана с выполнением предположения относительно H_0 . При нарушении H_0 дисперсионное отношение

$$F = s^{2**}/s^{2*} \tag{2}$$

проявляет тенденцию к возрастанию в тем большей степени, чем больше отклонение от H_0 . Гипотеза H_0 может быть отвергнута с вероятностью $1-p$ (здесь p – уровень значимости, обычно принимают «пороговое» значение $p = 0,05$), если величина отношения (2) больше табличного значения критерия Фишера F_p . В этом случае есть основание для обсуждения параметров a_{ij} в уравнении (1). Значения F и p приведены в нижней части таблицы 4. Так как величины всех дисперсионных отношений значительно больше, чем $F_{0,05} = 4,39$, а величины p значительно меньше «порогового» значения 0,05, можно утверждать, что влияние уровней фактора (условий получения целлюлозы) на все выходные параметры статистически значимо, оно отражено на рисунках 1 и 2.

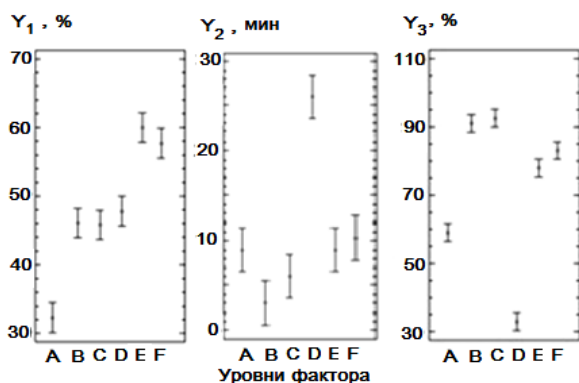


Рис. 1. Средние значения (крестики) и 95%-ные доверительные интервалы физических свойств целлюлозы при каждом из условий делигнификации

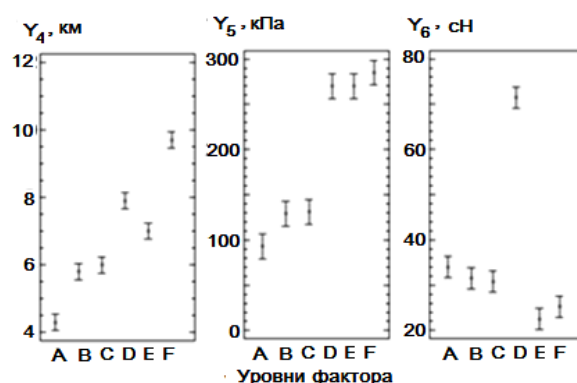


Рис. 2. Средние значения и 95%-ные доверительные интервалы прочностных свойств целлюлозных отливок при каждом из условий делигнификации

Обсуждение результатов

Выходы полуфабрикатов, полученных из льняной костры, на 14–16% ниже, чем выходы древесных полуфабрикатов при аналогичных способах делигнификации (Y_1 в табл. 2 и на рис. 1). Очевидная причина этого – малая доля целлюлозы и большая доля лигнина в использованной льняной костре. При этом селективная делигнификация костры пероксосоединениями (режимы – уровни фактора В и С) обеспечила примерно одинаковые выходы, значительно более высокие в сравнении с сульфатной варкой (режим А), сопровождающейся потерями части полисахаридов; примерно такое же соотношение выходов установлено при делигнификации древесины.

Известно, что целлюлоза из однолетних растений легко размалывается, требуемая степень помола достигается быстрее, чем при размоле древесной целлюлозы [16]. Это свойство характерно и для целлюлозы из костры льна (Y_2 , табл. 2 и рис. 1). На скорость размола влияет также способ получения целлюлозы. Окислительная делигнификация отличается высокой селективностью и проходит с сохранением гемицеллюлоз. Согласно точке зрения, получившей наибольшее признание [16], увеличению эффективности размола способствует ослабление связей между фибриллами вследствие набухания гемицеллюлоз, локализованных в межфибрилярном пространстве клеточных стенок.

Среднечисленная длина целлюлозных волокон из костры, определенная методом микроскопического анализа, оказалась равной 0,80 мм.

Различия в способах варок не оказали существенного влияния на толщину и плотность отливок, но заметно отразились на прозрачности листа (табл. 2). Повышенная прозрачность вообще характерна для бумажного листа из целлюлозы, полученной окислительными методами из любого вида растительного сырья [8]. По наблюдениям Д.М. Фляте [16], за повышенную прозрачность бумаги ответственны, главным

образом, два обстоятельства. Во-первых, сохранение гемицеллюлоз при селективной делигнификации, о чем упоминалось выше, дает возможность получить в процессе размола хорошо фибриллированные целлюлозные волокна, образующие «смятую» структуру листа. Благодаря этому уменьшается суммарная свободная поверхность волокон в листе, рассеивающая проходящий свет. Во-вторых, повышенной прозрачности листа может способствовать полидисперсность размеров целлюлозных волокон из льняной костры. По данным того же автора [16], при полидисперсном составе волокнистой массы получается наиболее компактная структура листа, при которой мелкие волокна хорошо заполняют все промежутки между более длинными волокнами.

Вследствие сохранения гемицеллюлоз при окислительных варках значительное развитие получили межволоконные силы связи, обеспечившие более высокое сопротивление разрыву и продавливанию отливок в сравнении с сульфатной целлюлозой из того же сырья (Y_4 и Y_5 , табл. 3, рис. 2).

Между количеством гемицеллюлоз в полуфабрикате, сопротивлением разрыву и продавливанию, с одной стороны, и сопротивлением раздиранию, с другой стороны, обычно обнаруживается отрицательная корреляция, что нашло отражение в приведенных результатах определения прочностных свойств (Y_6 , табл. 3, рис. 2).

Все волокнистые полуфабрикаты из льняной костры значительно уступают по прочностным свойствам (за исключением сопротивления раздиранию) целлюлозе, полученной аналогичными способами из древесины хвойных пород. Это, несомненно, является следствием меньшей длины костричных льняных волокон: около 0,8 мм против 2–4 мм хвойных и 0,5–1,7 мм лиственных древесных волокон. Особенно показательно в этом отношении сопротивление излому – свойство, наиболее сильно зависящее от длины волокон: все отливки из костричной целлюлозы выдерживали не более 1–2 двойных перегибов (табл. 3). По этой же причине наблюдается относительно низкое сопротивление отливок из костричной целлюлозы раздиранию. Вопреки укоренившемуся мнению, приборы типа Эльмендорфа, повсеместно используемые в России, фактически измеряют не силу (хотя их шкалы градуированы в единицах силы сН), а работу, затраченную на выдергивание целлюлозных волокон из бумажного листа в месте разрушения. Эта работа тем меньше, чем короче волокна.

Поскольку реагенты, использованные для окислительной делигнификации костры (пероксид водорода и перуксусная кислота) являются отбеливающими веществами, применяемыми в промышленности, белизна полученных образцов (Y_3 , табл. 2, рис. 1) соответствует требованиям стандартов к большинству марок беленой целлюлозы.

Выводы

1. Пероксидная и перуксусная целлюлозы из льняной костры по совокупности большинства свойств превосходят сульфатную целлюлозу, получаемую из того же вида сырья. Они приближаются к свойствам сульфатной беленой целлюлозы марки ЛС-4 из смеси лиственных пород древесины (ГОСТ 28172).

2. Существенным ограничением области возможного использования целлюлозы из льняной костры является очень низкое сопротивление излому. Не исключена возможность включения этой целлюлозы в композицию с другими волокнистыми полуфабрикатами (в частности, при изготовлении материалов санитарно-бытового назначения); это предположение нуждается в дополнительном изучении.

Список литературы

1. Живетин В.В., Гинзбург Л.Н., Ольшанская О.М. Лен и его комплексное использование. М., 2002. 400 с.
2. Большая Российская энциклопедия. М., 2010.
3. Нугманов О., Лебедев Н., Яруллин Р. Травяная целлюлоза в российских регионах // The Chemical Journal. 2012. №9. С. 30–32.
4. А.с. 1008315 СССР. Способ получения целлюлозы / Савина И.И., Алексеев А.Д., Резников В.М., Дрожжа Ж.Г., Малицкая Л.Ю., Колесников В.Л. 1983.
5. Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы: в 3 т. Т. 3. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды. Ч. 3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности / отв. ред. П.С. Осипов. СПб., 2012. 294 с.
6. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. М., 2015. 479 с.

7. Патент 2206654 (РФ) Способ получения целлюлозы / Пен Р.З., Бывшев А.В., Шапиро И.Л., Мирошниченко И.В. 2003.
8. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Шапиро И.Л. Пероксидная целлюлоза. Делигнификация растительного сырья пероксисоединениями. Deutschland, Saarbrücken, 2013. 241 с.
9. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикиклотами (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 61–73.
10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
11. Прусова С.М., Прусов А.Н., Рыжов А.И. Льняное сырье для получения целлюлозы // Боеприпасы и высокоэнергетические системы. 2010. №1. С. 63–69.
12. Лен в пороховой промышленности / под ред. С.И. Григорова. М., 2012. 248 с.
13. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы: в 3 т. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. Изд. 2-е, переработанное / под ред. Ю.Н. Непенина. М., 1976. 624 с.
14. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion. Красноярск, 2014. 293 с.
15. Пен Р.З., Пен В.Р. Статистические методы моделирования и оптимизации технологических процессов. Красноярск, 2016. 285 с.
16. Фляте Д.М. Свойства бумаги. М., 2012. 384 с.

Поступило в редакцию 27 августа 2017 г.

После переработки 16 ноября 2017 г.

Karetnikova N.V., Chendylova L.V., Pen R.Z.* DELIGNIFICATION OF FLAX SHIVE

Siberian State University of Science and Technology Academician M.F. Reshetnev, Mira ave., 82, Krasnoyarsk, 660049 (Russia), e-mail: robertpen@yandex.ru

Delignification of the flax shive (wastes of oakum and heat insulation production) was studied. Chemical composition of the work material (mass parts in percents from the bone-dry material): cellulose 30,7, lignin 33,1, pentosans 28,0, extractable by organic solvent 4,3, extractable by hot water 5,4, ash 1,7. The flax shive was delignified in laboratory condition by means of peracetic acid, hydrogen peroxide and sulfate cooking solution. The conditions of peracetic pulping: initial mass part of the «icy» acetic acid in cooking solution 0,65, perhydrol 0,35, the catalyst concentration (sodium tungstate) 0,03 g-mol/dm³, liquid module 6, temperature 92 °C; pulp yield 46,1% without of undercooked pulp. The conditions of peroxide pulping: initial concentration of hydrogen peroxide 17%, liquid module 6, complex catalyst concentration 0,1 g-mol/dm³ (molar parts of the Na₂WO₄, Na₂MoO₄ and H₂SO₄ in catalyst composition are 0,3 : 0,3 : 0,4 accordingly), temperature 98 °C; pulp yield 45,8% without undercooked pulp. The conditions of sulfate pulping: initial concentration of active alkali 55 g/dm³ (in Na₂O unit), degree of sulfidity 18%, liquid module 4, temperature 170 °C; pulp yield 32,3% without undercooked pulp. Samples of the technical cellulose, received by oxidizing methods, excel sulphate cellulose in relation to yield, ability for milling, whiteness and mechanical properties (except for tear). On the set of normalized properties they approach to characteristic of kraft bleached pulp from deciduous woods and can be considered as perspective stringy half-finished for production of the paper sanitary-household and hygienic purpose.

Keywords: flax shive, oxidative delignification, peroxide pulp, peracetic pulp.

References

1. Zhivetin V.V., Ginzburg L.N., Ol'shanskaia O.M. *Len i ego kompleksnoe ispol'zovanie*. [Flax and its integrated use]. Moscow, 2002, 400 p. (in Russ.).
2. *Bol'shaia Rossiiskaia entsiklopediia*. [The Great Russian Encyclopedia]. Moscow, 2010. (in Russ.).
3. Nugmanov O., Lebedev N., Iarullin R. *The Chemical Journal*, 2012, no. 9, pp. 30–32. (in Russ.).
4. Certificate of authorship 1008315 (USSR). 1983. (in Russ.).
5. *Tekhnologiia tselliulozno-bumazhnogo proizvodstva. Spravochnye materialy. V 3 t. T. 3. Avtomatizatsiia, standartizatsiia, ekonomika i okhrana okruzhaiushchei sredy. Ch. 3. Nailuchshie dostupnye tekhnologii v tselliulozno-bumazhnoi promyshlennosti*. [Technology of pulp and paper production. Reference materials. In 3 volumes. Vol. 3. Automation, standardization, economics and environmental protection. Part 3. Best available technologies in the pulp and paper industry]. Ed. P.S. Osipov. St. Petersburg, 2012, 294 p. (in Russ.).
6. *Proizvodstvo tselliulozy, drevesnoi massy, bumagi, kartona. Informatsionno-tekhnikeskii spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiiam*. [Production of pulp, wood pulp, paper, cardboard. Information and technical reference book on the best available technologies]. Moscow, 2015, 479 p. (in Russ.).
7. Patent 2206654 (RUPФ). 2003. (in Russ.).
8. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Shapiro I.L. *Peroksidnaia tselliuloza. Delignifikatsiia rastitel'nogo syr'ia peroksoedineniiami*. [Peroxide cellulose. Delignification of plant raw materials with peroxy compounds]. Deutschland, Saarbrücken, 2013, 241 p. (in Russ.).
9. Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2005, no. 3, pp. 61–73. (in Russ.).
10. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tselliulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
11. Prusova S.M., Prusov A.N., Ryzhov A.I. *Boepripsy i vysokoenergeticheskie sistemy*, 2010, no. 1, pp. 63–69. (in Russ.).
12. *Len v porokhvoi promyshlennosti*. [Flax in the powder industry]. Ed. S.I. Grigorov. Moscow, 2012, 248 p. (in Russ.).
13. Nepenin N.N. *Tekhnologiia tselliulozy. V 3-kh t. T. 1. Proizvodstvo sul'fitnoi tselliulozy*. [Technology of cellulose. In 3 volumes. Vol. 1. Production of sulphite pulp]. 2 ed. Ed. Iu.N. Nepenin. 1976, 624 p. (in Russ.).
14. Pen R.Z. *Planirovanie eksperimenta v Statgraphics Centurion*. [Planning an experiment in Statgraphics Centurion]. Krasnoyarsk, 2014, 293 p. (in Russ.).
15. Pen R.Z., Pen V.R. *Statisticheskie metody modelirovaniia i optimizatsii tekhnologicheskikh protsessov*. [Statistical methods of modeling and optimization of technological processes]. Krasnoyarsk, 2016, 285 p. (in Russ.).
16. Fliate D.M. *Svoistva bumagi*. [Paper properties]. Moscow, 2012, 384 p. (in Russ.).

Received August 27, 2017

Revised November 16, 2017

* Corresponding author.