УДК 676.1.022.1:668.743.54

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЩЕЛОЧНО-ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫМ СПОСОБОМ

Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мертин Э.В., Астратова Г.В.

ГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», Екатеринбург, e-mail: vurasko2010@ya.ru

Исследована возможность получения целлюлозы из отходов переработки недревесного растительного сырья – соломы и шелухи овса – ступенчатым способом варки, где первая ступень – щелочная, вторая – окислительно-органосольвентная в присутствии озона. Изучен химический состав исходного растительного сырья и его анатомическое строение. Исследованы условия проведения каждой ступени варки: продолжительность, температура варки, расход варочного реагента, и установлены их оптимальные значения. Проведен анализ свойств полученной технической целлюлозы,установлено, что полученная в процессе делигнификации техническая целлюлоза обладает высокими показателями сорбционной способности, белизны. Это позволяет рекомендовать ее к использованию в качестве ценного сырья для производства продуктов косметической, фармацевтической и пищевой промышленности.

Ключевые слова: техническая целлюлоза, недревесное растительное сырье, солома и шелуха овса, лигнин, делигнификация, щелочно-окислительно-органосольвентный способ

ALKALINE OXIDIZING ORGANIC SOLVENT METHOD OF TECHNICAL CELLULOSE RECEIVING

Vurasko A.V., Driker B.N., Mertin E.V., Astratova G.V.

Ural State Forestry – Engineering University, Yekaterinburg, e-mail: vurasko2010@ya.ru

Possibility of receiving cellulose from a waste of processing of not wood vegetative raw materials – straw and oats peel – step way, where the first step – alkaline, the second – oxidation-organosolvent in the presence of ozone is investigated. The chemical composition of initial vegetative raw materials and its anatomic structure is studied. Conditions of carrying out each step of cooking – duration, cooking temperature, a consumption of cooking reagent are investigated, and their optimum values are established. The analysis of properties of the received technical cellulose is carried out, is established that the technical cellulose received in the course of a delignification possesses high indicators of sorbtsionny ability, a whiteness. It allows to recommend it for use as valuable raw materials for production of products of the cosmetic, pharmaceutical and food industry.

Keywords: technical cellulose, not wood vegetative raw materials, straw and oats peel, lignin, delignification, alkaline oxidizing organic solvent delignification method

Анализ литературных данных [1–5, 7, 8, 10] позволяет утверждать, что сейчас достаточно активно ведутся исследования по разработке альтернативных способов получения целлюлозы, например, варки с органическими растворителями. Эти способы делигнификации являются экологически малоопасными и позволяют получать целлюлозу с высоким выходом и свойствами, не уступающими целлюлозе, полученной традиционными способами.

Также остро стоит вопрос расширения сырьевой базы целлюлозно-бумажного производства. При этом многотоннажные отходы сельского хозяйства до сих пор не находят широкого применения. Все это свидетельствует об актуальности исследований по разработке экологически чистых технологий переработки растительного сырья и получению ценных продуктов пищевой и фармацевтической промышленности.

Целью данной работы является определение оптимальных условий получения технической целлюлозы из отходов переработки недревесного растительного сырья двухступенчатой щелочно-окислительно-органосольвентной делигнификацией в присутствии озона.

На первой ступени проводится варка в щелочной среде, позволяющая удалить минеральные компоненты и часть лигнина. При этом происходит набухание клеточных стенок волокон растительного сырья, что приводит к разрыхлению структуры материала. На второй ступени проводится окислительно-органосольвентная варка раствором перуксусной кислоты (ПУК) с использованием в качестве дополнительного окислителя озона.

Методы и материалы исследования

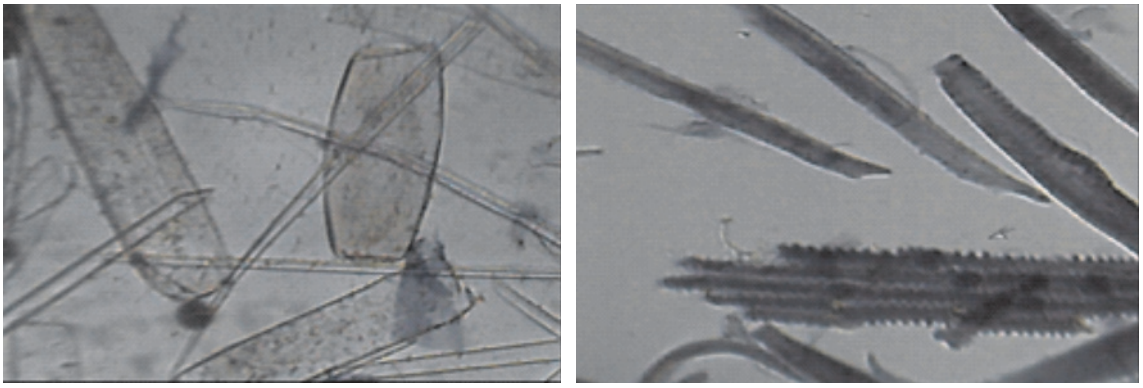
В качестве объектов исследования использовали шелуху и солому овса урожая 2010 г. Отбор шелухи овса осуществляли на Кедровском крупяном заводе г. Березовский Свердловской области. Шелуху просеивали на сите № 3 для удаления мелких механических включений (песок, камни). Солому сортировали для удаления оставшихся колосьев, листьев и прочих примесей. Отсортированное сырье кондиционировали на воздухе до равновесного воздушно-сухого состояния, упаковывали для хранения. Анализ исходного сырья и полученной технической целлюлозы проводили по методикам, изложенным в источнике [6].

Варки проводили в стеклянном реакторе вертикального типа с возможностью подачи газовой смеси в его нижнюю часть через пористую перегородку. Реактор установлен на водяной бане и снабжен обратным холодильником, перемешивающим устройством, пробоотборником.

Результаты исследования и их обсуждение

Микроскопические исследования исходного сырья в виде соломы и шелухи овса показали, что ткани растительного сырья состоят в основном из клеток прозенхимного характера разной длины, имеющих волокнистую структуру (рис. 1).

Шелуха овса содержит большое количество губковых волокон, которые после варки сохраняют свою первоначальную структуру и скреплены друг с другом, напоминая «пазл», а солома овса имеет гладкие и узкие волокна типа либриформа. Для соломы овса также характерно наличие большого количества сосудов.



а б

Рис. 1. Анатомические элементы соломы и шелухи овса: а – солома овса (×200); б – шелуха овса (×200)

Определение химического состава (табл. 1) сырья показало, что шелуха овса содержит значительное количество лигнина и веществ, растворимых в горячей воде, солома овса характеризуется малым количеством лигнина, экстрактивных и минеральных веществ.

Таблица 1

Химический состав растительного сырья

Компоненты, %	Солома овса	Шелуха овса
Холоцеллюлоза	72,7 ± 0,5	56,2 ± 0,5
Целлюлоза	47,0 ± 0,5	48,8 ± 0,5
Лигнин (ГОСТ 11960)	18,0 ± 0,5	23,2 ± 0,5
Вещества, растворимые: – в спиртобензольной смеси	2,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2
– в воде	4,0 ± 0,2	14,8 ± 0,2
Минеральные вещества	3,0 ± 0,5	4,4 ± 0,5

Высокое содержание целлюлозы в шелухе и соломе свидетельствует о целесообразности использования такого сырья для переработки. Однако затруднения при варке могут вызывать содержащиеся в нем минеральные вещества, препятствующие проникновению варочных реагентов внутрь лигноуглеводной матрицы и извлечение прочих компонентов. Поэтому для получения технической целлюлозы из такого сырья целесообразно использование двухступенчатой варки, где на первой стадии при обработке раствором щелочи удаляются минеральные компоненты и часть лигнина, что способствует разрыхлению структуры лигноуглеводного материала. Далее на второй ступени – при окислительно-органосольвентной варке – завершается процесс делигнификации, при этом для интенсификации процесса удаления лигнина используется дополнительный окислитель – озон.

Первая ступень варки. В ходе работы было исследовано влияние основных факторов варки – продолжительности, температуры и расхода варочного реагента – на выход волокнистого остатка, содержание в нем лигнина и минеральных веществ. В качестве реагента для проведения первой ступени щелочной варки использовали гидроксид натрия.

Серию опытов организовывали по плану полного факторного эксперимента для трехфакторного анализа [9]. Математическую обработку результатов эксперимента проводили на ПЭВМ с помощью пакета прикладных программ Statgraphics. При этом независимыми переменными факторами процесса были: продолжительность процесса (уровни варьирования: 80…120 мин); температура процесса (уровни варьирова-

ния: 60…100°С), расход гидроксида натрия (уровни варьирования: 0,3…0,5 г/г абсолютно сухого сырья (а.с.с.). Выходными параметрами процесса являлись: выход волокнистого остатка, %; массовая доля лигнина, %, содержание минеральных компонентов (зольность), %.

После проведения расчетов были получены уравнения регрессии, описывающие ход процесса I ступени по отношению к выходным параметрам – выходу волокнистого остатка и содержанию в нем лигнина варки при принятых пределах изменения переменных факторов:

Для шелухи овса:

Выход

$$y_1 = 83{,}9 - 0{,}8x_1 - 5{,}7x_2 - 1{,}6x_3 - 1{,}2x_1^2 - 3{,}8x_2^2 - 1{,}3x_3^2 - 0{,}5x_2x_3;$$

Массовая доля лигнина

$$y_2 = 15{,}4 - 0{,}3x_1 - 0{,}8x_2 - 1{,}4x_3 + 0{,}9x_3^2 + 2x_2^2 + 0{,}3x_2x_3;$$

Зольность

$$y_3 = 0{,}05 + 0{,}01x_1 - 0{,}02x_2 + 0{,}01x_3^2 - 0{,}01x_1x_3 + 0{,}01x_1x_2 - 0{,}01x_3x_3.$$

Для соломы овса:

Выход

$$y_1 = 85 - 1{,}2x_1 - 4{,}5x_2 - 2{,}5x_3;$$

Массовая доля лигнина

$$y_2 = 16 - 0{,}2x_2 - 0{,}5x_3 + 0{,}8x_2^2 + 0{,}5x_3^2 - 0{,}25x_2x_3;$$

Зольность

$$y_3 = 0{,}05 - 0{,}01x_2 - 0{,}02x_3 + 0{,}01x_1^2 + 0{,}01x_2^2 + 0{,}01x_3^2 + 0{,}01x_2x_3.$$

На основе полученных математических моделей был проведен компьютерный расчет оптимальных условий проведения I ступени варки (табл. 2). При рассчитанных условиях были получены образцы волокнистого остатка (табл. 3).

Таблица 2

Оптимальные условия проведения I ступени варки шелухи и соломы овса

Факторы	Значения факторов	
	шелуха овса	солома овса
Продолжительность варки, мин	91	90
Температура варки, °С	78	77
Расход NaOH, г/г	0,4	0,39

Таблица 3

Результаты проведения I ступени варки при рассчитанных оптимальных условиях

Параметры	Значения параметров	
	шелуха овса	солома овса
Выход волокнистого остатка, %	84,0	85,5
Массовая доля лигнина, %	15,0	16,1
Зольность, %	0,05	0,05

Полученный при оптимальных условиях I ступени варки образец далее использовался для проведения II ступени варки.

Вторая ступень варки. Процесс удаления лигнина на II ступени варки исследовали также в зависимости от трех переменных факторов: продолжительности (уровни варьирования: 90…180 мин) и температуры варки (уровни варьирования: 80…100°С), расхода ПУК (уровни варьирования: 0,3…0,5 г/г а.с.с.). В качестве выходных параметров приняли выход технической целлюлозы и содержание в ней лигнина. Расход озона – 0,1 г/г а.с.с. Контрольные варки проводили в тех же условиях, но без озона.

Аналогично I ступени варки были составлены уравнения регрессии и рассчитаны оптимальные условия проведения II ступени варки. В табл. 4, 5 представлены рассчитанные оптимальные условия проведения варки и параметры полученной в присутствии озона технической целлюлозы.

Проведенные расчеты показали, что при прочих равных условиях в присутствии озона содержание остаточного лигнина в технической целлюлозе ниже в 1,5 раза.

Для II ступени варки при определенных оптимальных условиях была исследована кинетика процесса с целью определения влияния на него озона. При исследовании

кинетики варочного процесса контролировали изменение концентрации основных варочных реагентов (ПУК и пероксида водорода) в течение всего процесса. Зависимость изменения концентрации ПУК и пероксида водорода от продолжительности окислительно-органосольвентной варки соломы и шелухи овса в присутствии озона представлены на рис. 2. Контрольную варку проводили без озона.

Таблица 4

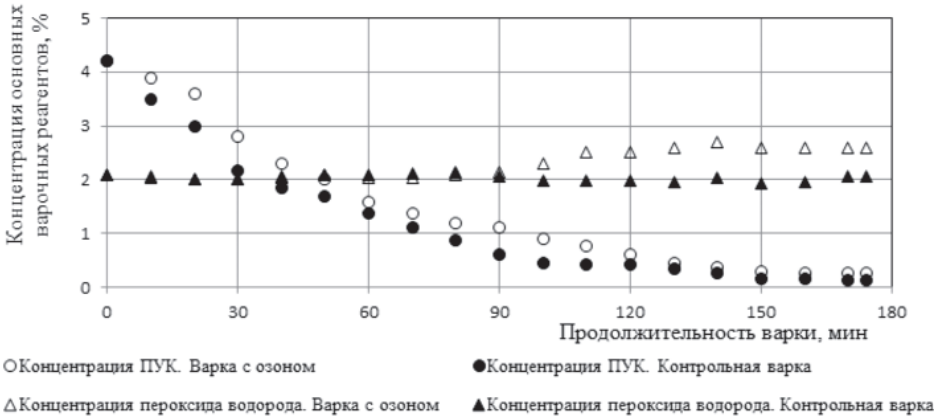
Оптимальные условия проведения II ступени варки шелухи и соломы овса

Факторы	Значения факторов			
	варка с озоном		варка без озона	
	шелуха овса	солома овса	шелуха овса	солома овса
Продолжительность варки, мин	174	136	174	136
Температура варки, °С	91	88	91	88
Расход ПУК, г/г	0,4	0,4	0,4	0,4

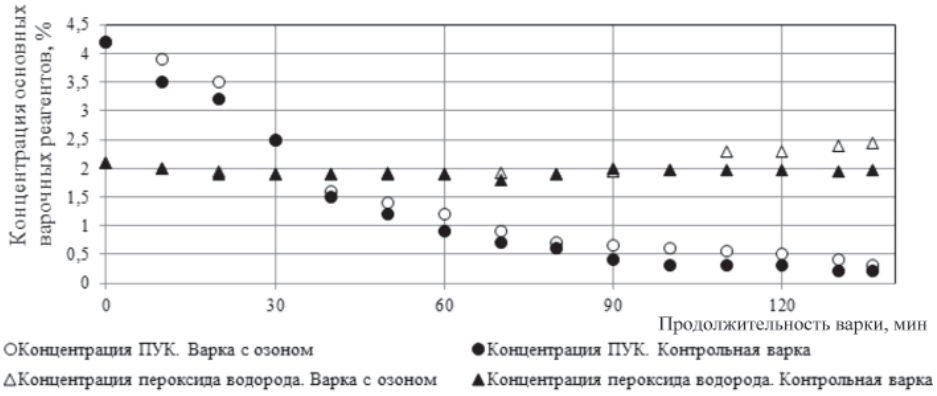
Таблица 5

Результаты проведения II ступени варки шелухи и соломы овса при рассчитанных оптимальных условиях

Параметры	Значения параметров			
	варка с озоном		варка без озона	
	шелуха овса	солома овса	шелуха овса	солома овса
Выход технической целлюлозы, %	70,0	62,8	70,0	63,0
Массовая доля лигнина, %	3,1	4,2	5,6	5,6



а



б

Рис. 2. Зависимость изменения концентрации ПУК от продолжительности II ступени варки: а – варка шелухи овса; б – варка соломы овса

Из рис. 2 видно, в процессе варки активно расходуется только ПУК, в то время как концентрация пероксида водорода не снижается, это свидетельствует о том, что основным делигнифицирующим агентом является ПУК. Снижение концентрации ПУК в первые 90 мин процесса варки, вероятно, связано с проникновением раствора внутрь растительной клетки и ее сорбированием на поверхности, а также частичным термическим разложением.

Для количественной оценки процесса расходования ПУК были определены константы скорости реакции: для шелухи овса – при варке с озоном константа скорости составила $(3{,}1 \pm 0{,}2)\ 10^{-2}\ c^{-1}$, при контрольной варке – $(3{,}8 \pm 0{,}2)\cdot 10^{-2}\ c^{-1}$; для соломы овса – при варке с озоном – $(2{,}9 \pm 0{,}2)\ 10^{-2}\ c^{-1}$, при контрольной варке – $(3{,}2 \pm 0{,}2)\ 10^{-2}\ c^{-1}$. Очевидно, что снижение скорости разложения ПУК в присутствии озона свидетельствует о том, что он в процессе варки выполняет роль стабилизатора пероксидных соединений, а также участвует в образовании ПУК. Увеличение концентрации пероксида водорода при варке в присутствии озона на 5…7% может быть связано с тем, что в присутствии озона происходит накопление пероксида в результате взаимодействия с органическими веществами, образующимися в процессе варки.

Также было исследовано влияние озона на выход технической целлюлозы и удаление лигнина на протяжении всего процесса варки (рис. 3, 4).

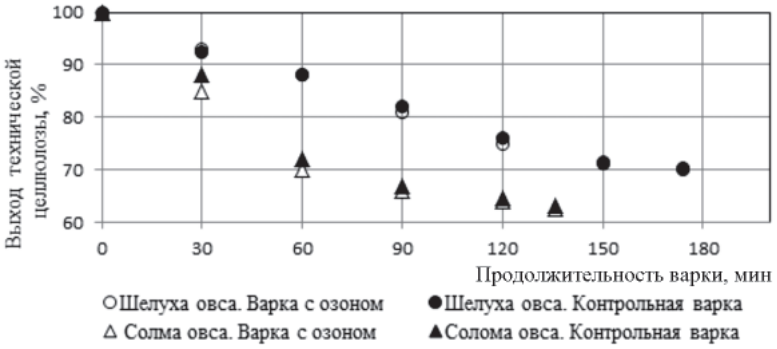


Рис. 3. Зависимость выхода технической целлюлозы от продолжительности II ступени варки

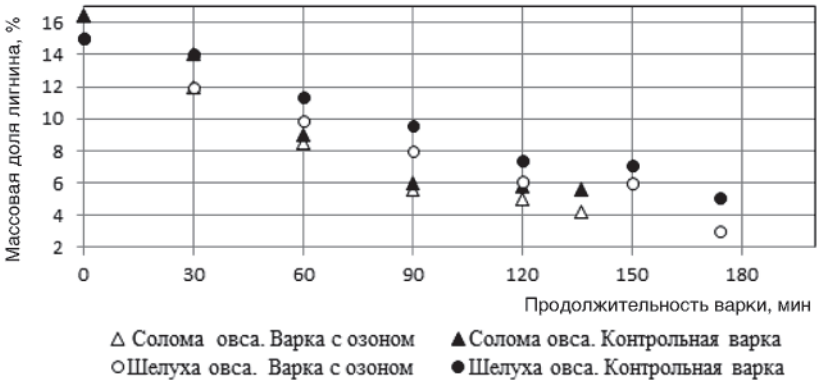


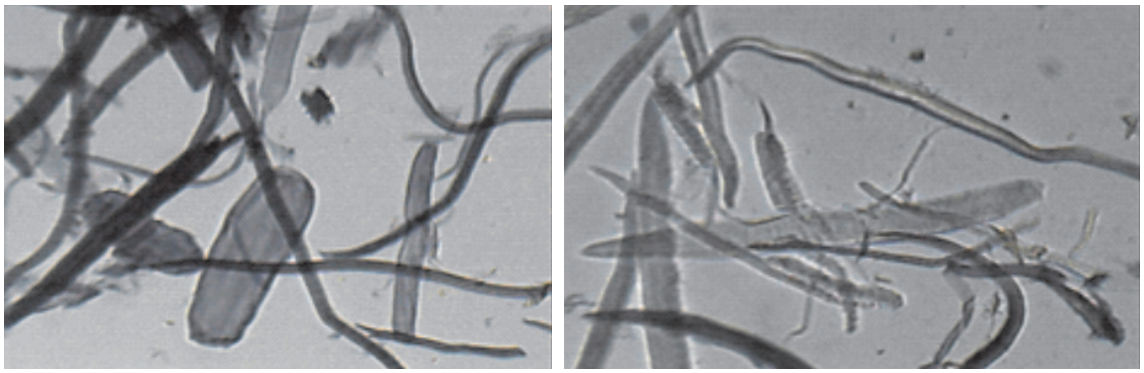
Рис. 4. Зависимость содержания лигнина в технической целлюлозе от продолжительности II ступени варки

Выход технической целлюлозы как в присутствии озона, так и без него, одинаков (в пределах погрешности эксперимента) (рис. 3). Однако количество удаленного лигнина при варке с озоном выше (рис. 4), чем при контрольной варке, это связано с тем, что в присутствии озона содержание лигнина снижается уже на стадии подъема температуры (первые 30 мин).

Анатомические элементы полученной технической целлюлозы из шелухи и соломы овса исследованы микроскопическим способом (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что полученная техническая целлюлоза состоит из протяженных тонких, лентообразных волокон с мелкими порами и заостренными концами, также встречаются клетки эпидермиса с характерными зубчатыми краями, сохраняющимися в процессе варки.

Для полученной целлюлозы были также определены физико-химические показатели, представленные в табл. 6.



а б

Рис. 5. Анатомические элементы технической целлюлозы соломы и шелухи овса: а – солома овса (×200); б – шелуха овса (×200)

Таблица 6

Физико-химические показатели полученной технической целлюлозы

Показатели	Целлюлоза	
	шелухи овса	соломы овса
Выход целлюлозы, %	54 ± 0,2	48,3 ± 0,2
Массовая доля лигнина, % (ГОСТ 11960)	3,1 ± 0,1	4,2 ± 0,1
α-целлюлоза, %	71 ± 0,2	69 ± 0,2
Степень полимеризации (ГОСТ 9105)	1150 ± 50	1350 ± 50
Сорбционная способность по йоду, мг/г	63,0 ± 0,2	50,5 ± 0,2
Содержание карбоксильных групп, %	0,43 ± 0,1	0,42 ± 0,1
Белизна, %	94,0 ± 0,2	93,0 ± 0,2
Реверсия белизны	0,32 ± 0,1	0,41 ± 0,1

Из табл. 6 видно, что в процессе варки почти полностью сохраняется углеводная часть – общие потери от холоцеллюлозы для шелухи овса составляют 5,3 %, что свидетельствует о высокой избирательности процесса. Потеря углеводных компонентов при варке соломы овса до 28 %, видимо, связаны с окислительной деструкцией гемицеллюлоз.

Полученная техническая целлюлоза из соломы и шелухи овса обладает высокими показателями сорбционной, впитывающей способности. Высокая степень белизны полученной целлюлозы (до 94 %) после варки позволяет использовать ее в дальнейшей переработке без дополнительной отбелки. Это делает ее пригодной для получения материалов для пищевой и фармацевтической промышленности.

Выводы

1. Исследовано анатомическое строение и химический состав исходного сырья – шелухи и соломы овса. Подтверждено, что шелуха и солома овса состоит преимущественно из узких волокон типа либриформа разной длины (0,2…2,0 мм), также характерно наличие большого количества сосудов. Встречаются зубчатые волокна, скрепленные друг с другом, напоминая «пазл», сохраняющиеся и после варки.

2. Установлено, что основными факторами, влияющими на выход волокнистого остатка, содержание в нем лигнина и минеральных веществ (в порядке уменьшения их влияния) являются: продолжительность и температура варки, расход варочного реагента.

3. Определены оптимальные условия получения технической целлюлозы двухступенчатой щелочно-окислительно-органосольвентной делигнификацией недревесного растительного сырья – соломы и шелухи овса.

Для шелухи овса: – I ступень варки: продолжительность варки – 91 мин; температура варки – 78 °С; расход гидроксида натрия – 0,4 г/г а.с.с.

– II ступень варки: продолжительность варки – 174 мин; температура варки – 91 °С; расход ПУК– 0,4 г/г а.с.с.

Для соломы овса: – I ступень варки: продолжительность варки – 90 мин; температура варки – 77 °С; расход гидроксида натрия – 0,39 г/г а.с.с.

– II ступень варки: продолжительность варки – 136 мин; температура варки – 88 °С; расход ПУК – 0,4 г/г а.с.с.

4. Установлено, что полученная в процессе делигнификации техническая целлюлоза обладает высокими показателями сорбционной способности, белизны. Это позволяет рекомендовать ее к использованию в качестве ценного сырья для производства продуктов косметической, фармацевтической и пищевой промышленности.

Список литературы

1. Боголицын К.Г. Физическая химия лигнина: монография / К.Г. Боголицын, В.В. Лунин, Д.С. Косяков и др.; под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. – М.: Изд-во «Академкнига/Учебник», 2010. – 492 с.

2. Каретников Н.В. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 10. Перуксусная варка древесины разных пород / Н.В. Каретников, Р.З. Пен, А.В. Бывшев, В.Е. Тарабанько // Химия растительного сырья. – 2002. – № 2. – С. 21–24.

3. Изучение органосольвентной варки целлюлозы в присуствии различных катализаторов / Б.Н. Кузнецов, А.А. Ефремов, С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов, И.В. Кротова, Г.Г. Первышина // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 85–90.

4. Минакова А.Р. Получение целлюлозы окислительно-органосольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. – Архангельск, 2008 – 151 с.

5. Эффективные экологически безопасные процессы химической переработки древесины в волокнистые полуфабрикаты / А.И. Михайлов, Л.Д. Каплун и др. // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII, № 3. – С. 70–79.

6. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Лесная промышленность, 1991.

7. Способ получения целлюлозы: пат. 2321696 Российская Федерация МПК D21 C/02. / Вураско А.В.; заявитель Уральский государственный лесотехнический университет; патентообладатель Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мозырева Е.А., Галимова (Минакова) А.Р., заявл. 11.08.2006; опубл. 10.04.2008., Бюл. №10. – 4 с

8. Способ получения целлюлозы из соломы риса: пат. 2418122 Российская Федерация МПК C07C407/00 / Вураско А.В.; заявитель Уральский государственный лесотехнический университет; патентообладатель Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Галимова А.Р., Мертин Э.В., Чистякова К.Н. – № 2010118642/12; заявл. 07.05.2010; опубл. 10.05.2011. Бюл. № 13 – 5 с.

9. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. – Красноярск: СибГТУ – Кларетианум, 2003. – 264 с.

10. Херирт Г., Пай Е. Исследования в области органосольвентной варки. – М.: Мир, 1991. – 763 с.

References

1. Bogolicyn K.G. Fizicheskaja himija lignina: Monografija. K.G. Bogolicyn, V.V. Lunin, D.S. Kosjakov i dr.; pod red. K.G. Bogolicyna, V.V. Lunina. Moskva, izd. «Akademkniga/Uchebnik» 2010. 492 p.

2. Kuznecov B.N. Izuchenie organosol'ventnoj varki celljulozy v prisustvii razlichnyh katalizatorov. B.N. Kuznecov, A.A. Efremov, S.A. Kuznecova, V.G. Danilov, I.V. Krotova, G.G. Pervyshina – Himija rastitel'nogo syr'ja, no. 2, 1999, pp. 85–90.

3. Karetnikov N.V. Nizkotemperaturnaja okislitel'naja delignifikacija drevesiny. 10. Peruksusnaja varka drevesiny raznyh porod. N.V. Karetnikov, R.Z. Pen, A.V. Byvshev, V.E. Taraban'ko. Himija rastitel'nogo syr'ja, no. 2, 2002, pp. 21 – 24.

4. Minakova A.R. Poluchenie celljulozy okislitel'no-organosol'ventnym sposobom pri pererabotke nedrevesnogo rastitel'nogo syr'ja: Dis. kand. tehn. nauk: 05.21.03. A. R. Minakova. – Arhangel'sk. 2008 151 p.

5. Mihajlov A.I. Jeffektivnye jekologicheskibezopasnye processy himicheskoj pererabotki drevesiny v voloknistye polufabrikaty [Tekst]. A.I. Mihajlov, L.D. Kaplunidr. –Rossijskij himicheskij zhurnal, tom XLVIII, no. 3, 2004. pp. 70–79.

6. Obolenskaja A.V. Laboratornye raboty po himii drevesiny i celljulozy. A.V. Obolenskaja, Z.P. El'nickaja, A.A. Leonovich. M.: Lesnaja promyshlennost', 1991.

7. Pat. 2321696 Rossijskaja Federacija MPK D21 S/02. Sposob poluchenija celljulozy [Tekst]. Vurasko A.V.; zajavitel' Ural'skij gosudarstvennyj lesotehnicheskij universitet; patentoobladatel' Vurasko A.V., Driker B.N., Mozyreva E.A., Galimova (Minakova) A.R., zajavl.11.08.2006; opubl. 10.04.2008., Bjul. no. 10. 4 p.

8. Pat. 2418122 Rossijskaja Federacija MPK S07S407/00. Sposob poluchenija celljulozy iz solomyrisa. Vurasko A.V.; zajavitel' Ural'skij gosudarstvennyj lesotehnicheskij universitet; patentoobladatel' Vurasko A.V., Driker B.N., Galimova A.R., Mertin Je.V., Chistjakova K.N.– no. 2010118642/12; zajavl. 07.05.2010; opubl. 10.05.2011.Bjul. no. 13. 5 p.

9. Pen R.Z. Planirovaniej eksperimenta v Statgraphics. – Krasnojarsk: SibGTU Klaretianum, 2003. 264 p.

10. Herirt G., Paj E. Issledovanija v oblasti organosol'ventnoj varki [Tekst]. M.: Mir, 1991. 763 p.

Рецензенты:

Петров Л.А., д.х.н., ведущий научный сотрудник ФБУН «Институт органического синтеза им. Постовского» УрО РАН, г. Екатеринбург;

Хакимова Ф.Х., д.т.н., зав. каф. «Технология целлюлозно-бумажного производства» Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь.

Работа поступила в редакцию 26.10.2012.