

УДК 547.458.8

АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ КОМБИНИРОВАННЫМ СПОСОБОМ ИЗ МИСКАНТУСА УРОЖАЯ 2013 ГОДА

Гисматулина Ю.А.

ФГБУН «Институт проблем химико-энергетических технологий» Сибирского отделения
Российской академии наук, Бийск, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

В настоящей работе представлен комбинированный способ получения целлюлозы из российского мискантуса урожая 2013 года. Суть данного способа заключается в обработке сырья разбавленным раствором гидроксида натрия, а затем раствором азотной кислоты. Целлюлоза, выделенная таким способом, характеризуется следующими показателями качества: зольность – 0,34%, массовая доля кислотонерастворимого лигнина – 1,45%, массовая доля пентозанов – 9,4%, массовая доля α -целлюлозы – 89,4%, степень полимеризации составила 990. Кроме того, полученная целлюлоза характеризуется высоким выходом – на уровне 42% в пересчете на сырье или 88% в пересчете на нативную целлюлозу. Учитывая соответствие физико-химических показателей качества целлюлозы из российского мискантуса свойствам сульфатных целлюлоз из хвойных и лиственных пород древесины можно сделать вывод о возможности применения ее в композиции с древесной целлюлозой для выработки многих видов бумаги.

Ключевые слова: мискантус сорта Сорановский, целлюлоза, комбинированный способ, зольность, пентозаны, остаточный лигнин, альфа-целлюлоза, степень полимеризации

QUALITY ANALYSIS OF CELLULOSE DERIVED BY THE COMBINED METHOD FROM MISCANTHUS HARVESTED IN 2013

Gismatulina Y.A.

*Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy
of Sciences, Biysk, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru*

Despite extensive foreign studies on deriving cellulose from Miscanthus, there are no data on physicochemical properties of celluloses produced from Miscanthus using dilute solutions of simple reagents (sodium hydroxide and nitric acid). In this work, we report properties of the cellulose derived by the combined method from Russian Miscanthus harvested in 2013 as compared to those of commercial wood celluloses. The cellulose was obtained in 42% yield on a feedstock basis or 88% on a native cellulose basis and is characterized by the quality attributes: 0.34% ash, 1.45% mass fraction of acid-insoluble lignin, 9.4% mass fraction of pentosans, 89% mass fraction of α -cellulose, and polymerization degree is 990. The fact that the Miscanthus cellulose has physicochemical properties similar to sulfate celluloses from coniferous and hard woods allow us to infer that the cellulose derived from Russian Miscanthus by the combined method has the potential to be used in paper industry.

Keywords: Miscanthus of Soranovskiy variety, celluloses, combined method, ash content, pentosans, residual lignin, alpha cellulose, polymerization degree

Легковозобновляемое растительное сырье (в основном отходы сельскохозяйственной переработки) в последнее время привлекает все большее внимание в качестве сырья для производства целлюлозы, а именно: солома и шелуха риса [2], рапсовая солома, соя, озимая рожь [13], солома льна-межеумка [1], пшеничная солома [13], травянистые растения (лен, мискантус, рапс, камыш) [10]. Энергетическое растение мискантус является за рубежом признанной сырьевой базой для производства целлюлозы [15], в бывшем Советском Союзе данная культура была исследована украинским ученым Кроткевичем П.Г. с коллегами [9].

По мнению авторов книги, посвященной выращиванию и переработке мискантуса [15], в настоящее время 2/3 мирового производства целлюлозы для бумаги осуществляется с использованием сульфатного и сульфитного методов производства целлюлозного продукта. Текущие научно-ис-

следовательские работы по системам варки целлюлозы сфокусированы на сокращении использования загрязняющих химических соединений. Основными методами варки целлюлозы, которые уже изучены, являются химическая и термомеханическая обработки. Самыми перспективными из химических методов, которые исследуются в настоящее время, являются натронная варка целлюлозы, использование органических катализаторов (в том числе антрахинона) и обработка органическими растворителями и разбавленными водными кислотами (органосоль-процессы) [15]. В работе [14] описано, что с использованием NaOH в качестве агента делигнификации можно получить целлюлозные массы из мискантуса при умеренных температурах (80–100 °C) с выходом делигнификации около 80% с одновременным достижением содержания лигнина Класона 7%.

В ИПХЭТ СО РАН для получения целлюлозы из плодовых оболочек овса

и биомассы российского мискантуса был применен способ с поочередной обработкой разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты в указанной последовательности (условно названный «комбинированный способ») [7].

Целью данной работы является анализ качества целлюлозы, полученной комбинированным способом из российского мискантуса урожая 2013 года.

Материалы и методы исследования

Сырье – российский мискантус урожая 2013 года со следующим химическим составом: массовая доля (м.д.) целлюлозы по Кюршнеру 47,84%, м.д. пентозанов 25,10%, м.д. кислотонерастворимого лигнина 22,11%, зольность 4,62%, м.д. жирно-восковой фракции 2,81%, представленным на рисунке (первый столбик). Более подробная информация о химическом составе приведена в работе [3].

Целлюлозу из мискантуса получали комбинированным способом следующим образом: обработка 2–6%-м раствором гидроксида натрия, затем обработка в 2–6%-м растворе азотной кислоты при кипении. После фильтрации непосредственно на воронке целлюлозу для удаления лигнина промывали дважды 1–2%-м раствором гидроксида натрия, затем 1–2%-м раствором азотной кислоты, затем водой. При загрузке воздушно-сухого сырья массой 200 г получали 84 г технической целлюлозы с влажностью 4% (выход 42%).

Сульфатная беленая целлюлоза из смеси лиственных пород древесины (марка ЛС-1) [4] и сульфатная беленая целлюлоза из хвойной древесины (марка ХБ-2) [5] (производитель – Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат) были проанализированы по методикам, приведенным ниже.

Анализ зольности, м.д. остаточного (кислотонерастворимого) лигнина, м.д. α -целлюлозы как в целлюлозе мискантуса, так и в древесных целлюлозах проводили по стандартным методикам для целлюлозы [11], м.д. пентозанов с использованием Fe-орсинового реактива по [11] и степени полимеризации (СП) вискозиметрическим методом в кадоксене [11].

Результаты исследования и их обсуждение

В химико-технологических процессах получения целлюлозы из растительного сырья лигнин и целлюлоза участвуют во множестве окислительно-восстановительных превращений, выступая как единый комплекс (техническая целлюлоза) [6]. Во время первого этапа комбинированного способа – щелочной делигнификации мискантуса – последовательно проходят процессы гидролиза лигнин-углеводной матрицы сырья с освобождением как лигнина, так и гемицеллюлоз, затем растворения лигнина и гемицеллюлоз в щелочном растворе с образованием технической целлюлозы, содержание остаточного лигнина в которой достигает 7–10% [14]. Во время второго этапа – окислительной делигнификации технической целлюлозы обработкой азотной кислотой при кипении – происходят реакции нитрования лигнина с последующей частичной деструкцией остаточного лигнина [6]. В результате получена целлюлоза, характеристики которой приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика целлюлозы, полученной комбинированным способом из мискантуса

Показатель качества	α -целлюлоза*, %	Зольность*, %	Лигнин*, %	Пентозаны*, %	СП
Значение	$89,4 \pm 0,5$	$0,34 \pm 0,05$	$1,45 \pm 0,05$	$9,4 \pm 0,5$	990 ± 10

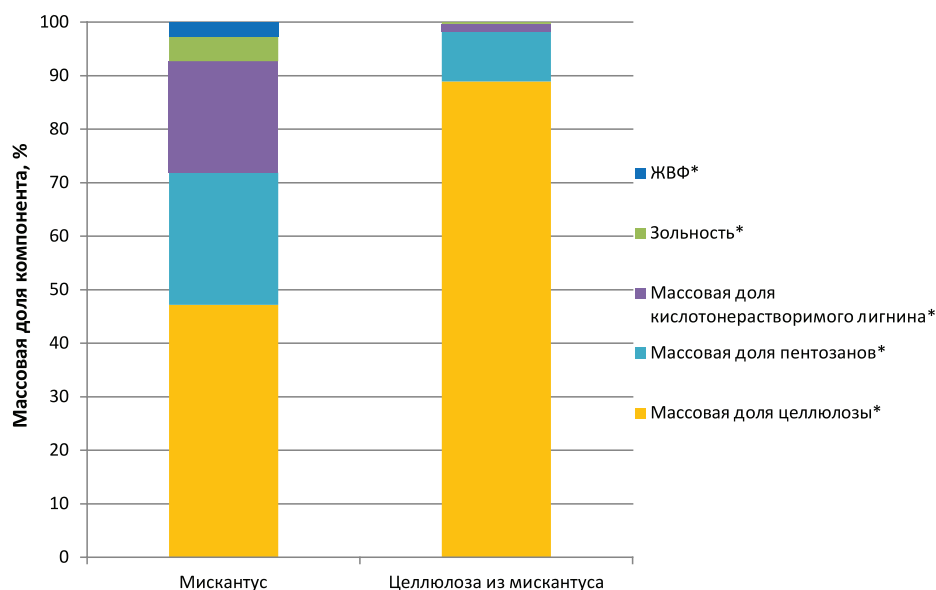
Примечание. * – в пересчете на а.с.с.

Химический состав полученной целлюлозы включает в себя: м.д. α -целлюлозы – 89,4%, зольность – 0,34%, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 1,45%, м.д. пентозанов – 9,4%, СП составила 990. На рис. 1 представлен химический состав исходного сырья и готовой целлюлозы.

Из мискантуса с массовой долей целлюлозы до 50% может быть получена техническая целлюлоза с высоким выходом 88% (в пересчете на нативную целлюлозу).

Известно, что сульфатную беленую целлюлозу из смеси лиственных пород древесины [4] и сульфатную беленую целлюлозу из хвойной древесины [5] используют для производства различных видов бумаги

и картона, применяемых для нужд народного хозяйства и для экспорта. При этом нормируются следующие основные показатели: разрывная длина, прочность на излом при многократных перегибах, белизна и сорность. Для рассмотрения возможности получения бумаги из целлюлозы, полученной комбинированным способом из мискантуса, сравним ее с вышеперечисленными целлюлозами по физико-химическим свойствам, определенным по стандартным методикам. Следует отметить, что в соответствии с действующей нормативно-технической документацией на промышленные целлюлозы [4, 5] отсутствуют показатели, приведенные в табл. 2.



Химический состав исходного сырья и готовой целлюлозы, %

В табл. 2 приведен анализ качества целлюлозы из мискантуса, сульфатной бленной целлюлозы из смеси лиственных пород древесины [4] и сульфатной бленной целлюлозы из хвойной древесины [5].

Из табл. 2 следует, что целлюлоза, выделенная из мискантуса комбинированным способом, близка по показателям качества к сульфатным целлюлозам [4, 5] и, следовательно, может найти применение в бумажной промышленности, так как она обладает достаточно высоким выходом, высоким содержанием целлюлозы и низким содержанием нецеллюлозных компонентов. Содержание пентозанов на уровне 9,4% не препятствует использованию данной целлюлозы в бумажной промышленности и даже наоборот улучшает бумагообразующие свойства во-

локон: они способствуют процессу размола волокон, облегчая диспергирование и фибрилляцию, формированию межволоконных связей в бумаге и повышению прочности листа. Однако имеется определенный оптимум в содержании гемицеллюлоз в волокне (до 10%), выше которого бумага начинает приобретать уже нежелательные свойства: повышенную жесткость, прозрачность и ломкость, особенно при низкой относительной влажности воздуха. Такую целлюлозу можно применять в композиции с древесной целлюлозой для выработки многих видов бумаги: писчей, для печати, офсетной, рисовальной, машинописной и высокосортных картонов. Особенно пригодна соломенная целлюлоза для производства жиронепроницаемых видов бумаги [8].

Таблица 2

Анализ качества целлюлозы из мискантуса, сульфатной бленной целлюлозы из смеси лиственных пород древесины [4] и сульфатной бленной целлюлозы из хвойной древесины [5]

Вид целлюлозы	α -целлюлоза*, %	Зольность*, %	Лигнин*, %	Пентозаны*, %	СП
ЦЗ из мискантуса	$89,4 \pm 0,5$	$0,34 \pm 0,05$	$1,45 \pm 0,05$	$9,4 \pm 0,5$	990 ± 10
ЦЗ ГОСТ 9571-89 [4]	$88,4 \pm 0,5$	$0,04 \pm 0,05$	$0,44 \pm 0,05$	$6,0 \pm 0,5$	1040 ± 10
ЦЗ ГОСТ 28172-89 [5]	$81,6 \pm 0,5$	$0,18 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,05$	$20,85 \pm 0,5$	1270 ± 10

Примечание. * – в пересчете на а.с.с.; ЦЗ – целлюлоза.

Следующим этапом исследований целлюлозы из мискантуса планируется изучение структурно-размерных характеристик волокон и основных показателей прочности образцов отливок.

Выводы

Целлюлоза, полученная комбинированным способом из мискантуса с выходом 42% в пересчете на сырье или 88% в пересчете на нативную целлюлозу,

характеризуется следующими показателями качества: зольность – 0,34%, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 1,45%, м.д. пентозанов – 9,4%, м.д. α-целлюлозы – 89,4%, СП составила 990. В результате сравнения значений физико-химических свойств целлюлозы мискантуса с показателями сульфатных целлюлоз из лиственных и хвойных пород древесины показано сходство, что позволяет сделать выводы о возможности использования целлюлозы из российского мискантуса в бумажной промышленности в композиции с древесными для выработки многих видов бумаги.

Выражаю благодарность заведующей лабораторией биоконверсии, к.х.н. Будаевой В.В., и с.н.с. лаборатории биоконверсии, к.т.н. Золотухину В.Н., за помощь в организации работ и методическое руководство при обобщении полученных результатов.

Список литературы

1. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Роговой М.С., Мельников А.В. Физико-химические свойства целлюлозы из соломы льна-межеумка // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 168–173.
2. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мозырева Е.А., Земнухова Л.А., Галимова А.Р., Гулемина Н.Н. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозных материалов при переработке отходов сельскохозяйственных культур // Химия растительного сырья. – 2006. – № 4. – С. 5–10.
3. Гисматулина Ю.А. Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 1. – С. 47–50.
4. ГОСТ 28172-89. Целлюлоза сульфатная белая из смеси лиственных пород древесины. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 6 с.
5. ГОСТ 9571-89. Целлюлоза сульфатная белая из хвойной древесины. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 5 с.
6. Демин В.А. Теоретические основы отбелки целлюлозы. – СПб.: СПбГЛТУ, 2013. – 100 с.
7. Золотухин В.Н., Будаева В.В. Сравнительная характеристика целлюлоз, полученных щелочной делигнификацией из нетрадиционного сырья / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф., Барнаул, 24–26 апреля 2012 г. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – С. 75–77.
8. Иванов С.Н. Технология бумаги. – 2-е изд. – М.: Школа бумаги, 2006. – С. 33–35.
9. Кроткевич П.Г., Шумейко К.И., Волошина Л.А., Нестерчук Е.Н., Петрунь И.И. Морфологические особенности и химический состав *Miscanthus sinensis* Anderss. как сырья для целлюлозно-бумажной промышленности // Растительные ресурсы. – 1983. – Т. XIX, вып. 3. – С. 321–323.
10. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. Структурный анализ травяной целлюлозы // Химия растительного сырья. – 2013. – № 1. – С. 29–37.
11. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
12. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А., Пен В.Р. Делигнификация пшеничной соломы пероксосоединениями // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6. – С. 855–858.
13. Торгашов В.И., Герт Е.В., Зубец О.В., Капуцкий Ф.Н. Сравнительное исследование условий выделения, морфологии и свойств целлюлозы из стеблей злаковых и масличных культур // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 45–54.
14. Iglesias G., Bao M., Lamas J., Vega A. Soda pulping of *Miscanthus sinensis*. Effect of operational variables on pulp yield and lignin solubilization // Bioresource Technology. – 1996. – № 58. – P. 17–23.
15. Michael B. Jones, Mary Walsh. *Miscanthus: For Energy and Fibre*. Published by Earthscan, 2001. – 192 p.

References

1. Budaeva V.V., Gismatulina Ju.A., Zolotuhin V.N., Rogovoy M.S., Melnikov A.V. Fiziko-himicheskie svojstva cellulozы iz solomy lъna-mezheumka // Polzunovskij vestnik. 2013. no. 3. pp. 168–173.
2. Vurasko A.V., Driker B.N., Mozyreva E.A., Zemnuhova L.A., Galimova A.R., Gulemina N.N. Resursosberegajushhaja tehnologija polucheniya celluloznyh materialov pri pererabotke othodov sel'skohozjajstvennyh kul'tur // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2006. no. 4. pp. 5–10.
3. Gismatulina Ju.A. Issledovanie himicheskogo sostava miskantusa sorta Soranovskij urozhaja 2013 goda // Fundamental'nye issledovanija. 2014. no. 1. pp. 47–50.
4. GOST 28172-89. Celljuloza sul'fatnaja belenaja iz smesi listvennyh porod drevesiny. Izdanie oficial'noe. M.: Izd-vo standartov, 1989. 6 p.
5. GOST 9571-89. Celljuloza sul'fatnaja belenaja iz hvojnoj drevesiny. Izdanie oficial'noe. M.: Izd-vo standartov, 1990. 5 p.
6. Demin V.A. Teoreticheskie osnovy otbelki celljulozy. SPb.: SPbGLTU, 2013. 100 p.
7. Zolotuhin V.N., Budaeva V.V. Sravnitel'naja harakteristika celljuloz, poluchennyh shhelochnoj delignifikaciej iz netradicionnogo syr'ja / Novye dostizhenija v himii i himicheskoi tehnologii rastitel'nogo syr'ja: materialy V Vseros. konf., Barnaul, 24–26 aprelya 2012 g. / Pod red. N.G. Bazarnovoj, V.I. Markina. Barnaul: Izd-vo Alt. un-ta, 2012. pp. 75–77.
8. Ivanov S.N. Tehnologija bumagi. 2-e izd. M.: Shkola bumagi, 2006. pp. 33–35.
9. Krotkevich P.G., Shumejko K.I., Voloshina L.A., Nesterchuk E.N., Petrun' I.I. Morfologicheskie osobennosti i himicheskij sostav *Miscanthus sinensis* Anderss. kak syr'ja dlja cellulozno-bumazhnoj promyshlennosti // Rastitel'nye resursy. 1983. T. XIX, vyp. 3. pp. 321–323.
10. Nugmanov O.K., Grigor'eva N.P., Lebedev N.A. Strukturnyj analiz travjanoy celljulozy // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2013. no. 1. pp. 29–37.
11. Obolenskaja A.V., El'nickaja Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po himii drevesiny i celljulozy: Uchebnoe posobie dlja vuzov. M.: «Jekologija», 1991. 320 p.
12. Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A., Pen V.R. Delignifikacija pshenichnoj solomy peroksoosodinenijami // Fundamental'nye issledovanija. 2013. no. 6. pp. 855–858.
13. Torgashov V.I., Gert E.V., Zubec O.V., Kapuckij F.N. Sravnitel'noe issledovanie uslovij vydelenija, morfolologii i svojstv celljulozy iz stelej zlakovyh i maslichnyh kul'tur // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2009. no. 4. pp. 45–54.
14. Iglesias G., Bao M., Lamas J., Vega A. Soda pulping of *Miscanthus sinensis*. Effect of operational variables on pulp yield and lignin solubilization // Bioresource Technology. 1996. 58. pp. 17–23.
15. Michael B. Jones, Mary Walsh. *Miscanthus: For Energy and Fibre*. Published by Earthscan, 2001. 192 p.

Рецензенты:

Ильясов С.Г., д.х.н., заместитель директора по научной работе, ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск;

Верещагин А.Л., д.х.н., профессор, Бийский технологический институт, (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Бийск.

Работа поступила в редакцию 30.04.2014.