

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 676.18

Получение целлюлозы из короткого льняного волокна окислительно-органосольвентной делигнификацией

Дейкун И. М., Барбаш В.А., Пойда В.В.

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

Исследован процесс варки целлюлозы из короткого льняного волокна окислительно-органосольвентной делигнификацией. Изучено влияние основных технологических параметров процесса (продолжительности, температуры, концентрации перуксусной кислоты, вида катализатора) на выход и свойства волокнистого полуфабриката. Установлено, что использование катализаторов в процессе варки короткого льняного волокна растворами перуксусной кислоты позволяет уменьшить содержание остаточного лигнина в волокнистом полуфабрикате. Катализатор молибдат натрия более селективно действует на лигнин и не способствует гидролизу полисахаридов.

Ключевые слова: короткое льняное волокно, перуксусная кислота, катализатор, целлюлоза, лигнин.

Досліджено процес варіння целюлози з короткого лляного волокна окисно-органосольвентною делігніфікацією. Вивчено вплив основних технологічних параметрів процесу (тривалості, температури, концентрації пероцтової кислоти, виду катализатора) на вихід та властивості волокнистого напівфабрикату. Встановлено, що використання катализаторів у процесі варіння короткого лляного волокна розчинами пероцтової кислоти дає можливість зменшити вміст залишкового лігніну у волокнистому напівфабрикаті. Катализатор молибдат натрію більш селективно діє на лігнін та не призводить до гідролізу полісахаридів.

Ключові слова: коротке лляне волокно, пероцтова кислота, катализатор, целюлоза, лігнін.

Целлюлоза — высокомолекулярный природный полисахарид, который применяется в разных отраслях промышленности. Беленые и небеленые волокнистые полуфабрикаты (ВПФ) используются для производства широкого ассортимента картонно-бумажной продукции, высокоочищенная целлюлоза — для химической переработки на простые и сложные эфиры, микрокристаллическую целлюлозу, которые в дальнейшем могут быть использованы в пищевой, парфюмерной, фармацевтической и лакокрасочной промышленности [1]. В мировой практике целлюлозно-бумажной промышленности основным источником сырья для производ-

ства целлюлозы является древесина. Существующие технологии получения целлюлозы из древесины многостадийные, энергоемкие и экологически вредные из-за использования соединений серы и хлора. Требования к газовым выбросам и стокам промышленных предприятий вынуждают использовать экологически более безопасные способы делигнификации растительного сырья. К числу таких способов относятся органосольвентные способы, в частности, окислительно-органосольвентную делигнификацию в среде «пероксид водорода — уксусная кислота — перуксусная кислота». Главными преимуществами такой делигнификации явля-

ются низкая температура варки при относительно низком содержании лигнина и упрощенная схема регенерации компонентов варочного раствора [2]. Использование однолетних растений в качестве источника сырья для производства целлюлозы позволит расширить волокнистую базу целлюлозно-бумажной промышленности и сделать ее более дешевой. В условиях Украины таким сырьем могут быть технические культуры и отходы их переработки, например, лен-долгунец.

Лен-долгунец выращивается с целью получения длинного волокна, используемого в текстильной промышленности, и является одной из основных технических культур Полесья и прикарпатских регионов Украины. В 2010 г. в Украине посевы льна составили 1 тыс. га, с которых собрали 0,4 тыс. т льна [3]. Содержание лубяного волокна в соломе льна-долгунца 20–28 %. При первичной переработке льна-долгунца длиноволокнистая фракция (лубяные волокна) отделяется от древесной части — костры, выход которой составляет около 60–65 % массы обрабатываемой соломы [4].

Короткое волокно с содержанием костры 10–24 % частично используется в текстильной промышленности для производства малостоящей продукции: технических видов ткани, веревок, шпагата. Остаток волокна экспортируется по демпинговым ценам из-за отсутствия технологий его переработки [4]. Короткое лубяное волокно содержит ценный природный растительный полимер — целлюлозу, содержание которой достигает более 60 % массы волокна. Поэтому короткое лубяное волокно может рассматриваться как альтернативное сырье для производства целлюлозы, которая в дальнейшем может быть использована в химической промышленности для производства широкого спектра товаров. Кроме того, низкое содержание лигнина в исходном сырье (2–13 %) позволяет применить к короткому лубяному волокну схемы делигнификации с низким содержанием делигнифицирующих компонентов [5].

Цель данной работы — изучение процесса окислительно-органосольвентной делигнификации короткого лубяного волокна, исследование

влияния основных технологических параметров (температуры, времени варки и состава варочного раствора) на свойства полученных органосольвентных ВПФ, определение влияния добавок катализатора на показатели ВПФ из короткого лубяного волокна.

В качестве исходного растительного сырья использовали отходы переработки лубяного волокна (короткое волокно) с содержанием лубяного волокна 78 ± 2 % и костры 22 ± 2 % следующего химического состава, % массы абсолютно сухого сырья (а.с.с.): целлюлоза — 59,6; лигнин — 11,8; пентозаны — 18,8; СЖВ — 4,8; зола — 3,8. Сырье измельчали до размеров 15–20 мм и хранили в эксикаторах для поддержания постоянными влажности и химического состава.

Варочный раствор готовили в стеклянных колбах емкостью 2 дм³ смешиванием ледяной уксусной кислоты и пероксида водорода (концентрация 30 %) в соотношении (70 : 30) % (об.) с последующей выдержкой раствора в темном месте на холоде в течение 3 сут до получения концентрации перуксусной кислоты (ПУК) в варочном растворе $10 \pm 0,5$ %.

Окислительно-органосольвентную делигнификацию сырья проводили в стеклянных термостойких колбах емкостью 0,5 дм³ при гидромодуле 8 : 1, температуре 70 и 90 °С на водяных банях с использованием обратных холодильников для устранения потерь компонентов варочного раствора. Полученный ВПФ промывали дистиллированной водой до достижения нейтральной среды в промывных водах, сушили на воздухе до влажности около 8 % и анализировали на выход ВПФ, содержание лигнина и α -целлюлозы, зольность и среднюю степень полимеризации (СП) в соответствии со стандартными методиками [6].

Для определения влияния температуры варки и состава варочного раствора на свойства ВПФ проводили окислительно-органосольвентную делигнификацию короткого лубяного волокна растворами перуксусной кислоты концентрацией 2,5–10,0 % в течение 2,0 ч (табл.1).

Таблица 1. Влияние концентрации ПУК в варочном растворе и температуры варки на свойства ВПФ из короткого лубяного волокна

Концентрация ПУК, %	Выход ВПФ, % (мас.) а.с.с.	Остаточный лигнин, % (мас.) а.с.с.	Содержание α -целлюлозы, % (мас.) а.с.с.	Зольность, % (мас.) а.с.с.	Средняя СП
2,5	91,2/83,8	6,25/5,27	94,3/90,5	1,11/0,67	880/870
5,0	88,4/80,1	5,34/2,74	91,1/86,8	0,75/0,37	800/780
7,5	83,7/75,7	3,51/1,59	85,3/80,6	0,47/0,28	750/620
10,0	79,4/74,6	2,02/1,32	81,8/75,9	0,42/0,22	630/510

Примечание. В числителе — температура варки 70 °С, в знаменателе — 90 °С.

Таблица 2. Влияние продолжительности варки на свойства перуксусных ВПФ из короткого льняного волокна

Время варки, мин	Выход ВПФ, % (мас.) а.с.с.	Остаточный лигнин, % (мас.) а.с.с.	Содержание α -целлюлозы, % (мас.) а.с.с.	Зольность, % (мас.) а.с.с.	Средняя СП	Содержание целлюлозы в ВПФ, % (мас.) а.с.с.	Белизна, %
60	81,2/79,3	1,67/1,42	87,3/79,5	0,43/0,35	920/680	89,1/89,8	67,2/67,9
90	75,6/74,2	1,49/1,30	80,4/75,5	0,29/0,22	620/510	90,5/91,2	68,4/70,3
120	74,0/69,3	1,39/1,27	72,1/68,4	0,26/0,19	510/440	93,0/93,7	70,1/74,8

Примечание. В числителе – концентрация ПУК 7,5 %, в знаменателе – 10 %.

Как показали проведенные исследования, возрастание температуры варки закономерно снижает выход и содержание остаточного лигнина в полученном ВПФ, что объясняется температурной интенсификацией процесса делигнификации короткого льняного волокна. Повышение температуры варки способствует более интенсивному образованию анионов гидропероксида, которые усиливают деструкцию лигнина, реакцию окислительного преобразования полисахаридов льняного волокна в растворимые низкомолекулярные продукты. Последние переходят в варочный раствор, что приводит к снижению содержания α -целлюлозы в конечном продукте и уменьшению показателя средней СП. Уменьшение зольности органосольвентного ВПФ с увеличением концентрации ПУК и температуры объясняется интенсификацией процесса перехода минеральных веществ из растительного сырья в варочный раствор.

Из приведенных в табл.1 результатов исследования можно сделать вывод о том, что для получения ВПФ из короткого льняного волокна с низким содержанием лигнина и высоким выходом целесообразно проводить варки при температуре 90 °С и концентрации ПУК не ниже 7,5 %.

С целью изучения влияния продолжительности варки на свойства органосольвентных

ВПФ проводили варки короткого льняного волокна варочным раствором ПУК концентрацией 7,5 и 10,0 %, результаты которых представлены в табл.2. Из нее видно, что при увеличении продолжительности варки от 60 до 120 мин уменьшается выход ВПФ в среднем на 10 %, содержание остаточного лигнина уменьшается лишь на 0,2 %, усиливается деструкция целлюлозы, что приводит к значительному снижению α -целлюлозы и уменьшению средней СП.

Перспективным направлением в развитии технологий органосольвентных варок является использование катализаторов, которые способствуют уменьшению содержания остаточного лигнина в ВПФ по сравнению с некаталитической варкой. В качестве катализаторов органосольвентных варок широко используются неорганические кислоты и некоторые соли переходных металлов [2].

Для изучения влияния природы катализатора на характеристики полученных органосольвентных ВПФ была проведена серия варок короткого льняного волокна растворами ПУК с концентрацией 10,0 % и расходом катализатора 1–5 % (мас.) а.с.с., продолжительностью 2,0 ч при температуре 90 °С (табл.3). В качестве катализатора использовали Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 , H_2SO_4 и смешанные катализаторы.

Таблица 3. Влияние природы катализатора и его расхода на свойства органосольвентных ВПФ из короткого льняного волокна

Расход катализатора, % (мас.) а.с.с.	Выход ВПФ, % (мас.) а.с.с.	Остаточный лигнин, % (мас.) а.с.с.	Содержание α -целлюлозы, % (мас.) а.с.с.	Зольность, % (мас.) а.с.с.	Средняя СП	Содержание целлюлозы, % (мас.) а.с.с.	Белизна, %
Катализатор $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$							
1	76,8/74,1/72,7	1,23/1,25/1,08	83,7/80,6/76,8	0,20/0,23/0,21	700/630/670	92,7/92,6/92,8	–
2	78,7/75,3/72,1	1,18/1,22/1,01	82,8/78,7/75,0	0,18/0,21/0,16	730/640/630	–	–
3	79,9/76,2/71,6	1,12/1,16/0,94	81,3/76,6/74,3	0,17/0,19/0,11	750/650/600	91,6/91,4/92,475,0/69,8/68,1	–
4	81,0/77,5/70,7	1,06/1,12/0,88	77,8/73,4/73,4	0,15/0,16/0,09	770/660/570	–	–
5	81,6/78,7/69,9	1,04/1,08/0,82	72,8/70,5/70,5	0,13/0,15/0,08	780/680/540	90,6/90,1/92,0	–
Катализатор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$							
1,5+1,5	78,3	1,15	79,7	0,27	730	89,7	68,8
Катализатор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$							
3+3	79,6	1,02	81,5	0,39	720	85,8	67,9

Как видно из полученных данных, добавление указанных катализаторов к варочному раствору закономерно способствует уменьшению содержания остаточного лигнина в ВПФ. Добавки серной кислоты к варочному раствору способствуют уменьшению содержания остаточного лигнина с одновременным снижением выхода ВПФ. При увеличении расхода серной кислоты от 1 до 5 % (мас.) а.с.с. наблюдается уменьшение селективности процесса делигнификации, происходит уменьшение содержания целлюлозы в ВПФ, что связано с интенсификацией процесса гидролиза целлюлозы в кислой среде.

Сопоставление разных по природе катализаторов (Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 , H_2SO_4) показало, что наиболее эффективно действует на процесс делигнификации короткого льняного волокна растворами ПУК молибдат натрия. Полученный с использованием молибдата натрия ВПФ характеризуется более высоким выходом по сравнению с действием равного количества вольфрамата натрия и серной кислотой.

Выводы

Исследовано влияние технологических параметров процесса окислительно-органосольвентной делигнификации (продолжительность, температура варки, вид катализатора, концентрация ПУК) на выход, содержание лигнина и α -целлюлозы, зольность, СП целлюлозы из короткого льняного волокна.

Установлено, что использование катализаторов в процессе варки короткого льняного волокна растворами перуксусной кислоты позволяет уменьшить содержание остаточного лигнина в волокнистом полуфабрикате. Катализатор молибдат натрия более селективно действует на лигнин и не способствует гидролизу полисахаридов.

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. — СПб. : Политехника, 2003. — Т. 1, 2.
2. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (Обзор) // Химия растительного сырья. — 2005. — № 3. — С. 61–73.
3. Дейкун І.М., Барбаш В.А., Пойда В.В. Одержання мікросталічної целюлози із короткого льняного волокна // Хім. інженерія, екологія та ресурсозбереження. — 2010. — № 1. — С. 76–79.
4. Диагностические признаки древесины и целлюлозных волокон : Атлас / Под ред. Г.М.Козубова, Н.П.Зотовой-Спановской. — Петрозаводск, 1976. — 149 с.
5. Дейкун І.М., Барбаш В.А. Переробка льняних відходів у целюлозу для хімічної промисловості // Екотехнології та ресурсосбереження. — 2003. — № 4. — С. 36–39.
6. Барбаш В.А., Антоненко Л.П., Дейкун І.М. Методичні вказівки до лабораторних робіт з хімії рослинної сировини і целюлози. — Київ : НТУУ «КПІ», 2003. — 71 с.

Поступила в редакцию 04.04.11

Cellulose Obtaining from Short Flax Fiber by Oxidative and Organic Solvent Delignification

Deykun I.M., Barbash V.A., Poyda V.V.

National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev

The process of cellulose obtaining from short flax fiber by oxidative-organic solvent delignification is investigated. The influence of the basic technological process parameters (duration, temperature, concentration of peracetic acid, catalyst type) on yield and fiber pulp properties is investigated. It is determined that catalysts application during boiling of short flax fiber with liquors of peracetic acid allows to reduce residual lignin content in pulp. Sodium molybdate catalyst acts more selectively on lignin and does not promote hydrolyze of polysaccharides.

Key words: short flax fiber, peracetic acid, catalyst, cellulose, lignin.

Received April 4, 2011