

ОДЕРЖАННЯ СОЛОМ'ЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОВКИ

Трембус І.В., Савченко С.С., Сиротюк С.В.

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

Досліджено вплив попередньої екстракції лугом стебел пшеничної соломи на показники якості пероцтової солом'яної целюлози. Визначено оптимальні умови проведення лужної екстракції стебел соломи. Встановлено, що проведення лужної обробки і пероцтового варіння призводить до отримання целюлози, яка за своїми показниками якості може бути використана для хімічного перероблення.

Ключові слова: солома, лужна екстракція, пероцтове варіння, целюлоза, показники якості.

Постановка проблеми. В багатоплановому характері вирішення проблеми сировинної бази світової целюлозно-паперової промисловості важливе місце займає питання використання недеревної рослинної сировини (НДРС) і відходів сільського господарства. Із багаточисельних видів однорічних рослин особливий інтерес представляє солома злакових культур (пшенична, житня, рисова). В даний час використовується лише близько 1,5% загальних запасів недеревної рослинної сировини. Використання лише 10% однорічних рослин та відходів сільського господарства дозволить отримати більш 125 млн. т на рік первинних волокнистих напівфабрикатів (ВНФ) [1]. Основною перевагою подібної рослинної сировини є її щорічна відтворюваність і можливість перероблення як традиційними лужними способами делігніфікації, так і нетрадиційними, наприклад, окисно-органосольвентними [2]. Целюлоза, окрім виробництва паперу та картону, використовується для хімічної переробки на етери та естери целюлози, з яких одержують хімічні волокна, плівки, пластичні маси, лакофарбові матеріали, клеї та ін. Як правило високоякісну целюлозу для хімічної переробки виробляють переважно з деревини як хвойних порід також відомо про одержання целюлози для хімічної переробки з соломи злакових культур та інших представників недеревної рослинної сировини [3]. Целюлоза, яка призначена для хімічної переробки, повинна мати високу хімічну чистоту і молекулярну однорідність.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Складність при використанні недеревної рослинної сировини для отримання технічної целюлози полягає в наявності коротких волокон; неоднорідності макро- і мікроструктури; високому вмісті пентозанів і, особливо, золи (зокрема сполук кремнію); низькій насипній масі сировини. Цю проблему неможливо вирішити тільки за рахунок вдосконалення допоміжних процесів і обладнання (абсорбційного, випарного, содорегенераційного і т.д.), як це відбувається сьогодні. Вихід – це перехід на альтернативні способи варіння, що виключають джерело шкідливих викидів. Серед альтернативних технологій одержання ВНФ вченими пропонується проводити делігніфікацію рослинної сировини в пероксикислотах – окисно-органосольвентні варіння. Вони характеризуються меншою енергоємністю виробництва і більшою вибірковою дією на лігнін [4]. Серед органосольвентних способів одним із найбільш перспективних вважається пероцтовий метод одержання

ВНФ із рослинної сировини, застосування якого виключає подальший процес вибілювання технічної целюлози хлормісткими сполуками.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Проведені попередні дослідження процесу пероцтової делігніфікації стебел пшеничної соломи показали, що одержана целюлоза має високий вихід і білість, але разом з тим і високу зольність та містить більше 2% залишкового лігніну [5]. Така целюлоза не може бути використана без додаткової обробки для подальшої хімічної переробки.

В зв'язку з тим, що пшенична солома має високу зольність 6,4–6,9%, яка в основному зосереджена в вузлах рослинної сировини і основним компонентом якої є диоксид кремнію, що знаходиться в рослинній сировині у вигляді монокремніевої кислоти, яка накопичується і утворює в результаті процесу полімеризації целюлозно-кремнієву структуру. Так як ця структура добре розчиняється в розчині луку, тому метою даних досліджень було видалення аморфного диоксиду кремнію з рослинної сировини і руйнування целюлозно-кремнієвої структури.

Мета статті: дослідити вплив лужної екстракції стебел пшеничної соломи на показники якості пероцтової солом'яної целюлози для подальшої її хімічної переробки.

Виклад основного матеріалу. Експериментальна частина. Для проведення досліджень з отримання пероцтової целюлози використано висушені на повітрі стебла пшеничної соломи, яку було заготовлено після закінчення вегетативного періоду в сільськогосподарських підприємствах Черкаської області. Хімічний аналіз стебел пшеничної соломи було виконано у відповідності зі стандартними методиками [6]. В результаті визначень було одержано наступний хімічний склад стебел соломи: вміст целюлози – 45,6%; лігніну – 17,1%; смоли, жири, воски – 5,4%; пентозани – 25,8%; розчинність у воді – 10,6%; розчинність у NaOH – 37,2%; зола – 4,2% від маси абс. сух. сировини.

Стебла пшеничної соломи відсортовувалися від сторонніх домішок (листя, колосків, трави), подрібнювалися до розмірів 3–5 мм і зберігалися в ексикаторах для підтримання постійної вологості та хімічного складу.

Для зниження вмісту мінеральних речовин проводили попередню екстракцію подрібнених стебел пшеничної соломи розчинами NaOH різної концентрації. Для цього наважки подрібнених стебел соломи поміщали в термостійкі конічні колби, додавали розчин луку необхідної

концентрації і з'єднували колби зі зворотними холодильниками. Для забезпечення температури процесу $90 \pm 2^\circ\text{C}$ колби встановлювали на водяних банях. Екстракцію лугом проводили протягом 20–80 хв., за концентрації розчину NaOH 20, 30, 40 та 50 г/л та гідромодуля 10:1. Після закінчення обробки ВНФ промили дистильованою водою до нейтрального середовища, висушували на повітрі і визначили показники якості за стандартними методиками [7].

Наступним етапом обробки солом'яних ВНФ було проведення процесу варіння целюлози су-

мішню льодяної оцтової кислоти і 35%-го H_2O_2 у співвідношеннях 30:70 об'ємних% за гідромодуля 10:1, температури $90 \pm 2^\circ\text{C}$, тривалістю 90 хв. Процес варіння проводили у термостійких конічних колбах, встановлених на азбестових сітках і з'єднаних зі зворотними холодильниками. Після закінчення варіння целюлозу промили дистильованою водою до нейтральної реакції, висушували на повітрі та визначили її показники якості.

Результати та обговорення. Виходячи з аналізу літературних даних лужну обробку рослинної сировини зазвичай проводять за концентрації NaOH 40 г/л, тривалістю 120 хв [8]. В роботі було розширено діапазон концентрацій лугу від 10 до 50 г/л. Результати екстракції стебел пшеничної соломи розчином NaOH за різної концентрації лугу на показники якості солом'яних ВНФ наведено на рис. 1.

З наведених на рис. 1 даних видно, що зі збільшенням тривалості екстракції відбувається зниження вмісту золи у солом'яних ВНФ порівняно із вихідною рослинною сировиною на 2,9–3,3%. Це пояснюється тим, що під час даного процесу відбувається переведення у розчин мінеральних речовин, які містяться у стеблі соломи. Слід зауважити, що зменшується і вміст залишкового лігніну, основна його кількість переходить до варильного розчину вже за концентрації лугу 30 г/л і тривалості обробки 60 хв. Подальше збільшення концентрації лугу не призводить до значних змін вмісту мінеральних речовин та залишкового лігніну в одержаному солом'яному ВНФ. Крім того, відбувається часткове видалення геміцелюлоз у результаті гідролізу низькомолекулярних фракцій целюлози, що призводить до зниження виходу ВНФ на 10–12%.

З метою зменшення вмісту мінеральних речовин та залишкового лігніну проводили процес варіння целюлози розчином пероцтової кислоти (табл. 1).

Як видно із даних табл. 1, підвищення тривалості лужної екстракції з подальшим варінням розчином пероцтової кислоти знижує вміст золи у солом'яній целюлозі. Зменшення виходу целюлози зумовлене деструкцією вуглеводної частини та переходом до розчину лігніну, екстрактивних речовин, золи і низькомолекулярних вуглеводних сполук. Також спостерігається зміна забарвлення солом'яної целюлози із золотаво-жовтого на білий. Це зумовлено тим, що пероцтова кислота не тільки руйнує молекулу лігніну, діючи на ароматичні кільця його молекул, а й спричиняє деструкцію хромофорних груп. При цьому, як видно з даних табл. 1, зі зростанням концентрації NaOH від 30 до 50 г/л під час лужної екстракції рослинної сировини з подальшим пероцтовим варінням целюлози не призводить до значного зменшення зольності целюлози і вмісту залишкового лігніну. Тому процес екстракції стебел пшеничної соломи доцільно проводити за концентрації NaOH не більше 30 г/л.

Отримана за таких умов солом'яна целюлоза має зольність 0,37% і вміст залишкового лігніну 0,42%. Отримані дані свідчать про те, що дана целюлоза придатна не лише для виробництва вибілених видів картонно-паперової продукції, а і для хімічного перероблення [9, 10].

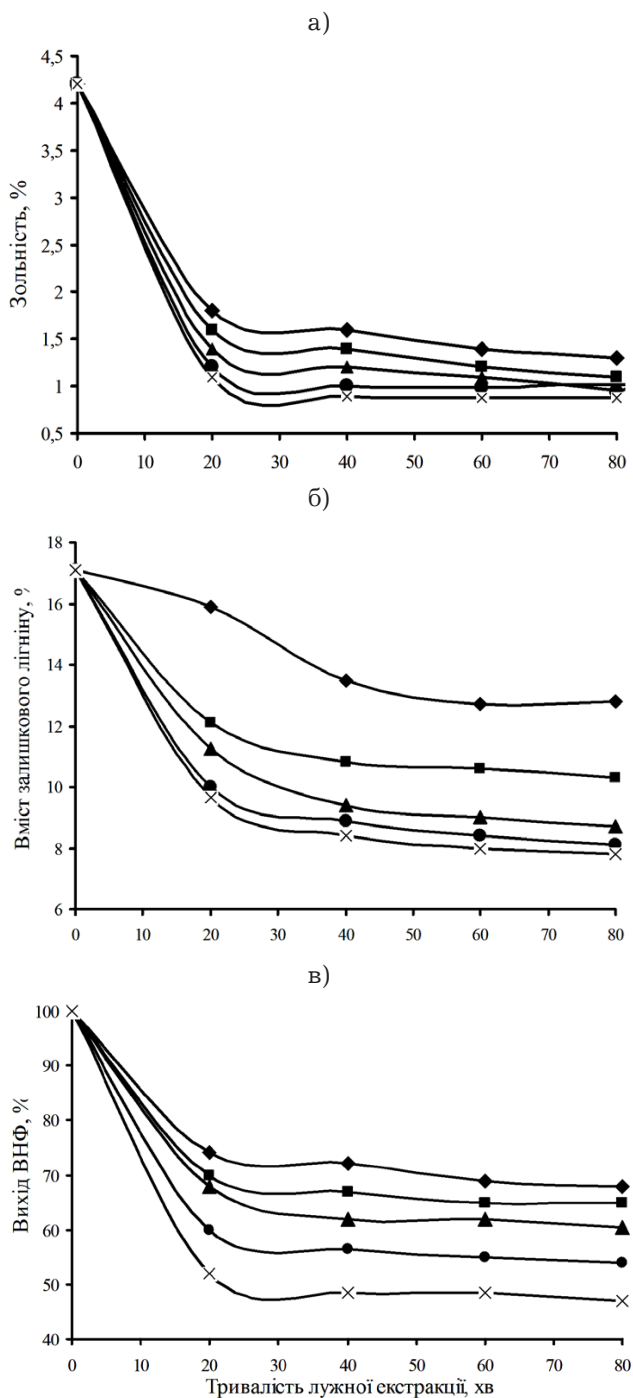


Рис. 1. Залежність показників якості солом'яних ВНФ від тривалості екстракції лугом за різної концентрації NaOH: а – зольність, %; б – вміст залишкового лігніну, %; в – вихід, %

Таблиця 1

Показники якості пероцтової солом'яної целюлози

Екстракція NaOH		Пероцтове варіння	Вихід, % від а.с. с.	Вміст лігніну, % від а.с. с.	Зольність, % від а.с. с.	Сульфатна зола, % від а.с. с.	Білість, %	Ступінь полімеризації
Концентрація NaOH, г/л	Тривалість обробки, хв							
10	20	Т = 90°C Тривалість варіння = 60 хв	69,9	6,00	1,19	1,66	56	510
	40		69,1	6,12	1,07	1,34	58	470
	60		66,6	5,65	0,97	1,22	60	430
	80		66,3	5,32	0,92	1,09	64	415
30	20		64,4	0,91	0,86	0,97	76	420
	40		62,9	0,82	0,70	0,82	78	380
	60		61,2	0,47	0,48	0,61	80	325
	80		60,4	0,42	0,37	0,49	84	285
50	20		57,4	0,64	0,71	0,89	77	360
	40		57,1	0,53	0,51	0,76	80	320
	60		55,4	0,39	0,42	0,53	81	265
	80		55,2	0,33	0,34	0,45	85	220

Висновки і пропозиції. Досліджено вплив лужної екстракції стебел пшеничної соломи на показники якості органосольвентної солом'яної целюлози. Встановлено, що підвищення концентрації розчину гідроксиду натрію і тривалості стадії лужної екстракції зменшує вміст мінеральних речовин та залишкового лігніну в солом'яних волокнистих напівфабрикатах. Показано, що застосування пероцтового варіння сприяє подальшому зменшенню мінеральних речовин у солом'яній целюлозі.

Запропонована технологія одержання солом'яної целюлози із застосуванням органічних речовин не містить шкідливих сірко- і хлорвмістних сполук і тому є екологічно більш чистою та дозволить одержати целюлозу, яка буде придатна не лише для виробництва картонно-паперової продукції, а і для хімічної переробки. Перспективи подальших досліджень полягають в одержанні мікрокристалічної целюлози на основі розробленої технології.

Список літератури:

1. Вураско А.В. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозного материала при комплексной переработке сельскохозяйственных культур / А.В. Вураско, Б.Н. Дриккер, А.Р. Галимова, Е.А. Мозырева, Н.Н. Гулемина, Л.А. Земнухова // Химия растительного сырья, 2006. – № 4. – С. 5–10.
2. Невмываный С., Кай-Эрик Волюмари Возможности переработки соломы для производства целлюлозы в Украине. – Киев. – 2013. – С. 20.
3. Хинчич О.А., Сокаррас А., Релли Б.О. Перспективы формирования волокон и пленок из растворов производных багассной целлюлозы // Тез. докл. Всес. научно-техн. конф. «Химия, технол. и применение целлюлозы и ее производных» – Черкассы, 1990. – С. 239–240.
4. Примаков С.П., Барбаш В.А., Червопкіна Р.І. Виробництво сульфитної та органосольвентної целюлози. Навчальний посібник – Київ: ЕКМО. – 2009. – 279 с.
5. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М., 1991. – 320 с.
6. Барбаш В. А., Трэмбус І. В., Гапон О. С., Шевченко В. М. Одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів пероцтовим способом делігніфікації // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2010. – № 3. – С. 42–49.
7. Примаков С.Ф., Милосердов В.П., Кухникова М.С. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству. – М.: Лесн. пром-сть, – 1980. – 168 с.
8. Москалева В.Е. Диагностические признаки недревесных растительных и химических волокон / В.Е. Москалева, З.Е. Брянцева, Е.В. Гончаров и др. – М.: Лесная пром-сть, 1981. – 120 с.
9. Барбаш В.А., Трэмбус І.В. Органосольвентные способы получения волокнистых полуфабрикатов из пшеничной соломы // Энерготехнология и ресурсосбережение. – 2009. – № 1. – С. 37–41.
10. Барбаш В.А., Нагорна Ю.М. Розробка технології одержання мікрокристалічної целюлози із волокон льону // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – Т. 1, № 5(73). – С. 42–46.

Трэмбус І.В., Савченко С.С., Сыротюк С.В.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛОМЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Аннотация

Исследовано влияние предварительной экстракции стеблей пшеничной соломы на показатели качества перуксусной соломенной целлюлозы. Определены оптимальные условия проведения щелочной экстракции стеблей соломы. Установлено, что проведение щелочной обработки и перуксусной варки приводит к получению целлюлозы, которая по своим показателям качества может быть использована для химической переработки.

Ключевые слова: солома, щелочная экстракция, перуксусная варка, целлюлоза, показатели качества.

Trembus I.V., Savchenko S.S., Syrotuk S.V.

National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

STRAW PRODUCING CELLULOSE FOR CHEMICAL PROCESSING

Summary

The effect of pre-treatment alkaline broken rice straw quality perotstovoyi straw pulp. The optimum conditions of alkaline extraction of broken rice straw. Found that of alkaline treatment and perotstovoho cooking results in cellulose, which by its quality indicators can be used for chemical processing.

Keywords: straw, alkaline extraction, perotstove cooking, cellulose, quality.