

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 661.123

В.А. Барбаш, Ю.М. Нагорна

ВПЛИВ СТАДІЙ ОБРОБКИ ВОЛОКОН ЛУБ'ЯНИХ КУЛЬТУР НА ПОКАЗНИКИ
МІКРОКРИСТАЛІЧНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ

The process of obtaining microcrystalline cellulose from non-wood plant bast fibers (flax, hemp, kenaf) with using preliminary acid hydrolysis, alkaline sulfite -alcohol method delignification and oxidation-organosolvent processing was investigated. It is established that the conduct preliminary acid hydrolysis in the first step of obtaining microcrystalline cellulose can significantly reduce the mineral content (at 62–75 %), partly yield of pulp (at 9–12 %) and residual lignin content (at 20–30 %) compared of feedstock. Carrying out of organosolvent delignification reduces to 1 % content of residual lignin in the pulp of all studied fibers. Reduced the number of stages of the technological process of microcrystalline cellulose by combining the processes of bleaching and hydrolysis of organosolvent cellulose from plant bast fibers with using a mixture of acetic acid and hydrogen peroxide concentration of 35 and 30 %, respectively. The resulting microcrystalline cellulose from plant bast fibers meets the standard and is recommended for use in pharmaceutical companies as a filler for the manufacture of medical tablets.

Keywords: microcrystalline cellulose, bast plant, delignification, bleaching, hydrolysis.

Вступ

Мікрокристалічна целюлоза (МКЦ) широко застосовується в різних галузях промисловості: фармацевтичній, харчовій, косметичній, а також у стоматології та медицині. МКЦ, на відміну від технічної целюлози, має вищу гігроскопічність, кращу сорбційну здатність і практично застосовується у вигляді неволоконистої форми як загущувач фарб, сорбент, інертний носій для вітамінів й антибіотиків, використовується як пористі матеріали та катализатори [1]. У фармацевтичній галузі одним із основних наповнювачів лікарських пігулок є МКЦ, яка забезпечує необхідну масу пігулок при незначних дозуваннях лікарських речовин. У разі прямого пресування суміші МКЦ проявляє зв'язуючі властивості та покращує змащування пігулок. Із неї також виготовляють адгезивні стоматологічні матеріали та гігієнічні серветки. За ретельної диспергації МКЦ у воді утворюється стабільний колоїдний гель, який широко використовується в косметичній і фармацевтичній промисловості як допоміжний інгредієнт лікарських мазей [2].

Більшість існуючих на сьогодні технологій одержання МКЦ потребують великих витрат води, хімікатів, енергії із застосуванням як сировини переважно хвойної деревини або бавовни, які мають більш довгі і більш однорідні за структурою волокна порівняно з листяною целюлозою [3]. Україна як держава з розвиненим сільським господарством щорічно вирощує велику кількість зернових і технічних культур, у результаті переробки яких утворюється значна кількість лігноцелюлозовмісних матеріалів. Вони можуть розглядатися як сировинна база

для виробництва целюлози, зокрема для хімічної і фармацевтичної промисловості. Серед сільськогосподарських культур, які мають більш довгі волокна, як альтернативні джерела замість імпортової бавовняної та хвойної целюлози можна розглядати волокна таких рослин, як льон, коноплі та кенаф. Льон (*Linum*) – це багаторічна трав'яниста рослина роду льонових із тонким стеблом висотою близько 1,5 м. Стебло льону містить 75 % коротких волокон (костриці) і до 25 % довгих луб'яних волокон, довжина яких коливається від 9 до 70 мм [3]. Кострицю льону використовують для виготовлення паперу, а лляні волокна – для виробництва целюлози для хімічної переробки. Коноплі (*Cannabis*) – рід однорічних лубоволокнистих рослин родини конопляних розоцвітих, що належать до технічних прядильних культур і використовуються для виготовлення канатів, шпагату, а відходи (костриця) – у целюлозно-паперовій промисловості, будівництві або як паливо. Луб'яні волокна конопель становлять 20–25 % від об'єму стебел, менш еластичні, але міцніші, ніж волокна льону, мають довжину від 5 до 55 мм [3]. Кенаф (*Hibiscus cannabinus*) – однорічна трав'яниста рослина родини мальвових, висота якої досягає 4–5 м. Волокна, що отримують зі стебел цієї рослини, належать до луб'яних волокон з обсягом 16–20 % від загальної ваги стебла [4].

У світовій целюлозно-паперовій промисловості найбільш поширеними методами одержання целюлози є сульфатний і сульфідний способи делігніфікації рослинної сировини, які, на жаль, забруднюють навколишнє середовище шкідливими сірковмісними сполуками [3].

Щорічне збільшення обсягів використання МКЦ потребує вирішення питання використання місцевої сировини і заміни існуючих технологій отримання мікрокристалічної целюлози на більш екологічно безпечні та економічно привабливі методи одержання целюлози із різних видів рослинної сировини. До таких методів належать так звані органосольвентні способи делігніфікації [5]. Серед них одним із найбільш перспективних є лужно-сульфітно-спиртовий спосіб делігніфікації рослинної сировини із використанням як органічного розчинника етанолу, а як каталізатора – антрахінону. За такого екологічно безпечного процесу можна отримати целюлозу із рослинної сировини з більш високим виходом, ніж при сульфатному і сульфітному варіннях, та з фізико-механічними показниками, які не поступаються сульфатній целюлозі [6].

Постановка задачі

Метою роботи є дослідження процесу одержання МКЦ із вітчизняної довговолокнутої недеревної рослинної сировини екологічно більш безпечними способами переробки волокон льону, конопель і кенафу.

Для досягнення мети поставлено такі задачі: дослідити та проаналізувати вплив основних технологічних параметрів попереднього гідролізу та лужно-сульфітно-спиртового варіння на якість одержаної МКЦ; скоротити кількість стадій технологічного процесу одержання МКЦ за рахунок об'єднання процесу вибілювання та гідролізу; визначити оптимальні концентрації реагентів, за яких показники одержаної МКЦ будуть задовольняти вимоги стандарту.

Методи досліджень

Для одержання мікрокристалічної целюлози у роботі використовувалися волокна таких представників вітчизняної довговолокнутої недеревної рослинної сировини: льону і конопель врожаю 2008 р. з Чернігівської обл. та кенафу врожаю 2005 р. з Херсонської обл.

Для отримання целюлози в лабораторних умовах волокна рослинної сировини відсортовувалися від сторонніх домішок (костриці, листя, волоті), подрібнювалися до розмірів 20 ± 5 мм і зберігалися в ексикаторах для підтримання постійної вологості та хімічного складу. Кількість костриці у волокнах льону, конопель та кенафу не перевищувала 5 %. Кислот-

ний передгідроліз і варіння рослинної сировини здійснювали в сталевих автоклавах об'ємом 400 см^3 у гліцериновій бані за заданими температурним режимом та гідромодулем 5:1. Кислотний передгідроліз проводили розчином H_2SO_4 у концентрації 0,5 % за температури 130°C упродовж 120 хв. Як варильний розчин використовували розчин сульфату натрію та їдкового натру в об'ємному співвідношенні 80:20 %, з витратою 35 % від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.), за об'ємного співвідношення етилового спирту до води 35:65 % і витрати антрахінону 0,1 % від маси а.с.с. Температура варіння становила 170°C , тривалість – 240 хв. Такі значення технологічних параметрів варіння органосольвентної целюлози із недеревної рослинної сировини визначені як оптимальні на основі проведених раніше досліджень [6, 7]. Після закінчення варіння автоклави охолоджувалися проточною водою, целюлозу промивали, сушили до повітряно-сухого стану, визначали її вихід, зольність і вміст залишкового лігніну відповідно до прийнятих методик [8].

Вибілювання органосольвентної целюлози із досліджених представників рослинної сировини проводили сумішшю пероксиду водню та оцтової кислоти за різних співвідношень компонентів у розчині за температури $100\text{--}105^\circ\text{C}$, гідромодуля 10:1, упродовж 2,5 год.

Вміст лігніну в целюлозі визначали відповідно до ГОСТ 11960, вміст золи – за ГОСТ 18461, середній ступінь полімеризації целюлози – за ГОСТ 9105 вимірюванням в'язкості розбавлених мідно-аміачних розчинів целюлози.

Аналіз отриманих результатів

З метою прискорення процесу вилучення із рослинної сировини геміцелюлоз, підвищення їх розчинності в процесі органосольвентного варіння, часткового зменшення вмісту лігніну, мінеральних та екстрактивних речовин у кінцевому волокнутому матеріалі на першій стадії обробки вказаних вище волокон рослинної сировини проводився кислотний передгідроліз. Показники якості волокнистих напівфабрикатів (ВНФ) із волокон досліджених представників недеревної рослинної сировини, одержаних після проведеного кислотного передгідролізу (КПГ) за вказаних вище умов, наведено в табл. 1.

Як видно з даних табл. 1, вихід ВНФ після проведення кислотного передгідролізу рослинної сировини знизився за рахунок часткової

Таблиця 1. Показники якості ВНФ із рослинної сировини після кислотного передгідролізу

Рослинна сировина	Вихід ВНФ, % від маси а.с.с.	Вміст лігніну, %		Вміст золи, %	
		початковий	після КПП	початковий	після КПП
Льон	88,9	10,5	8,5	2,0	0,47
Коноплі	91,1	5,76	4,1	1,2	0,45
Кенаф	87,8	14,3	10,3	3,4	0,97

деструкції полісахаридів та зменшення вмісту мінеральних й екстрактивних речовин. У процесі кислотного передгідролізу значення вмісту лігніну і мінеральних речовин (золи) у ВНФ, порівняно з початковими даними, помітно зменшились, що свідчить про доцільність використання такої обробки в технології одержання мікрокристалічної целюлози із недеревної рослинної сировини. Слід відзначити, що стадія кислотного передгідролізу істотно зменшує вміст мінеральних речовин у волокнах льону (у 4,2 разу), кенафу (у 3,5 разу) і в 2,6 разу у волокнах конопель. Це свідчить про взаємодію розчину сульфатної кислоти з мінеральними речовинами волокон, що дає змогу виводити їх із рослинної сировини.

На наступному етапі дослідження проводили лужно-сульфідно-спиртове варіння з метою інтенсифікації процесів розщеплення α - і β -етерних алкіларильних зв'язків макромолекул лігніну і переведення продуктів деструкції лігніну та екстрактивних речовин рослинної сировини до варильного розчину [5]. Показники якості органосольвентної целюлози, одержаної після проведення лужно-сульфідно-спиртового варіння за вказаним вище режимом, наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Показники якості органосольвентної целюлози

ВНФ після КПП із рослинної сировини	Вихід целюлози, % від маси а.с.с.	Вміст лігніну, % від маси а.с.с.	Вміст золи, % від маси а.с.с.
Льон	61,2	0,96	0,68
Коноплі	63,4	0,70	0,56
Кенаф	57,2	0,99	1,29

Із даних табл. 1 і 2 видно, що проведення лужно-сульфідно-спиртового варіння сприяє глибокому проходженню процесу делігніфікації рослинної сировини, яке зумовлює значне (до 1 %) зменшення вмісту залишкового лігніну в целюлозі. Незначне підвищення вмісту золи в

органосольвентній целюлозі після лужно-сульфідно-спиртового варіння пояснюється підвищенням вмісту мінеральних речовин за рахунок дії хімічних реагентів варильного розчину на компоненти рослинної сировини.

З метою подальшого зменшення вмісту лігніну та залишкового вмісту мінеральних речовин (зольності), а також підвищення білості і зменшення ступеня полімеризації (СП) мікрокристалічної целюлози в роботі проведено стадію вибілювання та гідролізу одержаних органосольвентних целюлоз. Як хімікати для проведення стадії вибілювання і гідролізу замість традиційно екологічно небезпечних хлорвмісних реагентів взято суміш пероксиду водню та оцтової кислоти. Поєднання цих хімічних речовин є більш екологічно безпечним і дає змогу об'єднати процеси вибілювання і гідролізу целюлози в одну стадію. Пероксид водню є м'яким окиснювачем лігніну, а оцтова кислота створює необхідне кислотне середовище для ефективного проведення процесів вибілювання і гідролізу. Показники якості мікрокристалічної целюлози після проведення процесів вибілювання та гідролізу наведено в табл. 3.

Як видно з даних табл. 3, збільшення концентрації оцтової кислоти та пероксиду водню в розчині призводить до очікуваного зменшення вмісту золи та ступеня полімеризації мікрокристалічної целюлози. Залежно від природи вихідної сировини, її хімічного складу й анатомічної будови спостерігається різний ступінь видалення мінеральної частини із волокон досліджуваних луб'яних рослин. Виходячи із отриманих результатів, для проведення процесів вибілювання і гідролізу органосольвентної целюлози із волокон льону і конопель рекомендується використовувати концентрації оцтової кислоти та пероксиду водню у розчині 35:30 % відповідно, оскільки при цьому одержана МКЦ задовольняє показники стандарту [9]. Одержана за таких умов МКЦ із волокон кенафу не відповідає вимогам нормативних документів і потребує подальшої розробки режимів їх обробки.

Таблиця 3. Показники якості МКЦ після окиснювально-органосольвентної обробки

Органосольвентна целюлоза із рослинної сировини	Концентрація компонентів у розчині, %		Колір	Вихід МКЦ, % від маси а.с.с.	Вміст золи, % від маси а.с.с.	рН	СП
	Оцтова кислота	Пероксид водню					
Льон	10	10	Сірий порошок	77,3	0,43	7,0	359
	20	20	Сірий порошок	62,0	0,28	6,5	295
	35	30	Білий порошок	56,1	0,1	5,7	179
Коноплі	10	10	Білий порошок	85,0	0,39	6,9	318
	20	20	Білий порошок	73,8	0,17	6,5	250
	35	30	Білий порошок	66,3	0,09	5,6	190
Кенаф	10	10	Сірий порошок	70,0	1,12	6,5	255
	20	20	Білий порошок	64,7	0,89	6,0	183
	35	30	Білий порошок	51,1	0,75	5,3	115
Вимоги стандарту до МКЦ [9]			Білий або сіро-жовтий порошок	—	Не більше 0,3	5–7,5	Не більше 200

Висновки

Переробка вітчизняної довговолокнистої рослинної сировини льону та конопель з використанням кислотного передгідролізу, лужно-сульфітно-спиртового варіння та окиснювально-органосольвентної обробки оцтовою кислотою і пероксидом водню дає змогу одержати мікрокристалічну целюлозу, яка відповідає вимогам стандарту і рекомендується для використання у фармацевтичній галузі як наповнювач для виготовлення ліків у формі пігулок.

Список літератури

1. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск, 2002. – 414 с.
2. Галлиулина Т.Н. Оптимизация состава и технологии таблеток // Фармация. – 2001. – № 6. – С. 23–31.
3. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / Упоряд. В.Г. Харазов и др. (Сырье и производство полуфабрикатов). – СПб.: Политехника, 2003. – Ч. 2. Производство полуфабрикатов. – 633 с.
4. Примаков С.Ф. Барбаш В.А. Технология паперу і картону: Навч. посіб. – К.: ЕКМО, 2008. – 424 с.
5. Примаков С. Ф. Барбаш В.А., Червопкіна Р.І. Виробництво сульфитної та органосольвентної целюлози: Навч. посіб. – К.: ЕКМО, 2009. – 280 с.
6. V. Barbash et al., "Obtaining pulp from corn stalks", Chemistry & Chemical Technol., no. 1, pp. 83–87, 2012.
7. Барбаш В.А., Трембус И. В. Органосольвентные способы получения волокнистых полуфабрикатов из пшеничной соломы // Энерготехнология и ресурсосбережение. – 2009. – № 1. – С. 37–41.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 320.
9. Целлюлоза микрокристаллическая: ТУ 9199-001-07508109-2004.

Рекомендована Радою
інженерно-хімічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
22 листопада 2013 року