

Досліджено процес одержання мікрокристалічної целюлози із волокон льону з використанням натронного варіння, вибілювання та гідролізу. Встановлено, що використання запропонованої технологічної схеми дає можливість отримати мікрокристалічну целюлозу із волокон льону, що відповідає вимогам нормативних документів. Одержана мікрокристалічна целюлоза із волокон льону рекомендується для використання у хімічній галузі в якості сорбенту, наповнювача у виробництві пластичних мас, стабілізатору водневих фарб та інших емульсій

Ключові слова: мікрокристалічна целюлоза, волокно льону, хелатуюча обробка, вибілювання, гідроліз

Исследован процесс получения микрокристаллической целлюлозы из льна с использованием натронной варки, отбеливания и гидролиза. Установлено, что использование предложенной технологической схемы позволяет получить микрокристаллическую целлюлозу с волокон льна, которая соответствует требованиям нормативных документов. Полученная микрокристаллическая целлюлоза из льна рекомендуется для использования в химической отрасли в качестве сорбента, наполнителя в производстве пластических масс, стабилизатора водородных красок и других эмульсий

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза, волокно льна, хелатирующая обработка, отбеливание, гидролиз

УДК 661.123
DOI: 10.15587/1729-4061.2015.36013

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МІКРО- КРИСТАЛІЧНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ ВОЛОКОН ЛЬОНУ

В. А. Барбаш

Кандидат хімічний наук, доцент*

E-mail: v.barbash@kpi.ua

Ю. М. Нагорна

Аспірант*

E-mail: honda2907@gmail.com

*Кафедра екології та технології

рослинних полімерів

Національний технічний

університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03057

1. Вступ

Дослідження в області хімії і технологій природних високомолекулярних з'єднань рослинного походження створюють наукову базу раціонального використання відновлюваної сировини і мають важливе значення для одержання товарів широкого споживання. Одним із основних споживачів рослинної сировини залишається целюлозно – паперова промисловість, яка в якості сировини переважно використовує деревину хвойних та листяних порід. Для країн з обмеженими запасами деревини актуальним є використання недеревної рослинної сировини для виробництва целюлози та інших видів волокнистих напівфабрикатів (ВНФ). Основними перевагами недеревних волокон є те, що їх переробка у волокнисту масу є більш економічною, можлива у невеликих об'ємах і за досить простими технологіями, які вимагають відносно невеликих капіталовкладень [1].

Завдяки своїм цінним властивостям целюлоза успішно знаходить своє застосування не лише у виробництві картонно – паперової продукції, але і в інших галузях промисловості: хімічній, харчовій, фармацевтичній, косметичній. Зокрема, широкого вжитку в якості сорбентів для масел і жирів, наповнювача для різних форм лікарських засобів, харчової добавки у продуктах харчування набула мікрокристалічна целюлоза (МКЦ) [2, 3].

Традиційною сировиною для одержання мікрокристалічної целюлози є бавовна та деревина, переважно хвойні породи. В той же час мікрокристалічну целюлозу можна одержати із волокон льону, які мають відносно високий вміст целюлози (63–67 %) і низький вміст лігніну (8–11 %) у порівнянні з деревиною. Тому розробка ресурсозберігаючої технології одержання мікрокристалічної целюлози із вітчизняної рослинної сировини, зокрема волокон льону, є актуальною задачею для підприємств целюлозно – паперової і хімічної промисловості.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

У роботі [4] визначено різні способи одержання МКЦ: механічний, термомеханічний, хімічний, радіаційно – хімічний методи одержання целюлози, а також спосіб висадження целюлози у формі порошку із її розчинів. Отримані зразки порошкоподібної целюлози відрізняються за морфологічною будовою, ступенем кристалічності і ступенем полімеризації (СП), хімічними і гранулометричними властивостями. Так, наприклад, за механічної обробки бавовняної целюлози не відбувається значного видалення аморфної частини целюлози, в результаті чого отримується препарат з низьким ступенем кристалічності і відносно високим значенням СП (200–600). І тільки у процесі гідролізу із целюлози видаляється значна частина аморфної

фракції, що дозволяє одержати продукт із високим ступенем кристалічності (78–80 %), з низьким значенням СП (160–250) і розміром частинок 40–500 мкм [5].

Мікрокристалічна целюлоза повинна відповідати вимогам нормованих показників, серед яких є, зокрема, вміст мінеральних речовин. З літературних джерел відомо [6–8], що використання хелатуючих реагентів дає можливість видалити із деревини метали змінної валентності, зокрема міді, заліза та марганцю, які входять до складу мінеральної частини рослинної сировини. В якості хелатуючого реагенту використовують трилон Б (дінастрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти), який суттєво підвищує ефективність пероксидного вибілювання у порівнянні з іншими хелатуючими реагентами, що встановлено нашими попередніми дослідженнями [6]. Крім того, трилон Б має меншу вартість і добре розчиняється у воді у порівнянні із етилендіамінтетраоцтовою кислотою (ЕДТА). Відомо [7], що трилон Б реагує у розчинах із катіонами металів, що обумовлюється присутністю в його молекулі одночасно декількох солеутворюючих карбоксильних груп, а також атомів азоту, які проявляють електродонорні комплексоутворюючі властивості. У трилонатах катіони металу з'єднуються з атомами кисню карбоксильних груп, а також утворюють координаційні зв'язки з атомами азоту. Реакція між трилоном Б і катіонами металів протікає за різних значень рН середовища. Так, наприклад, повне зв'язування лужноземельних металів відбувається лише у лужному середовищі, тоді як деякі тривалентні метали реагують із трилоном Б у кислому середовищі навіть за досить низьких значень рН розчину [8]. Але відомості щодо видалення мінеральних речовин із лляної целюлози з використанням хелатуючих реагентів відсутні.

Для досягнення необхідного значення ступеня полімеризації МКЦ із рослинної сировини найбільше розповсюдження набули кислотні способи гідролітичної деструкції целюлози, в ході якої дією кислот, перш за все, на аморфні ділянки відбувається руйнування 1–4–глікозидних зв'язків в макромолекулі целюлози, що призводить до підвищення кристалічності і зменшення ступеня полімеризації целюлози. Для гідролізу целюлози частіше використовують неорганічні кислоти: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 [9], з наступною механічною дезінтеграцією гідролізованої целюлози для отримання частинок розміром 10 – 300 мкм з високим ступенем кристалічності.

Перспективними реагентами для гідролізу целюлози є також кислоти Льюїса [10]. Процес взаємодії целюлози з хлоридами полівалентних металів (AlCl_3 , TiCl_4) призводить до глибоких змін в хімічній і надмолекулярній структурі целюлозного матеріалу [11, 12]. Дані щодо технологічних параметрів процесу гідролізу вибіленої лляної целюлози для одержання МКЦ в літературі відсутні.

3. Мета та задачі дослідження

Мета роботи полягає у розробці ресурсозберігаючої технології одержання мікрокристалічної целюлози із волокон льону.

Для досягнення цієї мети вирішувалися наступні задачі:

1. Зменшення вмісту залишкових мінеральних речовин у льяній целюлозі і встановлення оптимальних параметрів процесу вибілювання лляної целюлози без використання шкідливих хлормістких сполук;

2. Визначення основних технологічних параметрів процесу гідролізу вибіленої лляної целюлози.

4. Результати хелатуючої обробки лляної целюлози та їх обговорення

В результаті попередніх досліджень [13] визначено оптимальні умови натронного варіння волокон льону, які забезпечують одержання лляної целюлози з наступними показниками якості: вихід – 57,2 %, вміст залишкового лігніну – 1,54 %, вміст золи – 0,46 %, вміст сульфатної золи 0,57 % від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.). За вимогами нормативних документів вміст мінеральних речовин у мікрокристалічній целюлозі повинен бути не більше 0,3 %, що вимагає подальшого видалення мінеральних домішок із лляної целюлози для одержання МКЦ необхідної якості.

Для визначення оптимального значення рН хелатуючої обробки лляної целюлози проведено дослідження за температури обробки 50 °С тривалістю 60 хв, за концентрації целюлозної маси 4 %, витратах трилону Б 2 % від а.с.с. Показники якості та хімічний аналіз лляної целюлози після обробки трилоном Б наведено у табл. 1. Визначення елементного складу зразків золи лляної целюлози виконано шляхом рентгеноспектрального флуорисцентного аналізу на спектрометрі Expert 3L.

Результати рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу показали, що у кислому середовищі із лляної целюлози краще видаляються катіони кальцію, марганцю та магнію, а в лужному середовищі – катіони міді, калію, цинку, а також сполуки кремнію. Слід також відмітити, що вміст катіонів заліза зменшується як у лужному так і кислому середовищі, що можна пояснити наявністю двох – і трьохвалентних форм іонів заліза у волокнах льону. Як видно із даних табл. 1, менший вміст золи спостерігається за рН=3 та рН=12, за яких проведено подальші дослідження по визначенню оптимальних значень. На рис. 1 наведено залежність зміни вмісту золи від витрат трилону Б саме за цими значеннями рН лужного та кислотного середовища.

Із рис. 1 видно, що зі збільшенням витрат трилону Б закономірно зменшується вміст золи від 0,29 % до 0,15 % у кислому середовищі, та від 0,31 до 0,22 % у лужному середовищі. Слід зауважити, що при подальшому збільшенні витрат трилону Б (більше 20 % від а.с.с.) у кислому середовищі відбувається його осадження на волокнах льону у вигляді білого порошку. У лужному середовищі подальше зростання витрат трилону Б не суттєво зменшує значення вмісту золи, тому збільшувати його витрати економічно недоцільно.

На рис. 2 наведено залежність впливу температури та тривалості хелатуючої обробки лляної целюлози на вміст золи за витрат трилону Б 20 % від маси а.с.с.

Як видно із рис. 2, краще «зв'язування» іонів металів у комплекси відбувається за температури 50 °С. Збільшення температури хелатуючої обробки призводить до збільшення вмісту золи у лляній целюлозі, що пояснюється зниженням утворюючих комплексів трилону Б з іонами металів.

Таблиця 1

Показники якості лляної целюлози за різних значень pH хелатуючої обробки

Показники якості, % від маси а.с.с	Значення pH середовища					
	1	3	5	8	10	12
Вихід	94,3	93,1	92,0	93,7	92,2	90,8
Вміст сульфатної золи	0,38	0,27	0,30	0,50	0,46	0,40
Вміст золи	0,29	0,20	0,24	0,41	0,35	0,28
Масова частка елементів, %:						
Mg	3.32±0.625	3.04±0.549	—	6.60±0.760	6.02±0.869	5,03±0,734
Si	16.09±0.210	17.91±0.195	19.92±0.343	3.32±0.751	2.59±0.147	2.12±0.515
P	1.56±0.193	1.45±0.190	0.92±0.409	3.83±1.197	6.62±0.257	3.89±0.006
S	37.06±0.341	38.12±0.301	36.68±0.415	—	8.64±0.192	10.12±0.92
K	10.01±0.10	8.78±0.074	6.81±0.094	4.07±0.013	—	2.02±0.009
Ca	21.97±0.194	20.76±0.158	24.76±0.239	74.51±1.437	71.47±0.712	70.31±0.161
Ti	1.37±0.117	2.06±0.093	1.50±0.143	0.49±0.045	0.48±0.045	0.43±0.062
Cr	0.17±0.034	0.24±0.023	0.18±0.032	0.20±0.018	0.212±0.018	0.16±0.045
Mn	0.075±0.018	0.071±0.014	0.058±0.024	0.37±0.017	0.2970.017	0.10±0.007
Fe	6.15±0.053	2.06±0.052	3.95±0.102	8.29±0.907	3.19±0.048	4.18±0.033
Ni	0.03±0.007	0.05±0.005	—	0.006±0.003	0.01±0.003	0.09±0.006
Cu	2.01±0.051	0.92±0.016	1.81±0.036	—	0.17±0.006	0.37±0.013
Zn	0.44±0.014	0.41±0.017	0.78±0.020	0.36±0.153	0.16±0.005	0.30±0.002
As	0.01±0.003	0.011±0.002	0.014±0.004	—	0.005±0.001	0.003±0.009
Sr	0.01±0.004	0.06±0.003	0.026±0.004	0.30±0.281	0.084±0.002	0.050±0.010
Zr	0.03±0.004	0.88±0.009	0.36±0.008	—	0.009±0.002	0.02±0.014

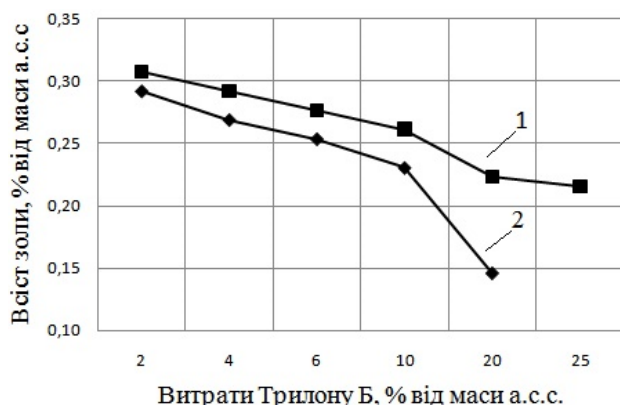


Рис. 1. Залежність вмісту золи лляної целюлози від витрат трилону Б у різних середовищах: pH=12 (1); pH=3 (2)

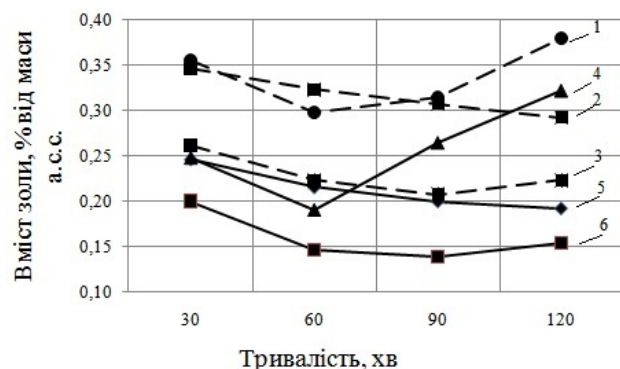


Рис. 2. Залежність вмісту золи лляної целюлози у лужному (---) і кислому (—) середовищах від тривалості хелатуючої обробки за температури: 20 °C (2; 5); 50 °C (3; 6); 90 °C (1; 4)

Оскільки реакція трилону Б із катіонами металів протікає як у кислому, так і лужному середовищі, в роботі проаналізовано варіант комбінування стадій хелатуючої обробки лляної целюлози у кислотному і лужному середовищах за температури 50 °C, концентрації маси 4 %, витрати трилону Б 20 % від а.с.с. впродовж 1 години. За результатами комбінування хелатуючої обробки спочатку у кислому (pH=3), а потім у лужному середовищі (pH=12) середовищах отримали лляну целюлозу із вмістом золи 0,12 %, а за схемою обробки спочатку у лужному (pH=12), а потім у кислому середовищі (pH=3) отримали лляну целюлозу із вмістом золи 0,17 %. Однак, за таких режимів комбінованої хелатування вміст мінеральних речовин у лляній целюлозі

зменшився незначно, тому в подальшому хелатуючу обробку лляної целюлози проводили трилоном Б з витратами 20 % від маси а.с.с. у кислому середовищі за pH=3.

5. Вибілювання лляної целюлози. Дослідження оптимальних параметрів вибілювання лляної целюлози

Вимогами нормативних документів передбачається, що мікрокристалічна целюлоза повинна мати білий або сіруватий колір, а тому процес одержання мікрокристалічної целюлози включає стадію її вибілювання. Для визначення оптимальних схем вибілювання лляної целюлози без використання шкідливих хлорвмісних сполук у роботі досліджувався пероксид водню, який має ефективну вибілюючу дію [14, 15]. Процес вибілювання лляної целюлози проводився за схемою $Q_k - P_1 - P_2$, де Q_k — хелатуюча обробка у кислому середовищі; P_1 та P_2 — пероксидне вибілювання у дві стадії. У зв'язку з тим, що для стабілізації пероксиду водню в процесі вибілювання вводиться незначна кількість розчинів солей магнію та силікату натрію, в роботі досліджено декілька варіантів досягнення лужного середовища з використанням різних солей та лугів, які дозволяють досягти оптимального значення pH (11,5–12).

Процес пероксидного вибілювання лляної целюлози проводили за витрат трилону Б 20 % від маси а.с.с. на стадії хелатуючої обробки та пероксиду водню 5 % і 6 % від маси а.с.с., відповідно, на першій та другій стадіях обробки. Процес пероксидного вибілювання проводився за температури 90 °C впродовж 60 хв за концентрації целюлози 10 % з додаванням в масу для створення необхідного pH розчинів NaOH —

2 %, Na_2SiO_3 – 2 % та MgSO_4 – 0,05 % від маси а.с.с. [11]. Стадії пероксидного вибілювання лляної целюлози проводили за наступними варіантами: 1 – з використанням розчинів солей магнію, силікату натрію та їдкого натру; 2 – без використання розчинів солей; 3 – з використанням розчинів солей, але замість NaOH використовували розчин NH_4OH ; 4 – з використанням лише розчинів солей магнію і введенням NH_4OH на заміну NaOH ; 5 – без використання розчинів солей з додаванням NH_4OH . Показники якості вибіленої лляної целюлози за вказаними варіантами наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Показники якості лляної целюлози після пероксидного вибілювання

№ з/п варіанти вибілювання	Показники якості, % від маси а.с.с.			
	Вихід	Вміст		Вміст лігніну
		сульфатної золи	золи	
1	76,9	0,45	0,32	0,11
2	77,5	0,24	0,20	0,19
3	81,3	0,40	0,30	0,14
4	80,0	0,28	0,21	0,17
5	79,2	0,20	0,14	0,22

Як видно із даних табл. 2, кращі результати отримано під час проведення пероксидного вибілювання без використання розчинів солей (варіанти 2 та 5), які дозволяють отримати менший вміст мінеральних речовин у вибіленій целюлозі. При цьому вибілена лляна целюлоза з використанням розчину аміаку і без додавання солей магнію та силікату натрію (варіант 5) візуально мала темне забарвлення, що свідчить про недостатню ефективність процесу вибілювання і недоцільність його використання в якості альтернативи гідроксиду натрію. Таким чином, рекомендується проводити пероксидне вибілювання лляної целюлози за варіантом 2.

Заключною стадією одержання мікрокристалічної целюлози є гідроліз вибіленої целюлози. Для визначення оптимальних умов гідролізу проводили порівняльні дослідження впливу соляної та сірчаної кислот на показники якості МКЦ. Отримані результати досліджень показали, що зростання концентрації як соляної, так і сірчаної кислот від 0,5 до 6 % від маси а.с.с. не суттєво впливає на вміст сульфатної золи у МКЦ, яка змінювалася від 0,29 до 0,21 %, але суттєво зменшує тривалість переходу вибіленої лляної целюлози до порошкоподібного стану (від 90 до 20 хв). Оптимальними були визначені наступні умови проведення гідролізу вибіленої лляної целюлози: концентрація соляної кислоти 0,5 %, температура 90 °С, гідромодуль 15:1 тривалість 90 хв. За таких умов гідролізу отримано МКЦ з виходом 88,0 %, вмістом лігніну – 0,06 %, сульфатної золи 0,29 % і золи – 0,09 % від маси а.с.с.

На основі проведених досліджень для одержання мікрокристалічної целюлози рекомендується використовувати наступну схему обробки волокон льону:

натронне варіння – вибілювання за схемою $Q_k - P_1 - P_2$ – гідроліз. Використання запропонованої схеми дозволяє одержати мікрокристалічну целюлозу з показниками якості, які наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Показники якості мікрокристалічної целюлози

Показники якості	Вимоги нормативних документів (ТУ 9199-001-07508109-2004)	Результати
Зовнішній вигляд і колір	однорідний порошок білого або злегка жовтувато-сіруватого кольору без сторонніх включень неволокнистого характеру	злегка сіруватого забарвлення без сторонніх включень неволокнистого характеру
Смак	без смаку, під час розжовування не викликає неприємних відчуттів і роздратування	Відповідає
Ступінь полімеризації	не більше 200	189
pH водневої витяжки	5,0–7,5	6,0
Масова доля води, не більше, %	6,0	5,0
Масова доля золи, не більше, %	0,3	0,09

Як видно із даних табл. 3, одержана мікрокристалічна целюлоза із волокон льону відповідає вимогам технічних умов і може бути використана у хімічній промисловості в якості сорбенту, наповнювача у виробництві пластичних мас та стабілізатору водневих фарб та інших емульсій.

6. Висновки

1. Хелатуюча обробка трилоном Б натронної лляної целюлози максимально зменшує вміст мінеральних речовин у кислому середовищі за значень $\text{pH}=3$ і у лужному середовищі за $\text{pH}=12$.

2. Вибілюванням натронної лляної целюлози у дві стадії з витратами перексиду водню, відповідно, 5 і 6 % від маси абсолютно сухої целюлози досягається необхідна білість целюлози без використання шкідливих хлормістких сполук.

3. Проведення гідролізу вибіленої лляної целюлози розчином соляної кислоти концентрацією 0,5 % за температура 90 °С впродовж 90 хвилин призводить до одержання мікрокристалічної целюлози, яка задовольняє вимогам нормативних документів для застосування у хімічній промисловості.

4. Запропонована технологія одержання мікрокристалічної целюлози із волокон льону забезпечує зменшення собівартості готової продукції за рахунок використання вітчизняної щорічно відновлюючої рослинної сировини у порівнянні з імпоротною бавовняною або хвойною целюлозою.

Література

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. (Сырье и производство полуфабрикатов). Ч. 2: Производство полуфабрикатов [Текст]: / упр. В. Г. Харазов и др. – СПб.: Политехника, 2003. – 633 с.
2. Shlieout, G. Powder and Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose With Different Degrees of Polymerization [Text] / G. Shlieout, K. Arnold, G. M ller // AAPS PharmSciTech. – 2002. – Vol. 3, Issue 2. – P. 45–54. doi: 10.1208/pt030211
3. Ardizzone, S. Microcrystalline cellulose powders: structure features and water sorption capability [Text] / S. Ardizzone, F. S. Dioguardi, T. Mussini, P. R. Mussini, S. Rondinini, A. Vertova // Cellulose. – 1999. – Vol. 6. – P. 57–69.
4. Сарымсаков, А. А. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе [Текст] / А. А. Сарымсаков, М. М. Балтаева, Д. С. Набиев, С. Ш. Рашидова, С. М. Югай // Химия растительного сырья. – 2004. – № 2. – С. 11–16.
5. Xiong, R. Comparing microcrystalline with spherical nanocrystalline cellulose from waste cotton fabrics [Text] / R. Xiong, X. Zhang, D. Tian, Z. Zhou, C. Lu // Cellulose. – 2012. – Vol. 19, Issue 4. – P. 1189–1198. doi: 10.1007/s10570-012-9730-4
6. Barbash, V. Obtaining pulp from corn stalks [Text] / V. Barbash, I. Trembus, J. Nagorna // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 1. – P. 83–87.
7. Иванов, Ю. С. Технология целлюлозы. Варочные растворы, варка и отбелка целлюлозы: учебно-практическое пособие [Текст] / Ю. С. Иванов, А. Б. Никандров. – СПб., 2014. – 41 с.
8. Сегеда, А. С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз [Текст] / А. С. Сегеда. – К: ЦУЛ, 2003. – 311 с.
9. Кочева, Л. С. Новые способы получения микрокристаллической целлюлозы [Текст] : матер. II Всерос. конф. / С. В. Кочева // Химия и технология растительных веществ. – Казань, 2002. – С. 140.
10. Торлопов, М. А. Сульфатирование порошковых материалов, полученных деструкцией целлюлозы тетрахлоридом титана [Текст] / М. А. Торлопов, С. В. Фролова, В. А. Демин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15, № 4. – С. 491–496.
11. Фролова, С. В. Получение порошковых материалов деструкцией целлюлозы кислотами Льюиса и их модификация [Текст] / С. В. Фролова, М. А. Торлопов // Химия растительного сырья. – 2007. – № 3. – С. 63–67.
12. Фролова, С. В. Деструкция древесной целлюлозы кислотами Льюиса и получение порошковой целлюлозы [Текст] / С. В. Фролова, В. А. Демин // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 1. – С. 152–156.
13. Барбаш, В. А. Вплив попередньої обробки волокон льону на показники целюлози [Текст] / В. А. Барбаш, Ю. М. Нагорна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 4, № 6 (70). – С. 4–8. doi: 10.15587/1729-4061.2014.25934
14. Пазухина, Г. А. Реагенты для отбелки целлюлозы [Текст] / Г. А. Пазухина, А. В. Авакумова. – Санкт-Петербург, 2002. – 110 с.
15. Li, Z. Using magnesium hydroxide as the alkali source in peroxide bleaching at Irving paper [Text] / Z. Li, R. Court, M. Velliveau, M. Crowell, R. Murphy, A. Gibson, M. Wajer, Y. Ni // Pulp & Paper Canada. – 2005. – Vol. 6. – P. 24–27.