

## ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 661.123

В.А. Барбаш, А.А. Даниленко, Ю.М. Нагорна

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РІЗНИХ СТАДІЙ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ МІКРОКРИСТАЛІЧНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ З ВОЛОКОН КОНОПЕЛЬ НА ПОКАЗНИКИ ЇЇ ЯКОСТІ

A comparative analysis of the chemical composition of the hemp fibers and stalks with cotton and representatives of hardwood and softwood was performed. The possibility of obtaining microcrystalline cellulose from hemp fibers by alkaline sulfite-alcohol delignification with preliminary acid and alkaline hydrolysis was investigated. It was found that carrying out an acid and an alkali pre-hydrolysis reduces the mineral content and partly of residual lignin in the plant material. The various bleaching schemes of organosolvent pulp with using environmentally friendly reagent – hydrogen peroxide were analyzed. It is recommended to perform the process of bleaching organosolvent hemp pulp by scheme Q–P<sub>1</sub>–P<sub>2</sub>–A with the total consumption of hydrogen peroxide up to 12 % by weight of the cellulose with the addition of NaOH solution instead of conventional Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, NaOH и MgSO<sub>4</sub>. It is shown that the performing of the acid pre-hydrolysis of bleached organosolvent hemp pulp by 2,5 N hydrochloric acid allows reducing the degree of polymerization and to obtain microcrystalline cellulose with quality indexes that meet the requirements of the standard.

#### Вступ

Останніми роками зріс попит на природні полімери, зокрема на мікрокристалічну целюлозу, яка широко застосовується в різних галузях промисловості: в харчовій промисловості – як наповнювач і стабілізатор емульсій і кремів (морозиво, кондитерські вироби, соуси), в парфумерній – для виготовлення зубних паст, у фармацевтичній – для виготовлення твердих дозованих лікарських препаратів, у лакофарбовій промисловості – як пігмент, наповнювач і стабілізатор фарб [1].

Основною сировиною для одержання мікрокристалічної целюлози (МКЦ) залишається високоякісна целюлоза з деревини та бавовни. Для країн, які не мають вільних запасів деревини та бавовни, як джерело волокон для одержання МКЦ може розглядатися недеревна рослинна сировина [2].

Кращими показниками характеризується МКЦ із представників недеревної рослинної сировини, які мають більш однорідні довгі клітини – волокна бавовни, льону, конопель. Серед цих рослин однією з найбільш рентабельних сільськогосподарських культур в Україні залишаються коноплі. Сприятливі природні умови, значний запас родючих земель, наявний промисловий і кадровий потенціал сприяють вирощуванню конопель в Україні. З урахуванням того, що один гектар конопель за рік дає приріст маси 6 м<sup>3</sup>, у той час як листяні породи дерев – лише до 3,2 м<sup>3</sup>, заміна деревини коноплями при виготовленні целюлози стає економічно і екологічно доцільною [3].

Відомі різні способи одержання МКЦ для забезпечення необхідного комплексу її власти-

востей: механічний (розмелювання), термомеханічний, хімічний (гідроліз), висадження целюлози з розчину у вигляді порошку [4]. Але в промисловості більшість способів отримання МКЦ базуються на дії на попередньо підготовлену рослинну сировину різних хімічних реагентів, що забезпечує переведення основної маси лігніну, геміцелюлоз, екстрактивних і мінеральних речовин у розчин. Показники целюлози, що одержуються в результаті хімічної обробки, залежать від кількості і послідовності стадій одержання МКЦ, значень їх технологічних параметрів, виду рослинної сировини і хімічних реагентів, що використовуються в процесі її одержання.

Більшість існуючих промислових хімічних способів одержання МКЦ характеризуються забрудненням довкілля, пов'язаним із використанням екологічно шкідливих хімічних речовин, зокрема хлорвмісних реагентів у схемах вибілювання целюлози. У сучасних схемах вибілювання целюлози поряд з гіпохлоритом все частіше застосовують такі хімічні реагенти, як кисень, пероксид водню, озон, пероксокислоти (надкислоти) [5].

Тому пошук нових більш екологічно безпечних способів одержання МКЦ із доступної рослинної сировини залишається актуальною науково-практичною задачею для багатьох галузей промисловості.

#### Постановка задачі

Метою роботи є дослідження впливу різних стадій технологічного процесу одержання мікрокристалічної целюлози з волокон конопель на показники її якості.

Для досягнення вказаної мети були поставлені такі задачі: одержати целюлозу із волокон конопель з використанням стадії попереднього кислотного і лужного гідролізу та лужно-сульфітно-спиртової делігніфікації, визначити вплив різних схем вибілювання на показники якості мікрокристалічної целюлози із волокон конопель.

### Методи дослідження

Для досліджень було використано волокна конопель, які подрібнювались до розмірів  $20 \pm 5$  мм і зберігалися в ексікаторах для підтримання постійної вологості та хімічного складу. Хімічний аналіз волокон конопель (табл. 1) виконано відповідно до стандартних методик [6] і порівняно з бавовником та найбільш поширеними представниками листяних і хвойних порід деревини [7].

Із даних табл. 1 видно, що за хімічним складом волокна конопель близькі до бавовняних волокон і відрізняються від конопляних і бавовняних стебел та представників хвойної (сосна) й листяної (береза) деревини більшим вмістом целюлози, смол, жирів, восків, мінеральних речовин (зольність), але меншим вмістом лігніну і пентозанів. Такий хімічний склад волокон конопель апіорі свідчить про можливість проведення технологічних процесів одержання целюлози за більш м'яких умов хімічної обробки рослинної сировини порівняно з деревиною або стеблами конопель і бавовнику для одержання необхідних показників целюлози.

Волокна конопель у роботі підлягали хімічній обробці. Процес попереднього гідролізу волокон конопель проводили розчином  $H_2SO_4$  концентрацією 0,5 і 1,0 % та NaOH концентрацією 1,0 % за гідромодуля 5:1 і температури в кислототривких сталевих автоклавах місткістю 0,5  $dm^3$ , що занурювалися в нагріту до зада-

ної температури гліцеринову баню. В автоклави завантажували січку, заздалегідь відсортовану і зважену на технічних терезах. Температура процесу контролювалася кожні 10–15 хв. Після закінчення процесу попереднього гідролізу автоклави виймали з бані, охолоджували проточною холодною водою, волокнистий напівфабрикат (ВНФ) промивали, віджимали і сушили до повітряно-сухого стану для визначення таких показників якості ВНФ: вихід ВНФ, вміст залишкового лігніну, вміст золи та сульфатної золи від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.) відповідно до [6].

Варіння целюлози проводили лужно-сульфітно-спиртовим розчином за співвідношення етилового спирту до води 35:65 об. %, за витрати хімікатів 30 % від маси а.с.с., за співвідношення 80 %  $Na_2CO_3$  і 20 % NaOH, з додаванням як каталізатора 0,1 % антрахінону від маси а.с.с. Делігніфікація недеревної рослинної сировини проводилася за гідромодуля 5:1 і температури 175 °С упродовж 240 хв.

Одержану органосольвентну целюлозу з конопляних волокон вибілювали з використанням таких стадій:

- хелатуюча обробка (Q) трилоном Б за витрати 0,2 % від маси а.с.с., за температури 50 °С упродовж 60 хв;
- гіпохлоритне вибілювання (Г) гіпохлоритом кальцію з витратою активного хлору 5–7 % від маси а.с.с., концентрація маси 10 % за температури 30 °С упродовж 60 хв;
- лужна обробка (Л) з витратою гідроксиду натрію 1 % від маси а.с.с., концентрація маси 10 % за температури 50 °С упродовж 60 хв;
- пероксидне вибілювання (П) з витратою пероксиду водню 1–9 % від маси а.с.с., за температури 90 °С упродовж 60 хв, з додаванням розчинів  $Na_2SiO_3$ , NaOH і  $MgSO_4$  або  $NH_4OH$  для запобігання процесу розкладу  $H_2O_2$ ;

Таблиця 1. Хімічний склад рослинної сировини, %

Рослинна сировина	Целюлоза	Лігнін	Розчинність		Смоли, жири, воски	Пентозани	Зольність
			у воді	у NaOH			
Коноплі волокно стебло	67,4	6,5	3,8	20,8	3,9	15,6	3,5
	46,2	17,0	6,9	25,0	1,2	20,2	2,6
Бавовник волокно стебло	62,9	11,8	2,1	15,9	4,2	13,5	4,5
	38,3	22,5	8,8	26,2	3,0	18,2	4,8
Береза	41,0	21,0	2,2	11,2	1,8	28,0	0,5
Сосна	47,0	27,5	6,7	19,4	3,4	10,4	0,2

• кислитування (К) за витрати сульфатної або соляної кислоти 0,5 % від маси а.с.с., за температури 80 °С тривалістю 1 год.

Кожна стадія вибілювання целюлози закінчувалася її промиванням дистильованою водою до нейтральної реакції. Процес вибілювання проводили в порцелянових склянках у водяному термостаті за заданих температур і тривалості. Контроль процесу вибілювання целюлози на вміст залишкової кількості хімічного реагенту, рН середовища і температури здійснювався кожні 10 хв. По закінченні процесу вибілювання визначали вихід вибіленої целюлози, вміст залишкового лігніну, зольність і вміст сульфатної золи [8].

На заключній стадії одержання МКЦ із волокон конопель було проведено гідроліз вибіленої целюлози соляною кислотою (2,5 н) за температури 105 °С, гідромодуля 10:1 упродовж 30 хв. Процес гідролізу вибіленої органосольвентної целюлози проводили у скляних колбах ємністю 250 мл зі зворотним холодильником. По закінченні процесу колбу від'єднували від зворотного холодильника, охолоджували до кімнатної температури і МКЦ промивали дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод. Після проведення цієї стадії визначили вихід МКЦ, вміст залишкового лігніну і сульфатної золи, ступінь полімеризації (СП) МКЦ і рН її водного розчину відповідно до вимог стандарту [8].

### Аналіз отриманих результатів

У процесі проведення попереднього гідролізу волокон конопель сульфатною кислотою згідно з визначеним вище технологічним режимом було отримано волокнистий напівфабрикат з виходом 88,2 % від маси а.с.с., вмістом

залишкового лігніну 4,6 % від маси а.с.с. і вмістом залишкової золи 0,7 % від маси а.с.с. Отримані результати свідчать про те, що завдяки проведенню попереднього кислотного гідролізу вдалося видалити до 1,5 % лігніну від початкового його вмісту в рослинній сировині за рахунок розриву простих етерних зв'язків між окремими елементарними ланками лігніну, часткової деструкції целюлози (зокрема, її аморфної частини), а також частково перевести мінеральні речовини в розчин, що зменшило зольність майже у 5 разів порівняно з вихідною сировиною.

Результати делігніфікації волокон конопель лужно-сульфітно-спиртовим розчином з проведенням і без проведення їх попереднього гідролізу наведено в табл. 2. Дані табл. 2 свідчать про те, що застосування попереднього гідролізу дає змогу значно зменшити вміст залишкового лігніну, золи і сульфатної золи в отриманому органосольвентному ВНФ порівняно з одержанням ВНФ із волокон конопель без попереднього гідролізу. Вміст залишкового SO<sub>2</sub> становить 2,2–2,43 % і свідчить про те, що 90 % від початкового SO<sub>2</sub> використовується на процес делігніфікації рослинної сировини.

З метою подальшого зменшення вмісту залишкового лігніну і мінеральних речовин, а також підвищення білості конопляної целюлози в роботі вивчено вплив різних схем гіпохлоритного і пероксидного вибілювання за різних витрат хімічних реагентів. Для вибілювання використовувалась органосольвентна целюлоза із волокон конопель після проведення попереднього кислотного гідролізу сульфатною кислотою з концентрацією 1 %. Проведеними попередніми дослідженнями встановлено, що застосування схем вибілювання з використанням гіпохлориту кальцію призводить до більших

Таблиця 2. Показники якості органосольвентних волокнистих напівфабрикатів із волокон конопель

Вихідна сировина	Вміст SO <sub>2</sub> у варильному розчині, г/л		Вихід ВНФ, % від маси а.с.с.	Вміст залишкового лігніну, % від маси а.с.с.	Зола, % від маси а.с.с.	Зола сульфатна, % від маси а.с.с.
	початковий	залишковий				
Волокна конопель без передгідролізу	23,6	2,35	77,8	1,9	2,1	2,3
Волокна конопель після кислотного передгідролізу H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 %)	23,7	2,43	73,73	1,25	1,39	1,86
Волокна конопель після кислотного передгідролізу H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 %)	23,5	2,3	70,7	1,15	1,09	1,34
Волокна конопель після лужного передгідролізу NaOH (1 %)	23,3	2,2	71,2	1,06	1,07	1,43

Примітка. В дужках вказано витрати відповідного хімічного реагенту у відсотках від маси а.с.с.

втрата виходу целюлози. При цьому вибілена конопляна целюлоза містить значно більше золи порівняно з використанням екологічно більш безпечної речовини – перексиду водню. Останнє пов'язане з використанням розчинів  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  і  $\text{NaOH}$ , що додавались для призупинення каталітичного розкладу  $\text{H}_2\text{O}_2$ , які осідали на волокнах целюлози і призводили до істотного збільшення вмісту мінеральних речовин, що ускладнювало процес одержання МКЦ із необхідними показниками якості. Тому в подальших дослідженнях процесу вибілювання органосольвентної конопляної целюлози використовували схеми з пероксидним вибілюванням целюлози.

При цьому замість введення  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  і  $\text{MgSO}_4$  на стадії пероксидного вибілювання додавався розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ , який при спалюванні випаровується і не призводить до збільшення вмісту золи. Аміак, який утворюється в процесі спалювання, уловлюється в абсорбері і повертається як домішка до вибілювального розчину. Крім того, промивання целюлози між стадіями вибілювання проводили дистильованою водою, а на стадії кислотування використовували соляну кислоту замість сульфатної. Це дало можливість отримати вибілену целюлозу з показниками якості, наведеними в табл. 3. Як видно із наведених у табл. 3 даних, зі збільшенням витрат  $\text{H}_2\text{O}_2$  спостерігається за-

кономірне зниження вмісту залишкового лігніну і незначне зменшення виходу вибіленої конопляної целюлози при низькому вмісті сульфатної золи. Але значення СП одержаної МКЦ із волокон конопель перевищує вимоги нормативних документів [8], якими передбачено, що СП МКЦ повинен бути в межах 150–300. Тому для зменшення показника СП одержаної МКЦ із волокон конопель було проведено її кислотний гідроліз із використанням 2,5 н розчину соляної кислоти. Для одержання органосольвентної конопляної целюлози використовували волокнистий напівфабрикат із волокон конопель після проведення попереднього гідролізу 1 %-ними розчинами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{NaOH}$ . Вибілювання органосольвентної конопляної целюлози проводили за схемою Q–П<sub>1</sub>(7%)–П<sub>2</sub>(5%)–К. Одержані результати наведено в табл. 4.

З наведених у табл. 4 даних видно, що проведення хімічної обробки волокон конопель за запропонованим технологічним режимом дає можливість одержати мікрористалічну целюлозу, яка відповідає вимогам нормативного документа [8] і може бути використана як наповнювач у виробництві лікарських пігулок. Розроблена технологія процесу одержання мікрористалічної целюлози із волокон конопель дає змогу використовувати щорічно відновлювану вітчизняну рослину сировину замість більш дорогої імпортової целюлози із бавовни

Таблиця 3. Показники якості вибіленої конопляної целюлози за зміненими технологічними параметрами

Схема вибілювання	Вихід целюлози, % від маси а.с.с.	Вміст залишкового лігніну, % від маси а.с.с.	Зола сульфатна, % від маси а.с.с.	СП
Q–П(3%)–К	93,15	0,31	0,084	570
Q–П(6%)–К	92,18	0,23	0,082	516
Q–П(9%)–К	91,02	0,16	0,080	395
Q–П <sub>1</sub> (3%)–П <sub>2</sub> (3%)–К	91,33	0,131	0,073	465
Q–П <sub>1</sub> (5%)–П <sub>2</sub> (4%)–К	90,18	0,072	0,065	436
Q–П <sub>1</sub> (7%)–П <sub>2</sub> (2%)–К	88,72	0,054	0,031	418
Q–П <sub>1</sub> (7%)–П <sub>2</sub> (5%)–К	88,6	0,026	0,017	400

Примітка. В дужках вказано витрати відповідного хімічного реагенту у відсотках від маси а.с.с.

Таблиця 4. Показники якості МКЦ із волокон конопель після кислотного гідролізу

Вибілена конопляна целюлоза після попереднього передгідролізу розчинами	Вихід, % від маси а.с.с.	Вміст залишкового лігніну, % від маси а.с.с.	Зола сульфатна, % від маси а.с.с.	СП	Зовнішній вигляд	pH водного розчину
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1%)	89,0	0,096	0,10	256	Білий порошок	6,8
$\text{NaOH}$ (1%)	89,8	0,11	0,098	240	Білий порошок	7,0

Примітка. В дужках вказано витрати відповідного хімічного реагенту у відсотках від маси а.с.с.

та деревини, що зменшить вартість виробництва кінцевої продукції фармацевтичної галузі.

### Висновки

Встановлено, що проведення процесу попереднього кислотного і лужного гідролізу волокон конопель значно знижує вміст мінеральних речовин і частково вміст залишкового лігніну в одержаних волокнистих напівфабрикатах.

Рекомендується проводити процес вибілювання органосольвентної конопляної целюлози за схемою Q-П<sub>1</sub>-П<sub>2</sub>-К із сумарною витратою

перексиду водню до 12 % від маси а.с.с. з додаванням розчину NaOH замість традиційних Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, NaOH і MgSO<sub>4</sub>.

Показано, що проведення кислотного гідролізу вибіленої органосольвентної конопляної целюлози 2,5 н розчином соляної кислоти дає змогу знизити ступінь полімеризації одержаної МКЦ до рівня, який задовольняє вимоги технічних умов.

Під час проведення подальших досліджень планується розробити рецептуру лікарських пігулок з використанням у їх складі одержаної мікрокристалічної целюлози із волокон конопель.

1. *Кугач В.В., Константин Ж.* Микрокристаллическая целлюлоза в производстве таблеток // Вестник фармации. – 2006. – № 3. – С. 1–6.
2. *Барбаш В.А.* Мікрокристалічна целюлоза із луб'яних рослин // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2013. – № 1. – С. 117–122.
3. *Кротов В.С., Франк А.Я., Рыжик Г.А.* Новая технология производства целлюлозы сохранит лес и природу // Хім. промисловість України. – 1995. – № 1. – С. 2–5.
4. *H. Stupinska et al.*, “An environment-friendly method to prepare microcrystalline cellulose”, *Fibres and textiles in Eastern January*, no. 15, pp. 167–172, 2007.
5. *Примаков С.П., Барбаш В.А., Червопкіна Р.І.* Виробництво сульфатної целюлози і вибілювання целюлози: Навч. посібник. – К.: ЕКМО, 2011. – 290 с.
6. *Барбаш В.А., Антоненко Л.П., Дейкун І.М.* Методичні вказівки до лабораторних робіт з хімії рослинної сировини і целюлози. – К.: НТУУ “КПІ”, 2003. – 71 с.
7. *Примаков С.П., Барбаш В.А.* Технологія паперу і картону: Навч. посібник. – К.: ЕКМО, 2008. – 425 с.
8. *Целлюлоза* микрокристаллическая порошковая: ТУ 9199-005-12043303-96.

Рекомендована Радою  
інженерно-хімічного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
22 квітня 2013 року