

*Ж.Н. Шаймерденов¹, А.Б. Далабаев¹, И.Ж. Темирова¹,
А.Б. Альдиева¹, Б.А. Сакенова¹, К.З. Жунусова¹, А. Изтаев¹*

¹Казахский научно-исследовательский институт перерабатывающей и пищевой промышленности, Астанинский филиал, г. Нур-Султан, Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СОЛОМЫ ЛЬНА МАСЛИЧНОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Аннотация. В статье рассмотрены исследования строения соломы льна масличного. В ходе исследования был изучен её химический состав. Результаты исследования свидетельствуют о возможности получения целлюлозы непосредственно из соломы масличного льна. Были подобраны оптимальные реакционные смеси и условия проведения процесса получения целлюлозы из отходов первичной переработки льняной соломы. Результаты показали, что толстые стебли характеризуются меньшим содержанием целлюлозы по Кюршнеру, чем тонкая однородная солома в целом. Кроме того, стебли имеют повышенное значение массовой доли кислотонерастворимого лигнина, что обеспечивает особую прочность и создает сложности для измельчения. Также были исследованы химический состав и физико-химические свойства целлюлозы. Результаты анализа свидетельствуют о возможности переработки такого вида сырья с целью получения целлюлозы, пригодной для дальнейших химических модификаций.

Ключевые слова: лён, переработка, солома, костра, целлюлоза.

• • •

Түйіндеме. Мақалада майлы зығыр сабанының құрылымы қарастырылған. Зерттеу барысында оның химиялық құрамы зерттелді. Зерттеу нәтижелері целлюлозаны майлы зығыр сабанынан тікелей алу мүмкіндігін көрсетеді. Зығыр сабанды алғашқы еңдеуден қалған қалдықтардан целлюлоза алу процесі үшін оңтайлы реакциялық қоспалар мен жағдайлар таңдалды. Нәтижелер көрсеткендей, жуан сабақтарда жұқа, біркелкі сабанмен салыстырғанда, Кюршнер бойынша целлюлозаның құрамы темен болып келеді. Сонымен қа-

Источник финансирования исследований: Бюджетная программа 267 Министерства сельского хозяйства Республики Казахстан

тар, сабақтарда қышқыл ерімейтін лигниннің жоғарылаған массалық үлесі бар, ол ерекше беріктік береді және ұнтақтауға қиындық туғызады. Целлюлозаның химиялық құрамы мен физика-химиялық қасиеттері де зерттелді. Талдау нәтижелері химиялық түрлендіруге жарамды целлюлозаны алу үшін шикізаттың осы түрін еңдеу мүмкіндігін көрсетеді.

Түйінді сөздер: зығыр, қайта еңдеу, сабан, діңше, целлюлоза.

• • •

Abstract. This article examines the structure of oilseed flax straw. As part of the study, the chemical composition of oilseed flax straw have been examined. The results of the study indicate the possibility of obtaining cellulose directly from oilseed flax straw. The optimal reaction mixtures and conditions for the process of obtaining cellulose from wastes of primary f flax straw processing have been selected. The results of the study showed that generally thick stems are characterized by a lower cellulose content compare to the thin, uniform straw. In addition, the straws have an increased mass fraction of acid-insoluble lignin, which provides special strength and creates difficulties for grinding. The chemical composition and physicochemical properties of cellulose were also investigated. The analysis results indicate the possibility of processing this type of raw material in order to obtain cellulose suitable for further chemical modifications.

Key words: flax, processing, straw, bonfire, cellulose.

Введение. Отходы переработки масличных культур, в особенности льняная костра, является ценным сырьем для получения целлюлозы. Но, к сожалению костра, как сырье в бумажном производстве, применяется очень редко, можно сказать, почти не используется целлюлозными заводами, невзирая на научные факты ее совершенной пригодности. Причиной такого положения можно считать относительно малые масштабы производства целлюлозы из соломы однолетних растений, которые составляют всего 7% от общей массы продукции. Тем не менее, следует отметить, что при определенной технологии переработки костры она пригодна для дальнейшего использования в целлюлозной промышленности. При производстве целлюлозы в Казахстане одним из основных вопросов является вопрос о сырьевой базе. Как известно, сырьем для этой продукции служит техническая древесная целлюлоза, получаемая варкой древесины хвойных и лиственных пород по сульфатному способу [1].

Однако страна не обладает лесными насаждениями в достаточ-

ной мере и поэтому отечественная целлюлозно-бумажная промышленность собственной сырьевой базы не имеет. В связи с вышеизложенным, производители целлюлозы вынуждены закупать значительное количество сырья за границей, что удорожает стоимость готовой продукции. Данную проблему можно решить путем использования в качестве сырьевой базы солому однолетних растений. Волокно и костра масличного льна по содержанию целлюлозы наиболее пригодны для изготовления целлюлозы и полуцеллюлозы, используемых в производстве бумаги и картона [2]. Дребенцов Ф.Ф. в своих исследованиях для получения целлюлозы использовал льняную солому, а также костру. Однако режим по использованию костры для получения волокнистых полуфабрикатов не был основательно отработан [3]. В связи с вышеизложенным, в лаборатории переработки масличного сырья Астанинского филиала Казахского НИИ перерабатывающей и пищевой промышленности проводились исследования возможности использования соломы масличного льна для получения волокна различного назначения, как продукта с высокой добавленной стоимостью. Был изучен химический состав соломы масличного льна. Объекты исследований - сорта масличного льна: Костанайский янтарный, Лирина, Костанайский 11, Казар.

Методы исследования. Для определения химического состава сырье было предварительно измельчено ножницами и подготовлена средняя проба. Определены массовая доля экстрактивных веществ (экстрагент - диэтиловый эфир) - жировосковой фракции (ЖВФ), массовая доля кислотонерастворимого лигнина, массовая доля целлюлозы методом Крюшнера [4]. Химический состав соломы масличного льна представлен в таблице 1. Таблица 1 - Химический состав соломы масличного льна

Таблица 1

Наименование сырья	ЖВФ, %	Зольность, %	Лигнин, %	Целлюлоза по Крюшнеру, %
Костанайский янтарный	2,40	2,37	22,85	47,29
Лирина	2,48	1,82	23,10	46,90
Костанайский 11	2,36	3,41	21,79	48,85
Казар	2,12	2,74	21,52	48,03

Сравнение результатов, представленных в таблице 1, показывает, что толстые стебли характеризуются меньшим содержанием целлюлозы по Кюршнеру, чем тонкая однородная солома в целом. Кроме того, стебли имеют повышенное значение массовой доли кислотонерастворимого лигнина, что обеспечивает особую прочность и создает сложности для измельчения. Полученные результаты химического состава соломы льна масличного, а именно: содержание целлюлозы по Кюршнеру в пределах от 46,90% до 48,85%; зольность на уровне 1,82-3,41%; кислотонерастворимый лигнин от 21,52% до 23,10% свидетельствуют о возможности получения целлюлозы непосредственно из соломы масличного льна.

Результаты исследований. В качестве исходного материала для исследования использовали костру масличного льна. Были исследованы химический состав льняной костры и получена целлюлоза в лабораторных условиях методами сульфатной, перуксусной, пероксидной и азотнокислой варки. Получены образцы целлюлозы «щадящими» способами. Различный по фракционному составу материал состоит из частиц длиной 1-15 мм, толщиной 0,3-1,5 мм, с небольшими включениями волокнистой части льна. Массовые доли компонентов в льняной костре определяли стандартными методами: целлюлозу - азотно-спиртовым; лигнин - сернокислотным в модификации Комарова; экстрагируемые вещества - последовательной экстракцией диэтиловым эфиром и водой в аппарате Сокслета. Результаты сравнительного анализа химического состава различного вида сырья представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Сравнительный анализ химического состава различного вида сырья

Компоненты	Массовые доли компонентов, %		
	Костра	Солома пшеницы	Сосна
Лигнин	32,8	24,5	28,1
Целлюлоза	37,5	44,3	52,4
Экстрагируемые	4,1	3,7	3,4
Зола	1,8	5,5	0,4

Анализ данных таблицы 2 свидетельствует о том, что костра масличного льна по содержанию целлюлозы и золы имеет среднее показание между тремя волокнистыми материалами. В ходе эксперимента получены образцы сульфатной, перуксусной, пероксидной и азотнокислой технической целлюлозы из костры по следующим режимам:

1. Сульфатная варка костры (в лабораторном реакторе). Начальная концентрация активной щелочи в варочном растворе 55 г/дм^3 , степень сульфидности - 18%, жидкостный модуль - 4, температура - 170°C , продолжительность варки - 150 мин;

2. Перуксусная варка костры (в колбе с обратным холодильником на водяной бане). Исходный состав варочного раствора: массовая доля «ледяной» уксусной кислоты - 0,65; массовая доля пергидроля - 0,35; жидкостный модуль - 6, продолжительность изотермической варки - 90 мин. при температуре 92°C ;

3. Пероксидная варка костры (в колбе с обратным холодильником на водяной бане). Начальная концентрация пероксида водорода - 17%; концентрация комплексного катализатора - 0,1 г-моль/ дм^3 (H_2SO_4 в составе катализатора - 0,4). Жидкостный модуль - 6, продолжительность изотермической варки - 105 мин. при температуре 98°C ;

4. Азотнокислая варка (в колбе с обратным холодильником на водяной бане). Начальная концентрация азотной кислоты - 6%, жидкостной модуль - 6, продолжительность изотермической варки - 150 мин. при температуре 96°C . Затем образцы целлюлозы размалывали в центробежном размалывающем аппарате. Таким образом, получили полуфабрикаты из технической целлюлозы.

Результаты экспериментов подвергнуты однофакторному дисперсионному анализу (пакет прикладных программ Statgraphics Centurion, блок Design of Experiments, процедура Single Factor Categorical). В качестве переменного фактора выступают продолжительность получения целлюлозы (четыре дискретных уровня варьирования, обозначенных буквами А,В,С,Д), а в качестве выходного параметра - выход целлюлозы, которые показаны в таблице 3.

Таблица 3 - Статистические характеристики выборки

Способы варки	Обозначения	Продолжительность варки, мин	Выход целлюлозы, %
		X	y
Сульфатная	A	150	32,4
Перуксусная	B	90	46,2
Пероксидная	C	105	45,9
Азотнокислая	D	150	41,3
Дисперсионные отношения F			66,03
Уровни значимости p			0,0142

Выходные данные показывают, что отношения между выходом целлюлозы и продолжительности варки характеризуется следующим уравнением: $y = 62,3324 - 0,16915X$

Поскольку значение p составляет менее 0,05, существует статистически значимая связь между переменными на уровне достоверности 95,0%, оно отражено на рисунке 1.

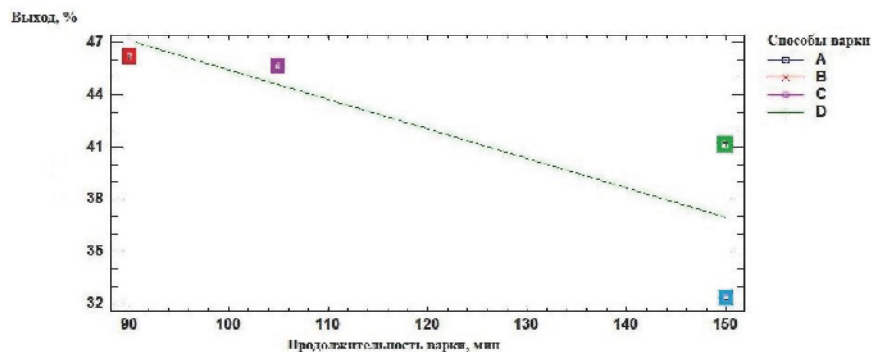


Рисунок 1 - Доверительные интервалы выхода целлюлозы при каждом из условий делигнификации

Статистика дисперсионного отношения F показывает, что на 66,03% изменяется выход целлюлозы в зависимости условия проведения варки. При этом делигнификация костры перуксусной кислоты (режимы - уровни фактора B) обеспечила высокий выход целлюлозы

46,2%, по сравнению с остальными способами. Таким образом, в качестве оптимальной реакционной смеси для получения целлюлозы из костры масличного льна была выбрана перуксусная кислота.

Выбор перуксусного метода обусловлен тем, что в его основе лежит варка с использованием перуксусной кислоты - $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OON}$, компоненты которой легко разлагаются на воду, кислород и уксусную кислоту и не являются особо опасными для окружающей среды. Подбор оптимальных условий проведения варки костры масличного льна перуксусной кислотой проводился с помощью двухфакторного планирования по программе Statgraphics Centurion. В качестве переменных условий перуксусной варки выбрали наиболее важные факторы на основании результатов предварительных опытов: продолжительность процесса варки x_1 (интервал варьирования 80-90 мин.), температура проведения варки X_2 (интервал варьирования 90-98°C). В качестве выходного параметра выбрали выход целлюлозного продукта y , значения которых приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Влияние условий перуксусной варки на выход целлюлозного продукта

Условия перуксусной варки		Выход целлюлозного продукта, %
t, мин	T, °C	
x_1	X_2	y
80	94	45,3
85	94	46,5
80	98	49,5
90	90	50,1
90	98	52,3
80	90	46,0
90	94	49,2
85	98	47,5
85	90	46,8

Зависимость выходного параметра от переменных факторов перуксусной варки аппроксимировали уравнением регрессии:

$$y = 23,0607 - 1,2x_1 + 0,2667x_2$$

Уравнение регрессии адекватно отражает результаты экспе-

римента, поскольку значение P для выхода целлюлозного продукта составляет менее 0,05, существует статистически значимая связь между y и факторами при уровне достоверности 95,0%. На рисунке 2 изображены интервалы отклика, иллюстрирующие зависимость величины выхода целлюлозного продукта от переменных факторов процесса варки.

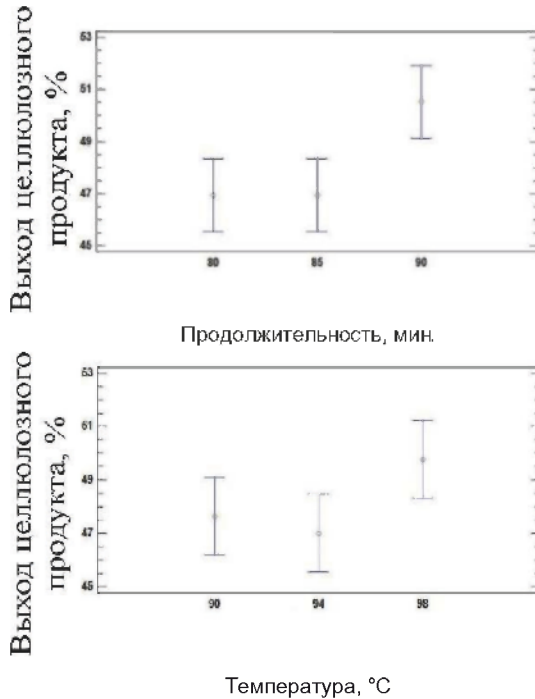


Рисунок 2 – Зависимость величины выхода целлюлозного продукта от переменных факторов процесса варки

Таким образом, при условии $t=90$ мин. и $T=98^{\circ}\text{C}$ обеспечивается высокий выход целлюлозного продукта. Исследование химического состава и физико-химических свойств целлюлозы проводили по стандартным методикам анализа продуктов переработки растительного сырья: содержание альфа-целлюлозы - обработкой 17,5% раствором гидроксида натрия (ГОСТ 6840-78), остаточный лигнин - прямым методом, зольность - сжиганием пробы и прокаливанием при температуре $575\pm 25^{\circ}\text{C}$. Результаты анализа представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Химико-физические показатели полученных продуктов

Способ варки	Альфа-целлюлоза, %	Лигнин, %	Зольность, %
Сульфатная	83,6	1,15	1,05
Перуксусная	93,2	1,17	0,75
Пероксидная	91,5	1,26	0,82
Азотнокислая	86,8	1,38	0,94

Выводы. По результатам анализа можно отметить, что целлюлоза, полученная перуксусной варкой, характеризуется таким образом: массовая доля α -целлюлозы 93,2%, зольность и массовая доля остаточного лигнина составляют 0,75% и 1,17 % соответственно, что свидетельствует о возможности переработки такого вида сырья с целью получения целлюлозы, пригодной для дальнейших химических модификаций.

Список литературы

1 *Даревский Ю.С.* Изучение химии процессов получения льняной целлюлозы / Ю.С. Даревский, В.И. Ходыров, М.В. Латош // Химия древесины. - 1985. - № 5. - С. 38-42.

2 *Гисматулина Ю.А.* Химический состав перспективного недревесного сырья - мискантуса и соломы льна межеумка // Фундаментальные исследования. - 2016. - №4 (часть 2). - С. 249-252.

3 *Дребенцов Ф.Ф., Шишко А.М., Дребенцова М.А.* Получение целлюлозы из закорстенных волокнистых отходов льнозаводов // Вес. АН БССР. Сер. физ.техн. наук. - 1960. - №3. - С. 51-60.

4 *Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Экология, - 1991. - 320 с.

Шаймерденов Ж.Н., научный сотрудник, e-mail: shaimerdenov_82@mail.ru

Далабаев А.Б., младший научный сотрудник, e-mail: dalabaev askhat@mail.ru

Темирова И.Ж., старший научный сотрудник, e-mail: indira_t85@mail.ru

Альдиева А.Б., младший научный сотрудник,
e-mail: Akyliinaakmaral@mail.ru

Сакенова Б.А., магистр, e-mail: bagila73@mail.ru

Жунусова К.З., кандидат химических наук, e-mail: Zhunusovakz@mail.ru

Измаев А., доктор технических наук, академик НАН РК,
e-mail: auelbekking@mail.ru