

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЗОТНОКИСЛОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ЛЬНЯНЫХ ВОЛОКОН

В. И. Шадрина

Традиционным источником целлюлозы является древесина. Однако вырубка лесов представляет собой глобальную экологическую проблему. Таким образом, актуальна замена древесной целлюлозы целлюлозой однолетних растений.

Целлюлоза однолетних растений составляет более 12 %-ов целлюлозы, получаемой во всем мире [1]. Использование недревесных, однолетних, растений в том числе, льна, для выделения целлюлозы в период с 1995 по 1998 годы возросло более чем на 60 % и, по прогнозам [2], к 2010 году достигнет 19,8 %.

Республика Беларусь является известным производителем льняных волокон. Основной потребитель льна – текстильная промышленность. Для переработки льна в высококачественные текстильные изделия пригодны только длинное льняное волокно. Однако длинное волокно составляет около 20 % от всего волокна, получаемого при первичной переработке льна. Остальное льняное волокно является коротким. Такое волокно либо перерабатывают в теплоизоляционные материалы, либо сжигают. Вместе с тем, короткое льняное волокно является ценным источником целлюлозы. Содержание целлюлозы во льне может достигать 90 % [3]. Доля лигнина в льняных волокнах колеблется в диапазоне от 1 % до 5 %, а в льняной костре может достигать 32 % [3, 4].

Процесс удаления лигнина из целлюлозосодержащих материалов называется делигнификация. Как известно [5–7], отличным делигнифицирующим агентом для недревесного волокнистого сырья является азотная кислота. Эффективность делигнификации обусловлена высокой селективностью взаимодействия азотной кислоты с лигнином. При взаимодействии азотной кислоты с лигнином протекает электрофильное замещение в ароматическом ядре (нитрозирование, нитрование), электрофильное вытеснение, алифатическое замещение, присоединение, окисление [5]. Азотнокислая делигнификация обеспечивает глубокую очистку растительного сырья от лигнина в достаточно мягких условиях (умеренные температуры и атмосферное давление) [6, 7]. Привлекательность использования азотной кислоты связана также с возможностью рециклизации отработанных растворов.

Настоящая работа посвящена выявлению закономерностей азотнокислой делигнификации волокон льна.

Исходным материалом служили короткие волокна льна. Массовая доля костры и сорных примесей в волокне составляет 1,0 %. Содержание лигнина равно 6,2 %; число Каппа – 18,1; содержание пентозанов – 3,7 %; зольность – 1,4 %.

Азотнокислая делигнификация волокон включала следующие стадии: пропитку льняного волокна водным раствором азотной кислоты в течение 30 мин при комнатной температуре; варку набухшего волокна в том же растворе азотной кислоты при температуре 60°C и экстракцию модифицированного лигнина 1 %-ным водным раствором едкого натра (2 ч, 80°C). После варки и экстракции волокнистую массу промывали горячей водой до нейтральной реакции.

Варьировали концентрацию азотной кислоты (от 2-х до 5-ти масс %) и продолжительность (от 1 до 5 ч) варки. Все эксперименты проведены в идентичных условиях процессов пропитки и экстракции. Для пропитки и экстракции выбраны условия, заведомо благоприятствующие процессу азотнокислой делигнификации [7, 8].

Глубину делигнификации оценивали по трем параметрам: содержанию лигнина Классона [9], числу Каппа [10] и степени делигнификации (СД) льняных волокон [11].

Варьируя концентрацию азотной кислоты, варку льноволокна осуществляли в течение 2 ч при температуре 60°C, полагая (на основании данных [12]), что в этих условиях лигнин претерпевает релаксационный переход в высокоэластическое состояние. Реализуемая в высокоэластическом состоянии, кооперативная сегментальная подвижность лигнина обуславливает доступность его структуры для проникновения модифицирующих агентов.

Результаты варьирования концентрации азотной кислоты приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что делигнификация разбавленными, 2÷5 %-ными, растворами азотной кислоты обеспечивает высокий выход небелёной целлюлозы (около 80 %) и степень делигнификации, превышающую 50 %. Максимальная степень делигнификации составляет 66,7 % при использовании 4 %-ной азотной кислоты (табл. 1). Увеличение концентрации азотной кислоты от 2,0 % до 4,0 % уменьшает долю остаточного лигнина в небелёном волокне на 1,0 %. Повышение концентрации от 4-х до 5-ти процентов содержание лигнина не изменяет. В итоге, содержание лигнина падает более чем в 2 раза: от 6,2 % в исходном волокне до 2,7 % после варки с 4 %-ной азотной кислотой.

Жёсткость целлюлозы, то есть способность к отбелке, определяемая числом Каппа, также закономерно падает с увеличением концентрации азотной кислоты: от 8,3 до 7,0 (табл. 1).

Таблица 1

Результаты делигнификации льняного волокна растворами азотной кислоты различных концентраций

| Концентрация раствора HNO ₃ , % | Выход целлюлозы, % | Содержание лигнина Классона, % | Число Каппа | СД, % |
|--|--------------------|--------------------------------|-------------|-------|
| 2,0 | 83 | 3,7 | 8,3 | 51,1 |
| 3,0 | 80 | 3,6 | 7,9 | 54,2 |
| 4,0 | 78 | 2,7 | 7,0 | 66,7 |
| 5,0 | 81 | 2,7 | 7,0 | 65,3 |

В результате варки с 4 %-ной кислотой жесткость целлюлозы и доля лигнина уменьшаются более, чем в 2 раза (табл. 1) по сравнению с исходными значениями. Таким образом, оптимальная концентрация варочного раствора азотной кислоты, составляет 4,0 %.

Кинетику варки исследовали, используя 4 %-ный варочный раствор азотной кислоты. Результаты эксперимента представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Как следует из табл. 2, продолжительность варки не оказывает существенного влияния на выход льняной целлюлозы.

На рис.1 приведена графическая зависимость содержания остаточного лигнина в льняной целлюлозе от продолжительности варки в 4 %-ной азотной кислоте.

Из рис. 1 видно, что кинетика азотнокислой делигнификации льна характеризуется быстрой начальной стадией. В течение первых минут варки наблюдается резкое, практически двукратное, уменьшение доли лигнина в волокне с последующим замедлением. Так, через 4 ч. содержание остаточного лигнина в небелёной целлюлозе составляет 2,0 %, а через 5 ч. – 1,8 % (рис. 1), то есть падает примерно в 3,5 раза по сравнению с таковым для исходного волокна.

Аналогичным образом изменяется и число Каппа, уменьшаясь примерно в 3,4 раза в результате 4-х и 5-ти часовых варок по сравнению с таковым для исходных волокон льна (табл. 2).

Таблица 2

Результаты делигнификации льняного волокна 4 %-ным водным раствором азотной кислоты при различной продолжительности варки

| Продолжительность варки, ч | Выход целлюлозы, % | Число Каппа | СД, % |
|----------------------------|--------------------|-------------|-------|
| 0 | 100 | 18,1 | 0 |
| 1 | 80 | 8,1 | 61,3 |
| 2 | 78 | 7,0 | 66,7 |
| 3 | 80 | 6,6 | 69,0 |
| 4 | 78 | 5,5 | 74,8 |
| 5 | 77 | 5,3 | 77,7 |

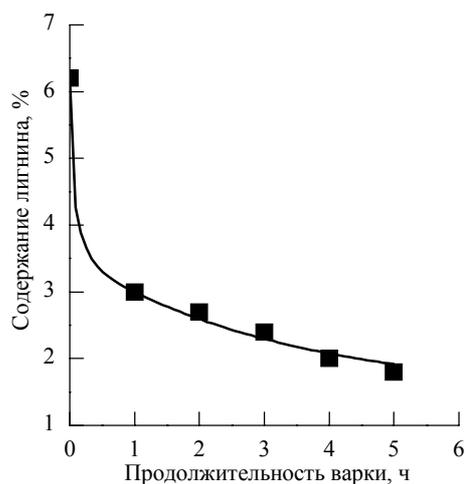


Рис. 1. Кинетическая кривая азотнокислой делигнификации льноволокна

Удлинение варки закономерно повышает степень делигнификации льна: после 4 ч. варки СД составляет 74,8 %, не существенно возрастая после 5 ч. (табл. 2).

Таким образом, условия азотнокислой делигнификации льняных волокон, позволяющие достичь высокой СД, следующие: концентрация азотной кислоты 4,0 %, продолжительность варки 4 ч (температура варки составляла 60 °С).

Литература

1. Bowyer J. L., Stockmann V. E. An exciting bio-based raw material for the global panels industry // *Forest Product Journal*. 2001. V. 49(193). P. 10–21.
2. Pande H. Non-wood fiber and global fiber supply // *Unasylva*. 1998. V. 51. № 1. P. 44.
3. Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байклза и Сегала. Т. 1. М., 1974.
4. Бочек А. М., Шевчук И. Л., Лаврентьев В. Н. Получение микрокристаллической и порошкообразной целлюлозы из коротких волокон и стеблей льна // *Журнал прикладной химии*. 2003. Т. 76. Вып. 10. С. 1725–1728.
5. Никитин В. М. Теоретические основы делигнификации. М., 1981.
6. Непенин Н. Н., Непенин Ю. Н. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. Т. 3. М., 1994.
7. Shishonok M. V., Torgashov V. I., Gert E. V. et al. Investigation of condition for nitric acid delignification of rye straw // *Cell. Chem. and Technol*. 1997. V. 31. № 5–6. P. 425–438.
8. Андабурский С. И. Применение различных оснований для щелочной экстракции лигнина в процессе азотнокислой варки целлюлозы // *Химия древесины*. 1978. № 3. С. 8–11.
9. Оболенская А. В., Щеголёв В. П., Аким Г. Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965.
10. Технология целлюлозно-бумажного производства. Руководство к лабораторным работам / Сост.: Н.П.Старостенко, П.А.Демченков. Л., 1964.
11. Петрова С. Н., Волкова И. Ю., Лебедева Т. Н., Захаров А. Г. Изучение влияния состава раствора на свойства целлюлозосодержащего материала при его окислительной делигнификации // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 84–85.
12. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина: химия, ультраструктура, реакции. М., 1988.