

ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

www.khimvol.su



2025

УДК 661.728.7

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ КОНОПЛЯНОГО СЫРЬЯ

А.А. Александров*, М.Р. Гараева*, О.Т. Шипина*, Р.Я. Дебердеев*,
В.А. Липин**, А.В. Канарский*, З.А. Канарская*, Т.А. Ямашев*

*Казанский национальный исследовательский технологический университет;

**Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург

Высокая урожайность конопли и содержание целлюлозы в ее стеблях (до 80%), быстрая возобновляемость (однолетнее растение) делают ее одним из самых перспективных претендентов на роль одного из ведущих источников сырья для получения качественной целлюлозы. При выделении целлюлозы из конопли использовался процесс, включающий в себя щелочную варку, комплексную каталитическую делигнификацию с использованием молибдата аммония и отбелку. Для оценки влияния катализатора на процесс делигнификации и поиска оптимальных условий проведены эксперименты в различных режимах, а также проведена математическая обработка экспериментальных данных с помощью программы Mathcad, рассчитаны адекватные уравнения регрессии, описывающие ход процесса каталитической делигнификации по отношению к выходным параметрам целевого продукта. Показано, что повышение температуры и увеличение содержания молибдата аммония при делигнификации с использованием комплексного катализатора существенно снижают содержание α -целлюлозы и степень полимеризации, а также уменьшают белизну. При этом содержание остаточного лигнина в целлюлозе уменьшается.

В последние годы наблюдается существенный рост потребления целлюлозы и продуктов на ее основе, таких как простые и сложные эфиры целлюлозы, микро- и наноцеллюлоза в широком диапазоне использования, включая автомобильную и электронную промышленность, косметику, фармацевтику и медицину. Производство новых изделий способствует росту спроса на целлюлозу высокого качества с целым рядом специальных требований. Хлопок и древесное сырье обеспечивают мир целлюлозой требуемого качества в промышленном масштабе. Однако площади, отводимые под выращивание хлопка, год от года сокращаются, для восстановления лесных массивов требуется достаточно продолжительное время, а технология переработки сырья на целлюлозу громоздкая и затратная.

Поиск альтернативных источников сырья для производства целлюлозы обусловлен необходимостью разработки экологически устойчивых решений, особенно в области получения частично или полностью биоразлагаемых полимерных композиций. Конопля, лен, мискантус, крапива, амарант и др. входят в число видов растительного сырья, привлекающих все больший интерес для этих целей [1-8].

Конопля (*Cannabis sativa* L) используется в различных областях, включая производство бумаги, текстиля, биоразлагаемого пластика и корма для животных, а также в медицинских целях. Материалы на основе конопли входят в состав перевязочных материалов. Основным компонентом конопли является целлюлоза – 55-72% (масс.) [9, 10].

Конопля – выносливое растение, ее можно выращивать в широком интервале температуры и при разном уровне осадков и даже на деградированных землях, непригодных для других культур из-за проблем с засолением и щелочностью почвы. Выращивание конопли в севообороте с другими культурами, такими как зерновые, позволяет улучшить качество почвы, подавить рост сорняков, присутствие вредителей и патогенов, а также повысить урожайность [9, 10].

Высокая урожайность и содержание целлюлозы в стеблях конопли, быстрая возобновляемость (однолетнее растение) обеспечивают ей перспективу как основному претенденту на роль альтернативного источника сырья для получения целлюлозы. В частности, конопля может рассматриваться как сырье для получения микрокристаллической целлюлозы [11].

Химические методы, используемые для получения целлюлозных продуктов из конопли,

Таблица 1. Варьируемые параметры варки и каталитической делигнификации

№ образца	Температура варки с использованием комплексного соединения, °С	Содержание молибдата аммония в варочном растворе, % (масс.)
1	70	0.2
2	70	0.6
3	70	1.0
4	85	0.2
5	85	0.6
6	85	1.0
7	100	0.2
8	100	0.6
9	100	1.0

основаны на процессах целлюлозного производства традиционными методами, включая крафт-процесс и отбелку с использованием пероксида водорода. Весьма эффективным способом отбелки целлюлозы является стадия, включающая использование пероксида водорода, активированного молибденом (РМо). Наблюдаемая делигнификация во время катализируемой молибденом кислотной пероксидной отбелки (стадия РМо) приписывается способности молибдата образовывать вместе с пероксидом водорода дипероксимолибденовый комплекс [12, 13].

В данной работе ставилась задача поиска оптимальных условий получения целлюлозы с использованием процесса, включающего щелочную варку, делигнификацию с использованием комплексного катализатора, содержащего молибдат аммония, и отбелку.

В экспериментальных исследованиях использовались методики и лабораторное оборудование, описанные в работах [6–8, 11]. В качестве исходных материалов использовали конопляное волокно производства ООО “Мордовские пенькозаводы” (Республика Мордовия, РФ) с содержанием целлюлозы (по Кюршнеру) $76.5 \pm 0.5\%$, кислотонерастворимого лигнина $5.5 \pm 0.5\%$, пентозанов $2.5 \pm 0.5\%$, золы $2.50 \pm 0.05\%$, жировосковой фракции $2.40 \pm 0.05\%$, а также пероксид водорода технический (ГОСТ 177–88).

Массовое содержание α -целлюлозы находили в результате обработки проб раствором гидроксида натрия (ГОСТ Р 55064–2012) и гравиметрического определения нерастворившегося остатка после промывки и сушки (ГОСТ 595–79). Степень полимеризации определяли, используя экспериментальные значения характеристической вязкости, полученные при истечении раствора целлюлозы в кадоксене (ГОСТ

25438–82). Остаточное содержание лигнина определяли по ГОСТ 11960–79 [14]. Белизну целлюлозы определяли с помощью колориметра CS-10 (Китай). Диаметр области измерения (диаметр отверстия в измерительной головке прибора, которое ограничивает участок поверхности образца для сбора колориметром отраженного света для анализа) составлял 50 мм [7] по ГОСТ Р ИСО 11475–22.

Образцы целлюлозы получали варкой конопляного сырья в варочном белом щелоке. Содержание гидроксида натрия в растворе составляло 2% (масс.), продолжительность варки 2 ч, температура 100 °С, модуль варки (массовое соотношение исходного конопляного волокна к массе варочного раствора) 1:10. Полученную целлюлозу делигнифицировали с использованием комплексного катализатора, содержащего молибдат-ион и пероксид водорода, в количестве 2% (масс.) варочного раствора в сернокислом растворе из расчета содержания серной кислоты в варочном растворе 0.5% (масс.) [11]. В качестве соли, содержащей молибдат-ион, использовали молибдат аммония. Диапазоны температуры варки и содержания молибдата аммония представлены в табл. 1.

Для удаления окисленного лигнина и придания окончательных физико-химических свойств полученную целлюлозу подвергали отбелке. Процесс отбелки вели в щелочной среде с помощью H_2O_2 при одинаковых условиях для всех образцов целлюлозы, полученных после стадии комплексной делигнификации. Содержание пероксида водорода в отбеливающем растворе составило 1% (масс.), гидроксида натрия — 0.2% (масс.). Продолжительность отбелки составляла 1 ч, температура отбелки — 70 °С.

После варки была получена целлюлоза с массовым содержанием α -целлюлозы 95.7%, оста-

Таблица 2. Характеристики полученной целлюлозы после отбелки

№ образца	Содержание α -целлюлозы, % (масс.)	Содержание лигнина, % (масс.)	Средняя степень полимеризации	Белизна, %
1	94.6	0.76	1120	88.05
2	94.8	0.54	1060	88.46
3	94.8	0.28	1020	85.12
4	94.3	0.60	910	87.11
5	93.5	0.40	860	87.12
6	93.0	0.30	820	87.37
7	91.7	0.41	655	87.97
8	90.6	0.20	530	84.91
9	90.4	0.05	510	85.83

Таблица 3. Влияние условий делигнификации на содержание α -целлюлозы в целлюлозе после отбелки

№ образца	Температура варки, x_1	Содержание молибдата аммония в реакционной смеси, x_2	Экспериментальное значение содержания α -целлюлозы, y_i	Расчетное значение содержания α -целлюлозы, y_i	Отклонение экспериментального значения от расчетного по расчетной модели, $(y_i - y_i)^2$
1	70	0.2	94.6	94.8	0.04
2	70	0.6	94.8	93.9	0.81
3	70	1.0	94.8	92.7	4.41
4	85	0.2	94.3	94.0	0.09
5	85	0.6	93.5	92.8	0.49
6	85	1.0	93.0	91.2	3.24
7	100	0.2	91.7	91.7	0.00
8	100	0.6	90.6	90.1	0.25
9	100	1.0	90.4	88.1	5.29

точного лигнина 3.1%, белизной 55%. После отбелки получены образцы целлюлоз, характеристики которых представлены в табл. 2.

В результате щелочной обработки исходного конопляного волокна содержание α -целлюлозы в нем увеличивается на 13.7%, а количество лигнина снижается на 2.6%. Увеличение содержания α -целлюлозы может объясняться тем, что большая часть низкомолекулярной фракции волокна, таких как пентозаны, гемицеллюлоза, легкодоступный щелочерастворимый лигнин и др., вымываются в варочный щелок и перестают участвовать во вкладе на общую массу целлюлозо-содержащего материала.

Делигнификация полуцеллюлозы с использованием комплексного катализатора приводит к снижению содержания α -целлюлозы и лигнина. Данные, представленные в табл. 2, показывают, что повышение температуры, как и увеличение содержания молибдата аммония в варочном растворе, в результате делигнификации с использованием комплексного соединения ухудшает основные показатели целлюлозы. Снижается массовое содержание α -целлюлозы и средняя степень полимеризации, а также незначительно уменьшается цветность,

что негативно отражается на характеристиках полученной целлюлозы. Но при этом уменьшается и содержание лигнина (нежелательной примеси, ухудшающей качество целлюлозы для химической переработки), что является положительным эффектом для получения конечного продукта.

Для установления оптимальных условий проведения процесса делигнификации полуцеллюлозы с использованием комплексного катализатора проведена математическая обработка экспериментальных данных с помощью программы Mathcad и рассчитаны адекватные уравнения регрессии, описывающие ход процесса каталитической делигнификации по отношению к выходным параметрам целевого продукта [15]. В качестве независимых переменных факторов были выбраны температура варки (x_1) и содержание молибдата аммония в реакционной смеси (x_2). Выходными параметрами являлись массовое содержание α -целлюлозы, остаточного лигнина, средняя степень полимеризации и белизна (табл. 3 и 4).

Поиск подходящего уравнения для определения массового содержания α -целлюлозы (y_1) в зависимости от температуры варки (x_1) и содержа-

Таблица 4. Результаты расчета остаточной суммы квадратов отклонений, факторной суммы квадратов отклонений и отношения Фишера

Результаты расчета	Содержание остаточного лигнина, $y_{1(L)}$	Средняя степень полимеризации, $y_{1(P)}$	Степень белизны, $y_{1(B)}$
Остаточная сумма квадратов отклонений	0.011	1267	7.58
Факторная сумма квадратов отклонений	0.428	403 501	13.48
Отношение Фишера	1 16	955	5.33

ния молибдата аммония в реакционной смеси (x_2) (табл. 3) начинали с полинома второй степени:

$$y_1 = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_1 x_2 + b_4 x_1^2 + b_5 x_2^2.$$

Для вычисления коэффициентов $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ составили X -матрицу условий эксперимента и Y -матрицу наблюдений, перейдя в программу Mathcad.

Уравнение, описывающее массовое содержание α -целлюлозы в конечном продукте, имеет вид:

$$y_1 = 76.984 + 0.502 x_1 + 3.062 x_2 - 0.063 x_1 x_2 - 0.003481 x_1^2 - 1.042 x_2^2.$$

Предсказанные этим уравнением значения y_i (табл. 3, столбец 5) близки к экспериментальным значениям y_i .

Расчеты, выполненные с помощью построенных моделей, показывают, что для уравнения величина остаточной суммы квадратов отклонений равна

$$S_{R\alpha}^2 = \sum_{i=1}^n (y_{i1} - \hat{y}_{i1})^2 = 14.62.$$

Факторные суммы квадратов отклонений, характеризующие влияние на параметры оптимизации включенных в состав моделей факторных переменных, равны:

$$S_{\Phi\alpha}^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_{i1} - \bar{y}_1)^2 = 25.14.$$

Отношение Фишера составило:

$$F_{\alpha} = \frac{S_{\Phi\alpha}^2}{S_{R\alpha}^2} \cdot \frac{n-m-1}{m} = 5.15,$$

где n – количество наблюдений (в нашем случае $n = 9$); m – количество факторов эксперимента ($m = 2$);

Соотношение Фишера превосходит табличное значение [$F_{\text{табл}}(0.05; 2; 6) = 5.14$]. Следовательно, результат моделирования можно признать успешным, а саму модель адекватной.

Уравнения для определения массового содержания остаточного лигнина, средней степени полимеризации и белизны от температуры варки (x_1) и содержания молибдата аммония в реакционной смеси (x_2) были получены аналогичным образом.

Уравнение для определения содержания остаточного лигнина:

$$y_{1(L)} = -0.053 + 0.032 x_1 - 1.05 x_2 + 0.005 x_1 x_2 - 0.0002667 x_1^2 + 0.125 x_2^2.$$

Уравнение для оценки изменения средней степени полимеризации:

$$y_{1(P)} = 783.194 + 20.292 x_1 - 148.958 x_2 - 1.875 x_1 x_2 - 0.211 x_1^2 + 140.625 x_2^2.$$

Уравнение для оценки степени белизны:

$$y_{1(B)} = 77.657 + 0.308 x_1 - 5.39 x_2 + 0.033 x_1 x_2 - 0.002119 x_1^2 + 0.49 x_2^2.$$

Для всех уравнений был проведен расчет остаточной суммы квадратов отклонений, факторная сумма квадратов отклонений и отношение Фишера, результаты которых представлены в табл. 4.

– Получены образцы целлюлоз из конопляного волокна с применением трехстадийного процесса, включающего щелочную варку, делигнификацию с использованием комплексного катализатора, содержащего молибдат аммония и отбелку.

– Показано, что повышение температуры, как и увеличение содержания молибдата аммония в варочном растворе, при делигнификации с использованием комп-

лексного катализатора сильно снижает массовое содержание α -целлюлозы и среднюю степень полимеризации, а также незначительно уменьшает белизну, снижая при этом содержание остаточного лигнина в целлюлозе.

— Проведена оптимизация пероксидно-молибдатной переработки конопляного сырья. Получены четыре регрессионных уравнения, описывающие влияние температуры и содержание молибдата аммония при делигнификации с использованием комплексного катализатора, содержащего молибдат аммония, на содержание α -целлюлозы и остаточного лигнина в получаемой целлюлозе, а также на изменение средней степени полимеризации и белизны. Для всех четырех регрессионных уравнений соотношение Фишера превосходит табличное значение [$F_{\text{табл}}(0.05;2;6) = 5.14$], что говорит об их адекватности.

Библиографический список

1. Вураско А.В., Минакова А.Р. и др. // Химия растит. сырья. 2010. № 2. — С. 165-168.
2. Пен Р.З., Каретникова Н.В. и др. // Химия растит. сырья. 2015. № 2. — С. 37-42. DOI: 10.14258/jscrpm.201502521
3. Гисматулина Ю.А. // Фундаментальные исследования. 2017. Т. 10. № 2. — С. 189-193.
4. Денисова М.Н., Кухленко А.А., Павлов И.Н. // Ползуновский вестник. 2017. № 2. — С. 45-44.
5. Марченко Г.Н., Нугманов О.К. и др. Структурно-химические свойства целлюлозы и ее аналогов. Новые источники сырья, методы их переработки. — Казань: Печать-Сервис-XXI век, 2017. — 293 с.
6. Александров А.А., Печеный Е.А. и др. // Вестник технологич. ун-та. 2020. Т. 23. № 11. — С. 34-37.
7. Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р. и др. // Вестник технологич. ун-та. 2021. Т. 24. № 2. — С. 49-55.
8. Александров А.А., Валишина З.Т. и др. // Вестник технологич. ун-та. 2021. Т. 24. № 8. — С. 42-45.
9. Manian A.P., Cordin M., Pham T. // Cellulose. 2021. V. 28. — P. 8275-8294. DOI: 10.1007/s10570-021-04051-x
10. Promdontree P.; Kheolamai P., e. a. // Polymers 2023. V. 15. — P. 4098. DOI: 10.3390/polym15204098
11. Александров А.А., Момзякова К.С. и др. // Изв. Санкт-Петербургской лесотехнич. академии. 2024. Т. 249. — С. 297-309. DOI: 10.21266/2079-4304.2024.249.297-309
12. Rabelo M.S., Colodette J.L., e. a. // BioResources. 2008. V. 3. No. 3. — P. 881-897. DOI: 10.15376/biores.3.3.881-897
13. Azevedo M.A.B., Pasa V.M.D., e. a. // Natural Resources. 2011. V. 2. — P. 61-70. DOI: 10.4236/nr.2011.21008
14. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. — М.: Лесная пром-сть, 1991. — 320 с.
15. Воскобойников Ю.Е. Регрессионный анализ данных в пакете Mathcad. — СПб: Лань, 2011. — 224 с.