УДК 661.728.86

К ВОПРОСУ ТЕХНОЛОГИИ НИТРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ АЛЬТЕРНАТИВНОГО СЫРЬЯ

Корчагина А.А.

ФГБУН «Институт проблем химико-энергетических технологий» Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Бийск, e-mail: yakusheva89_21.ru@mail.ru

В данной работе приведены результаты исследования нитрования технической целлюлозы, выделенной азотнокислым способом на опытном производстве из недревесного целлюлозосодержащего сырья, – отходов агропромышленного комплекса – плодовых оболочек овса, серно-азотной смесью. На основе серии экспериментов построены экспериментально-статистические модели, позволяющие прогнозировать основные физико-химические характеристики нитратов целлюлозы от режимных параметров обработки и свойств рабочей кислотной смеси. Выявлено, что определяющими параметрами для получения растворимых в спиртоэфирной смеси нитратов целлюлозы являются начальное содержание воды в рабочей кислотной смеси и модуль нитрования. Установлено, что физико-химические характеристики нитратов целлюлозы практически не зависят от температуры и продолжительности нитрования. Полученные результаты характеризуются фундаментальной значимостью: теоретически обоснована возможность замены хлопковой целлюлозы на альтернативный источник. Определены оптимальные условия нитрования для получения растворимых в спиртоэфирной смеси нитратов целлюлозы: массовая доля воды в рабочей кислотной смеси – 14%, температура 30–40 °C, продолжительность 30–60 мин, модуль 1:25, обеспечивающие получение нитратов целлюлозы с растворимостью более 90%. Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных закономерностей при разработке технологии нитрования целлюлозы из альтернативного сырья.

Ключевые слова: плодовые оболочки овса, техническая целлюлоза, нитрование, нитраты целлюлозы, оптимизация, математическая модель

REVISITING THE NITRATION TECHNOLOGY OF CELLULOSE FROM ALTERNATIVE FEEDSTOCK

Korchagina A.A.

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, e-mail: yakusheva89_21.ru@mail.ru

The present work outlines the results of the study on nitration technology of cellulose isolated by the nitric-acid method in pilot production from a non-woody feedstock – agro-industrial residues – oat hulls, by using mixed acid. Experimental statistical models based on a range of experiments have been built that enable basic physicochemical properties of cellulose nitrates to be predicted from treatment parameters and mixed acid properties. The initial water content and the mixed acid-to-solid mass ratio were found to be key parameters for the production of cellulose nitrates soluble in the alcohol-ester mixture. The physicochemical properties were established to be almost independent on nitration temperature and time. The findings are of fundamental importance: the possibility of replacing cotton cellulose with an alternative source has theoretically been justified. Optimum nitration conditions for the synthesis of cellulose nitrates soluble in the alcohol-ester mixture have been identified: water content of 14% in the mixed acid, temperature of 30–40 °C, nitration time of 30–60 min, and mixed acid-to-solid mass ratio of 1:25 assure the synthesis of cellulose nitrates with over 90% solubility. The practical significance of the study is that the obtained regularities can be applied to the development of nitration technology of cellulose from alternative raw materials.

Keywords: oat hulls, pulp, nitration, cellulose nitrates, optimization, mathematical model

В настоящее время актуальной задачей является поиск новых быстровозобновляемых источников высококачественной целлюлозы для получения востребованных промышленностью различных марок нитратов целлюлозы (НЦ) [10]. За последние десятилетия отмечена положительная тенденция использования недревесного растительного сырья, в частности травяной [6, 7], пеньковой [2], льняной [9] целлюлозы и др.

Плодовые оболочки овса (ПОО) – распространенный и доступный сырьевой источник для сельскохозяйственных регионов России [1]. ПОО благодаря высокому содержанию целлюлозы до 35–40% и естественному концентрированию на элеваторах в промышленных районах можно рассматривать как концентрированный вид недревесных целлюлозосодержащих отходов, потенциальный источник целлюлозы.

Целью данной работы являлось определение оптимальных условий нитрования для получения растворимых в спиртоэфирной смеси НЦ из ПОО.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования рассматривали техническую целлюлозу (ТЦ), полученную азотнокислым способом из ПОО на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН. Образцы НЦ получали обработкой ТЦ ПОО промышленно доступной серно-азотной смесью в заданных условиях и стабилизировали последовательной обработкой в H_2O в течение 1 ч,

в 0,03 %-ном растворе Na_2CO_3 в течение 3 ч, затем снова в H_2O в течение 1 ч при повышенных температурах. Высушенные при температуре (100 ± 5) °С образцы НЦ анализировали по стандартным методикам [8]: вязкость, растворимость, массовую долю (м.д.) золы и м.д. азота ферросульфатным методом [3].

Экспериментальные данные обрабатывались статистически. Вычисление оптимальных условий процесса нитрования ТЦ ПОО проводили методом приведенного градиента, с помощью пакета MICROSOFT OFFICE EXCEL. Коэффициенты математических моделей определялись путем аппроксимации экспериментальных данных методом наименьших квадратов [5].

Результаты исследования и их обсуждение

Свойства ТЦ, полученной из ПОО азотнокислым способом на опытном производстве, представлены в табл. 1.

Для определения оптимальных условий нитрования ТЦ ПОО были проведены исследования влияния основных параметров нитрования на физико-химические характеристики и выход НЦ, в частности: состава рабочей кислотной смеси (РКС), модуля, температуры и продолжительности.

Влияние состава РКС и модуля нитрования. Нитрование ТЦ ПОО проводили при температуре 30 °С и продолжительности 30 мин, при этом м.д. воды в РКС варьировали от 0 % до 16 %, модуль – от 1:25 до 1:40. В табл. 2 приведены результаты нитрования.

Все выполненные эксперименты были статистически обработаны. По результатам опытов была построена однопараметрическая модель, описывающая свойства образцов НЦ от м.д. воды в РКС при модуле нитрования 1:25:

$$M_a = -9\cdot10^{-5}\cdot x^4 + 0{,}0017\cdot x^3 - 0{,}0137\cdot x^2 + 0{,}0577\cdot x + 12{,}593;$$

$$\mu = -0{,}4191\cdot x^2 - 12{,}3\cdot x + 298{,}56;$$

$$P = 87{,}619 / (1 + \exp(-24{,}722\times(x - 13{,}091))) + 3{,}714;$$

$$Y = -0{,}0442\cdot x^2 - 0{,}3158\cdot x + 145{,}19,$$

где x – м.д. воды в РКС, %; M_a – м.д. азота, %; μ – вязкость, сП; P – растворимость, %; Y – выход, %.

Согласно данным, представленным в табл. 2, и данным математической модели, растворимые в спиртоэфирной смеси образцы НЦ получены нитрованием РКС с м.д. воды 14–16 %. При этом м.д. азота в образцах НЦ находится в диапазоне 11,74 %–10,86 %, вязкость – 29–15 сП, растворимость – 90–93 %, м.д. золы 0,10–0,18 %. Выход снижается со 138 % до 126 %. Это объясняется тем, что при повышении м.д. воды в РКС происходит интенсификация процессов гидролиза и окисления, приводящих к снижению м.д. азота и вязкости НЦ, с одновременным повышением растворимости в спиртоэфирной смеси [4].

При расчете оптимальных условий нитрования в качестве параметра оптимизации рассматривали P. Задачу решали методом приведенного градиента при ограничениях, накладываемых на модель: $0 \le x \le 16$.

В результате решения задачи получено, что оптимальным условием будет: $x = 14$ %. Для такого значения x расчетная величина P составит 91,33 %. Остальные параметры будут иметь следующие значения: $M_a = 11{,}92$ %; $\mu = 44{,}22$ сП; $Y = 132{,}10$ %. Следует отметить, что при изменении x в диапазоне от 14 % до 16 % параметр P меняется слабо, однако максимальный выход продукта достигается при $x = 14$ %.

Из литературы известно, что модуль нитрования оказывает определенное влияние на физико-химические характеристики НЦ [4]. Предполагалось, что увеличение модуля нитрования приведет к увеличению растворимости образцов НЦ. При увеличении модуля нитрования с 1:25 до 1:40 также было проведено исследование зависимости функций $M_a(x)$; $\mu(x)$; $P(x)$ и $Y(x)$. Уравнения математической модели, описывающие свойства образцов НЦ от м.д. воды в РКС при модуле нитрования 1:40, были построены методом наименьших квадратов:

$$M_a = 0{,}0132\cdot x^2 - 0{,}15\cdot x + 12{,}6;$$

$$\mu = -0{,}0041\cdot x^4 + 0{,}4006\cdot x^3 - 7{,}8254\cdot x^2 + 17{,}384\cdot x + 367{,}67;$$

$$P = 86{,}619 / (1 + \exp(-22{,}75\times(x - 13{,}064))) + 3{,}714;$$

$$Y = -0{,}0625\cdot x^2 - 0{,}791\cdot x + 156{,}61.$$

Таблица 1

Свойства ТЦ, полученной из ПОО азотнокислым способом на опытном производстве

Наименование образца	Массовая доля*, %				СП	Смачиваемость, г
	α-целлюлозы	остаточного лигнина	золы	пентозанов		
ТЦ ПОО	94	0,48	0,39	2,9	1390	112

Примечание.* – в пересчете на абсолютно сухое сырье; СП – степень полимеризации.

Таблица 2

Зависимость физико-химических характеристик и выходов образцов НЦ из ТЦ ПОО от м.д. в РКС и модуля нитрования (температура – 30 °С, продолжительность – 30 мин)

Наименование образца	М.д. воды в смеси, %	Характеристики				Выход, %
		м.д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, сП	растворимость в спирто-эфирной смеси, %	м.д. золы, %	
модуль нитрования 1:25						
НЦПОО-1	0	12,60	290	2	0,12	145
НЦПОО-2	2	12,64	269	2	0,12	144
НЦПОО-3	4	12,70	251	3	0,11	144
НЦПОО-4	6	12,73	229	3	0,11	143
НЦПОО-5	8	12,61	181	3	0,22	139
НЦПОО-6	10	12,51	119	4	0,10	136
НЦПОО-7	12	12,25	80	6	0,15	135
НЦПОО-8	13	12,20	64	12	0,10	130
НЦПОО-9	14	11,74	29	93	0,12	138
НЦПОО-10	15	11,20	20	91	0,18	132
НЦПОО-11	16	10,86	15	90	0,10	126
модуль нитрования 1:40						
НЦПОО-12	0	12,77	375	3	0,07	155
НЦПОО-13	2	12,79	356	3	0,07	155
НЦПОО-14	4	12,80	333	3	0,08	154
НЦПОО-15	6	12,92	312	4	0,09	154
НЦПОО-16	8	12,92	172	3	0,13	144
НЦПОО-17	10	12,85	104	4	0,12	138
НЦПОО-18	12	12,70	60	6	0,10	138
НЦПОО-19	13	12,42	43	8	0,15	136
НЦПОО-20	14	12,20	21	91	0,11	136
НЦПОО-21	15	11,70	18	90	0,14	130
НЦПОО-22	16	11,50	10	90	0,13	128

Таблица 3

Зависимость физико-химических характеристик и выходов образцов НЦ из ТЦ ПОО от температуры нитрования (м.д. воды в РКС 14 %, продолжительность 30 мин, модуль 1:25)

Наименование образца	Температура нитрования, °С	Характеристики				Выход, %
		м.д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, сП	растворимость в спирто-эфирной смеси, %	м.д. золы, %	
НЦПОО-23	20	11,58	32	91	0,10	140
НЦПОО-24	25	11,59	33	90	0,23	141
НЦПОО-25	30	11,69	35	94	0,35	139
НЦПОО-26	35	11,45	30	93	0,44	141
НЦПОО-27	40	11,68	20	98	0,07	136

Из данных, представленных в табл. 2, и данных математической модели следует, что с увеличением модуля нитрования растворимость образцов НЦ не изменяется. С увеличением модуля нитрования наблюдается повышение м.д. азота в образцах НЦ с 11,50 % до 12,20 %, при этом вязкость и выход остаются на том же уровне.

В результате расчета оптимальных условий нитрования получено, что оптимальным условием будет $x = 14$ %. Расчетное значение P для такого x составит 90,33 %, а такие параметры, как м.д. азота, вязкость и выход, будут равны соответственно $M_a = 11{,}92$ %; $\mu = 19{,}01$ сП; $Y = 133{,}29$ %.

Таблица 4

Зависимость физико-химических характеристик и выходов образцов НЦ из ТЦ ПОО от продолжительности нитрования (м.д. воды в РКС 14%, температура 30-40 °С, модуль 1:25)

Наименование образца	Продолжительность нитрования, мин	Характеристики				Выход, %
		м.д. азота, %	вязкость 2%-ного раствора в ацетоне, сП	растворимость в спирто-эфирной смеси, %	м.д. золы, %	
НЦПОО-28	30	11,68	36	96	0,48	132
НЦПОО-29	60	11,73	33	94	0,18	136
НЦПОО-30	90	11,63	35	96	0,13	137

Влияние температуры нитрования. Нитрование ТЦ ПОО проводили РКС с м.д. воды 14%, продолжительности 30 мин и модуле 1:25. Температуру варьировали от 20 °С до 40 °С. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

По результатам опытов была построена математическая модель, описывающая зависимость свойств образцов НЦ от температуры нитрования:

$$M_a = 0{,}0012 \cdot x + 11{,}562;$$

$$\mu = -0{,}54 \cdot x + 46{,}2;$$

$$P = 0{,}34 \cdot x + 83;$$

$$Y = -0{,}16 \cdot x^2 + 144{,}2.$$

Из результатов, представленных в табл. 3, видно, что с увеличением температуры нитрования с 20 °С до 40 °С растворимость образцов НЦ повышается до 98%, а остальные параметры меняются незначительно: м.д. азота находится в диапазоне 11,45–11,69%, вязкость порядка 30 сП, выход около 140%.

В результате расчета оптимальных условий нитрования получено, что оптимальным условием проведения процесса будет температура $x = 40$ °С. При этом достигается максимум $P = 96{,}6$%. Остальные параметры составят: $M_a = 11{,}61$%; $\mu = 15{,}39$ сП; $Y = 136{,}59$%.

Влияние продолжительности нитрования. Нитрование ТЦ ПОО проводили РКС с м.д. воды 14%, температуре 30–40 °С и модуле 1:25. Продолжительность увеличивали с 30 мин до 90 мин. Результаты эксперимента приведены в табл. 4.

По результатам опытов была построена математическая модель, описывающая зависимость свойств образцов НЦ от продолжительности нитрования. Уравнения регрессии имеют вид

$$M_a = -0{,}0008 \cdot x + 11{,}73;$$

$$\mu = -0{,}0167 \cdot x + 35{,}667;$$

$$P = 95{,}333;$$

$$Y = 0{,}0833 \cdot x + 130.$$

Адекватность данной и полученных ранее математических моделей была подтверждена по критерию Фишера, при уровне значимости $\alpha = 0{,}05$. При этом величины доверительных интервалов составили: для м.д. азота, вязкости, растворимости и выхода ± 0,19%; ± 27,89 сП; ± 4,6% и ± 4,6% соответственно.

Из табл. 4 и данных математической модели следует, что при увеличении продолжительности нитрования с 30 мин до 90 мин растворимость образцов НЦ находится в диапазоне 94–96%, м.д. азота – 11,63–11,73%, вязкость порядка 30 сП, выход – 132–137%. Увеличение продолжительности нитрования не приводит к значительному изменению основных свойств образцов НЦ.

Согласно полученным результатам, оптимальным условием для получения растворимых соединений, продолжительность нитрования составит $x = 30$ мин. При этом достигается максимум $P = 95$%. Остальные параметры будут иметь следующие значения: $M_a = 11{,}74$%; $\mu = 34{,}67$ сП; $Y = 133{,}43$%.

Выводы

Исследовано влияние условий нитрования ТЦ ПОО на физико-химические характеристики и выход НЦ. Показано, что целесообразно проведение нитрования при м.д. воды в РКС 14% и модуле 1:25, так как увеличение этих параметров не приводит к увеличению растворимости и выхода НЦ. В результате исследования влияния температуры и продолжительности нитрования на физико-химические характеристики и выход НЦ показано, что свойства НЦ и выход практически не зависят от данных параметров в исследованном диапазоне. Результаты выполненного исследования характеризуются фундаментальной значимостью: теоретически обоснована возможность замены хлопковой целлюлозы на альтернативный источник. Определены оптимальные условия нитрования для получения растворимых в спиртоэфирной смеси НЦ: м.д. воды в РКС 14%, температура

30–40 °C, продолжительность 30–60 мин, модуль 1:25.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № II.2. Комплексной программы СО РАН «Интеграция и развитие».

Список литературы

1. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 7. – С. 205–212.

2. Валишина З.Т., Иванова А.В., Мухаметшин Б.Ф., Александров А.А., Косточко А.В. Исследование свойств азотнокислых эфиров целлюлозы на основе пеньковой целлюлозы // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 18. – С. 65–68.

3. Геньш К.В., Колосов П.В., Базарнова Н.Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С. 63–66.

4. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М, Берковская Е.В. Химия и технология баллиститных порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Т. 2. Технология: монография. – М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – С. 35–101.

5. Костин В.Н., Тишина Н.А. Статистические методы и модели: Учебное пособие. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 138 с.

6. Косточко А.В., Шипина О.Т., Валишина З.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. Получение и исследование свойств целлюлозы из травянистых растений // Вестник КГТУ. – 2010. – № 9. – С. 267–275.

7. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. Структурный анализ травяной целлюлозы // Химия растительного сырья. – 2013. – № 1. – С. 29–37.

8. Петров А.И., Баранова Н.В., Никитина Н.Н. Получение и анализ нитратов целлюлозы: лабораторный практикум. Казань: Изд-во: Казан. гос. технол. ун-та, 2003. – 144 с.

9. Прусов А.Н., Прусова С.Н., Захаров А.Г. Льняная целлюлоза в качестве сырья для изготовления нитратов целлюлозы // Боеприпасы. – 2010. – № 1. – С. 39–43.

10. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / Под ред. Б.П. Жукова. Изд. 2-е, исправл. – М.: «Янус-К», 2000. – 296 с.

References

1. Budaeva V.V., Mitrofanov R.Ju., Zolotuhin V.N., Sakovich G.V. Novye syrevye istochniki celljulozy dlja tehnicheskoj himii // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2011. no. 7. pp. 205–212.

2. Valishina Z.T., Ivanova A.V., Muhametshin B.F., Aleksandrov A.A., Kostochko A.V. Issledovanie svojstv azotnokislyh jefirov celljulozy na osnove penkovoj celljulozy // Vestnik tehnologicheskogo universiteta. 2016. T. 19. no. 18. pp. 65–68.

3. Gensh K.V., Kolosov P.V., Bazarnova N.G. Kolichestvennyj analiz nitratov celljulozy metodom IK-Fure-spektroskopii // Himija rastitelnogo syrja. 2010. no. 1. pp. 63–66.

4. Zhegrov E.F., Milehin Ju.M, Berkovskaja E.V. Himija i tehnologija ballistitnyh porohov, tverdyh raketnyh i specialnyh topliv. T. 2. Tehnologija: monografija. M.: RIC MGUP im. I. Fedorova, 2011. pp. 35–101.

5. Kostin V.N., Tishina N.A. Statisticheskie metody i modeli: Uchebnoe posobie. Orenburg: GOU OGU, 2004. 138 p.

6. Kostochko A.V., Shipina O.T., Valishina Z.T., Garaeva M.R., Aleksandrov A.A. Poluchenie i issledovanie svojstv celljulozy iz travjanistyh rastenij // Vestnik KGTU. 2010. no. 9. pp. 267–275.

7. Nugmanov O.K., Grigoreva N.P., Lebedev N.A. Strukturnyj analiz travjanoj celljulozy // Himija rastitelnogo syrja. 2013. no. 1. pp. 29–37.

8. Petrov A.I., Baranova N.V., Nikitina N.N. Poluchenie i analiz nitratov celljulozy: laboratornyj praktikum. Kazan: Izd-vo: Kazan. gos. tehnol. un-ta, 2003. 144 p.

9. Prusov A.N., Prusova S.N., Zaharov A.G. Lnjanaja celljuloza v kachestve syrja dlja izgotovlenija nitratov celljulozy // Boepripasy. 2010. no. 1. pp. 39–43.

10. Jenergeticheskie kondensirovannye sistemy. Kratkij jenciklopedicheskij slovar / Pod red. B.P. Zhukova. Izd. 2-e, ispravl. M.: «Janus-K», 2000. 296 p.