

## АЗОТНОКИСЛЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ОБЗОР)

Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева

*В данной работе представлен обзор по азотнокислому способу получения целлюлозы. Кратко описан механизм действия азотной кислоты на гемицеллюлозы и лигнин. Приведены примеры применения азотнокислого способа к различным видам растительного сырья (древесного и травянистого, с указанием особенностей процесса и свойств получаемой целлюлозы.*

*Ключевые слова:* азотнокислый способ, целлюлоза, нитрование лигнина.

Целлюлоза представляет собой ценное сырье для химической промышленности и производства энергии. Количество применяемых в промышленности и новых разрабатываемых лабораторных и полужаводских методов выделения целлюлозы из древесины и однолетних растений продолжает расти. Все способы получения целлюлозы основаны на удалении лигнина из целлюлозосодержащего сырья различными химическими реагентами [1].

Первым запатентованным способом получения целлюлозы считается натронный способ получения целлюлозы из соломы (1853 г., Меллье, Франция), заключающийся в варке сырья с 3 %-ным раствором каустической соды в герметически закрытых вращающихся варочных котлах при температуре около 150 °С. Почти одновременно в 1853–1854 гг. англичанин Уатт и американец Барджесс запатентовали получение целлюлозы таким же способом из древесины [1].

Азотнокислый способ был открыт раньше (1838 г.) французским химиком Ансельмом Пайя, который получил прочный волокнистый композит обработкой различных растительных тканей поочередно растворами азотной кислоты и гидроксида натрия [2]. По мнению русского ученого Никитина В.М. данный способ подходит для выделения целлюлозы из листовенной древесины, для травянистых растений, в том числе для соломы злаков [3]. В связи с отсутствием широких сосудов хвойная древесная ткань очень плохо поддается пропитке азотной кислотой, в отличие от древесины листовенных пород и однолетних растений [4]. При азотнокислой варке для особенно тщательной пропитки применяется щепа малых размеров, не более 15 мм [5]. Запатентован процесс «Нитроцелл», в котором для ускорения пропитки щепы азотной кислотой предусмотрена ее предварительная обработка водным раствором аммиака [6].

Азотная кислота является сильной ки-

слотой, поэтому ее воздействие на полисахаридную часть древесины в условиях варки носит главным образом гидролитический характер, приводя к существенному гидролизу гемицеллюлоз [4].

При действии азотной кислоты на лигнин в твердой фазе образуется не только нитролигнин, но и продукты окисления лигнина, в результате которого выделяется много газообразных продуктов – оксиды азота NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, а также HCN, CO и CO<sub>2</sub>. Как продукт глубокого фрагментарного окисления лигнина образуется щавелевая кислота. Возникающие в нитролигнине карбоксильные группы способствуют его растворению в щелочи. Поэтому после воздействия азотной кислоты на сырье щелочная обработка является совершенно обязательной для перевода нитролигнина в раствор, хотя под действием совместного окисления и кислого гидролиза вовремя варки сырья с азотной кислотой небольшая часть лигнина растворяется. Таким образом, этот способ делигнификации является, по существу, двухступенчатым, и правильнее было бы называть его азотнокислощелочным [4, 7]. Известно [8], что при действии разбавленной азотной кислоты на лигнин процесс окисления носит характер цепной и, возможно, радикальной реакции. Гораздо в меньшей степени протекают процессы нитрации, образования сложных эфиров и некоторые другие реакции электрофильного характера.

Азотная кислота с концентрацией от 3 до 15 % активно нитрует лигнин при температуре 60–95 °С, что позволяет вести варку при атмосферном давлении при условии отвода образующихся газов. Выделяющиеся газы (HCN, оксиды азота) необходимо поглощать и, по возможности, регенерировать, превращая в раствор азотистой и азотной кислот, который частично можно вернуть на варку с целью сокращения расхода свежего реагента [4].

Азотнокислый способ получения целлюлозы начал использоваться лишь в 30-е годы

XX века и лишь там, где азотная кислота образовывалась как дешевый побочный продукт [5]. В это время в промышленности нашли применение два варианта азотнокислого способа варки. Первый вариант был применен при варке буковой древесины. Щепка пропитывалась 15 %-ной азотной кислотой при температуре 40–45 °С и давлении 0,3 Мпа в течение 3 ч. После пропитки азотная кислота разбавлялась горячей водой до 4 %-ной концентрации. В результате экзотермических химических процессов температура раствора в процессе варки повышалась и за 7 ч достигала 90 °С. Нитропроизводные лигнина удалялись из щепки при промывке сначала горячей водой, затем 1–1,5 %-ным раствором гидроксида натрия и в заключение 4 %-ным раствором гидроксида натрия при температуре 80 °С. После отбелки и облагораживания такого продукта получали целлюлозу высокой чистоты, которая могла использоваться для химической переработки. Однако, себестоимость такого способа выделения целлюлозы была очень высока, в связи с чем он и не получил широкого распространения.

Второй вариант азотнокислого способа варки известен как способ Дельбай. В данном способе варка осуществлялась с азотной кислотой при температуре 20 °С в горизонтальных котлах, снабженных шнековыми питателями. Полученная масса в котле промывалась, после чего обрабатывалась 1 %-ным раствором гидроксида натрия с целью удаления следов азотной кислоты и растворения лигнина [4, 5].

В XIX в. Сорокин В.И. [9] провел азотнокислые варки осинового щепы и получил целлюлозу разной степени провара – от полуцеллюлозы с содержанием лигнина 6–8 % и выходом 60–65 % до мягкой целлюлозы с содержанием лигнина 0,2–0,3 % и выходом 41–42 %, предназначенной для химической переработки. Параллельно Громов В.С. с сотрудниками провел большие работы по азотнокислому варке отходов лесопиления, завершившиеся созданием пилотной установки на бумажной фабрике, на которой в результате более 60 варок еловых опилок была получена полуцеллюлоза, пригодная для использования в производстве картона [10].

Позднее авторы Непенин Н.Н. и Старостенко Н.П. [11] исследовали обработку листовых пород древесины, концентрированной 42 %-ной азотной кислотой при низкой температуре 20 °С, с последующей обработкой 1 %-ным раствором гидроксида натрия. В результате была получена белая целлюлоза с белизной 70–80 % и выходом 60 % удовле-

творительного химического состава.

В большинстве патентов для получения целлюлозы из листовенной древесины и однолетних растений рекомендуется производить обработку щепы или сечки 5–8 %-ной азотной кислотой при атмосферном давлении и температурах не выше 100 °С в течение 1–3 ч с последующей промывкой и щелочной экстракцией разбавленной щелочью. Целлюлоза получается с относительно высоким выходом и малым остаточным содержанием лигнина и пентозанов. После отбелки и дополнительного облагораживания можно получить белую облагороженную целлюлозу, находящую применение при производстве ацетилцеллюлозы для киноплёнки. Растворы ацетилцеллюлозы из древесной азотнокислой целлюлозы не уступают по прозрачности растворам ацетилцеллюлозы из хлопка [4].

Азотнокислая целлюлоза для химической переработки выделялась в небольшом количестве в США, Японии из сельскохозяйственных отходов. В литературе имеются и другие работы, посвященные азотнокислому способу варки и свойствам получаемых целлюлоз, однако отсутствуют сведения о применении этого способа в производственных условиях. Большие расходы химикатов, сложность решения вопросов регенерации оксидов азота и обезвреживания газовых выбросов препятствуют распространению азотнокислого способа [4].

В настоящее время вновь проявляется значительный интерес к взаимодействию азотной кислоты с лигнином [12–15]. В условиях кислотного гидролиза растительного сырья происходит не только гидролиз полисахаридов, но и очень сильное изменение химического строения лигнина: в макромолекулах появляются конденсированные ароматические структуры (нафталиновые, антраценовые, фенантроновые), структура лигнина становится трехмерной сетчатой.

По мнению школы Капуцкого Ф.Н. [16], двухстадийный азотнокислый способ делигнификации растительного сырья фактически является модифицированным вариантом широко распространенного одностадийного натронного способа, который заключается в обработке растительного сырья раствором щелочи в сравнительно жестких условиях с удалением лигнина в виде растворимых производных фенолятного типа. Высокая реакционная способность азотной кислоты по отношению к лигнину в однолетних растениях позволяет быстро при умеренной температуре и атмосферном давлении получить целлюлозу высокого качества.

Авторы Шишонов М.В. и Шадрин В.И. [17] считают, что азотная кислота является отличным делигнифицирующим агентом для волокон однолетних растений, в связи с высокой селективностью реакций азотной кислоты с недревесным лигнином. Авторы утверждают, что рациональной представляется схема делигнификации, включающая как азотнокислую варку, так и азотнокислую отбелку волокон. Использование одного и того же реагента на разных этапах делигнификации упрощает технологию выделения целлюлозы. Отбелка целлюлозы азотной кислотой достигается посредством извлечения остаточного, глубокозалегающего, лигнина, а не за счет модификации и стабилизации его хромофорных групп. В свою очередь, это должно повышать белимость целлюлозы традиционными реагентами, прежде всего, пероксидом водорода, сокращение его расхода. Такая схема также исключает использование токсичных соединений хлора и, кроме того, обеспечивает возможность многократного применения отработанных делигнифицирующих растворов. В более поздних работах подробно обсуждались реакции лигнина с азотсодержащими реагентами [18] и механизм активации остаточного лигнина к окислению [19].

Из трех видов недревесного сырья (стеблей ярового рапса, сои, озимой ржи) Торгашов В.И с коллегами [20, 21] получили целлюлозу азотнокисло-натронной делигнификацией. Были выбраны условия, позволяющие выделить из соломы озимой ржи целлюлозу с выходом 49 %, содержанием пентозанов, остаточного лигнина и золы, соответственно: 15,0 %, 2,2 % и 0,9 %. Стадия кислотной обработки включала в себя пропитку водным раствором 2,7 %-ной азотной кислотой при нормальной температуре, жидкостном модуле 8,4 мл/г в течение 1 ч; подъем температуры в течение 1 ч до 90 °С и собственно варку в этих условиях в течение 1 ч при атмосферном давлении в стационарном режиме. Продукты обработки отмывали горячей водой до нейтральной реакции. Вторую стадию экстракции модифицированного азотной кислотой лигнина и части пентозанов проводили 1,5 %-ным водным раствором гидроксида натрия при температуре от 95 °С до 100 °С и жидкостном модуле 13 мл/г. Полученную волокнистую массу промывали до нейтральной реакции горячей водой. С помощью такой технологии авторы из загрязненного радионуклидами растительного сырья получали чистую целлюлозу и из варочных растворов улавливали радионуклиды.

Небеленую целлюлозу авторы [21] получали в относительно мягких условиях азотно-кисло-натронным способом из стеблей ярового рапса и сои. Содержание остаточного лигнина, пентозанов и золы составило соответственно в целлюлозе из рапса 4,3 %, 17,1 % и 1,5 %, а в целлюлозе из сои – 4,5 %, 18,2 % и 1,1 %. Авторами обнаружено сходство надмолекулярной структуры целлюлозы, выделенной из недревесного сырья, со структурой лиственной древесины. Основу волокнистого строения всех полученных целлюлоз составляют одни и те же структурные элементы – однородные микрофибриллы с игольчатой морфологией.

Учитывая преимущества данного способа выделения целлюлозы из недревесных видов сырья в ИПХЭТ СО РАН целевым образом были проведены исследования по поиску оптимальных условий получения целлюлозы из отходов зернопереработки – плодовых оболочек овса, новой для России технической культуры – мискантуса [22, 23] и отхода переработки масличного льна – соломы [24]. Исследования свойств и характеристик самых лучших образцов целлюлозы из данных видов сырья показали различие в морфологии волокон и сходство в основных показателях качества образцов, определяющих области их дальнейшего применения [24–27].

В доказательство перспективности разработанного способа из указанных трех видов сырья успешно исследованы химические модификации образцов целлюлозы и получены с описанием основных характеристик простые и сложные эфиры: карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза и нитраты целлюлозы [27–32]. Следует отметить, что целлюлоза из мискантуса, полученная азотнокислым способом, характеризуется высоким качеством и сопоставима по основным показателям с хлопковой целлюлозой и может быть пригодна для получения коллоксилина в широком диапазоне свойств [33, 34].

Принципиально новым направлением использования данных образцов целлюлозы является получение из них ферментативных глюкозных гидролизатов [35], биологически доброкачественных и пригодных для биосинтеза этанола [36, 37] и бактериальной целлюлозы [38] и т.д.

Таким образом, анализ опубликованной литературы по разработке и применению азотнокислого способа выделения целлюлозы из различных видов сырья показывает преимущества этого метода в возможности получения высококачественной (с низкими содержаниями остаточного лигнина и пентозанов)

целлюлозы, несмотря на сложности регенерации варочных растворов. Возможность быстрого проведения процесса азотнокислотного выделения целлюлозы и использования стандартного химического оборудования при атмосферном давлении привлекает к себе внимание многих исследователей, стремящихся реализовать этот процесс на опытно-промышленных установках и решить практические задачи. Приоритеты ИПХЭТ СО РАН в разработке азотнокислого способа получения целлюлозы из трех видов сырья (плодовых оболочек овса, мискантуса, соломы льна-межеумка) и реализации этого способа подтверждены патентами и публикациями.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Непенин, Н. Н. Технология целлюлозы. Том 1. Производство сульфитной целлюлозы / Н. Н. Непенин. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 624 с.
2. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / под ред. Лонг, Ю. / Ю. Лонг; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. – 2013. – 464 с.
3. Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Н. И. Никитин. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. – 711 с.
4. Непенин, Н. Н. Технология целлюлозы. В 3-х томах. Т. III. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы / Н. Н. Непенин, Ю. Н. Непенин; учебное пособие для вузов – 2-е изд., перераб. – М.: Экология, 1994. – 592 с.
5. Лендъел, П. Химия и технология целлюлозного производства / П. Лендъел, Ш. Морваи; под ред. А. Ф. Тищенко. – М.: Лесн. промышленность, 1978. – 544 с.
6. Сорокин, В. И. Технология производства целлюлозы азотнокислым способом / В. И. Сорокин, В. В. Кожин. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1977. – 32 с.
7. Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Н. И. Никитин. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 712 с.
8. Никитин В. М. Теоретические основы делигнификации / В. М. Никитин. – М.: Лесная промышленность, 1981. – 296 с.
9. Сорокин, В. И. Азотнокислая варка осинового щепы / В. И. Сорокин // Целлюлоза, бумага и картон: Реф. информация. – 1974. – № 36. – С. 4–5.
10. Громов, В. С. Азотнокислая варка щепы из лесопильных отходов / В. С. Громов // Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по химии и физике целлюлозы. – Рига: Ин-т химии древесины, 1976. – 35 с.
11. Непенин, Н. Н. Получение целлюлозы высокого выхода азотнокислым методом при низкой температуре / Н. Н. Непенин, Н. П. Старостенко // Химия и технология древесной целлюлозы: Сб. ст. – Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1983. – С. 6–13.
12. Шорыгина, Н. Н. Реакционная способность лигнина / Н. Н. Шорыгина, В. М. Резников, В. М. Елкин. – М.: Наука, 1976. – 368 с.
13. Кебич, М. С. Конверсия технического лигнина растворами азотной кислоты / М. С. Кебич, М. А. Зильберглейт, И. В. Горбатенко, И. И. Кандыбович, Л. М. Виноградова, О. И. Федорова // Материалы, технологии, инструменты. – 1999. – № 3. – С. 87–89.
14. Хабаров, Ю. Г. Деполимеризация конденсированных лигнинов под действием азотной кислоты / Ю. Г. Хабаров, Д. Е. Лахманов // Лесной журнал. – 2014. – № 5. – С. 173–181.
15. Хабаров, Ю. Г. Изучение взаимодействия конденсированных лигнинов с азотной кислотой в водно-органо-сольвентной среде / Ю. Г. Хабаров, Д. Е. Лахманов // Лесной журнал. – 2015. – № 2. – С. 142–151.
16. Капуцкий, Ф. Н. Многофункциональность оксидных соединений азота как основа получения практически важных целлюлозных материалов / Ф. Н. Капуцкий, Е. В. Герт, В. И. Торгашов, М. В. Шишонок, О. В. Зубец // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – 2003. – Вып. 2. – С. 264–293.
17. Шишонок, М. В. Азотнокислая варка и отбелка котонизированных волокон как способ выделения ваты / М. В. Шишонок, В. И. Шадрин // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – 2008. – Т. 51, Вып. 7. – С. 97–100.
18. Гоготов, А. Ф. Реакции лигнина с азотсодержащими реагентами: дис. ... д-ра хим. наук: 05.21.03 / А. Ф. Гоготов. – Красноярск, 1998. – 492 с.
19. Демин, В. А. Теоретические основы отбелки целлюлозы / В. А. Демин. – СПб.: СПбГЛТУ, 2013. – 100 с.
20. Торгашов, В. И. Сравнительное исследование условий выделения, морфологии и свойств целлюлозы из стеблей злаковых и масличных культур / В. И. Торгашов, Е. В. Герт, Ф. Н. Зубец, Ф. Н. Капуцкий // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 45–54.
21. Торгашов, В. И. Сравнительное исследование надмолекулярной структуры целлюлозы из лиственной древесины, стеблей ржи, рапса и сои / В. И. Торгашов, Е. В. Герт, Ф. Н. Зубец, Ф. Н. Капуцкий // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 31–37.
22. Gismatulina, Yu. A. Cellulose from Various Parts of Soranovskii Miscanthus / Yu. A. Gismatulina, V. V. Budaeva, S. G. Veprev, G. V. Sakovich, V. K. Shumny // Russian Journal of Genetics: Applied Research. – 2015. – Vol. 5, № 1. – P. 60–68.
23. Гисматулина, Ю. А. Сравнительный химический состав пяти урожаев мискантуса сорта Сорановский: растение в целом, лист, стебель / Ю. А. Гисматулина // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 4-0. – С. 23–26.
24. Гисматулина, Ю. А. Получение целлюлозы азотнокислым способом напрямую из соломы

льна-межеумка / Ю. А. Гисматулина // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 160–163.

25. Будаева, В. В. Показатели качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом в лабораторных и опытно-промышленных условиях из мискантуса / В. В. Будаева, Ю. А. Гисматулина, В. Н. Золотухин, Г. В. Сакович, С. Г. Вепрев, В. К. Шумный // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 162–168.

26. Гисматулина, Ю. А. Масштабирование азотнокислого способа получения целлюлозы из мискантуса / Ю. А. Гисматулина // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4, Т. 2. – С. 108–112.

27. Gismatulina, Yu. A. Nitric acid preparation of cellulose from miscanthus as a nitrocellulose precursor / Yu. A. Gismatulina, V. V. Budaeva, G. V. Sakovich // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – Vol. 64, № 12. – P. 2949–2953.

28. Будаева, В. В. Карбоксиметилцеллюлоза из плодовых оболочек овса / В. В. Будаева, М. В. Обрезкова, Н. А. Томильцева, Г. В. Сакович // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2011. – № 9. – С. 41–45.

29. Будаева, В. В. Метилирование целлюлозы, полученной азотнокислым способом / В. В. Будаева, В. Н. Золотухин, Н. А. Томильцева, А. А. Севодина // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 231–236.

30. Якушева, А. А. Получение и стабилизация нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса / А. А. Якушева, В. В. Будаева, Н. В. Бычин, Г. В. Сакович // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 211–215.

31. Якушева, А. А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса / А. А. Якушева // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8-2. – С. 360–364.

32. Якушева, А. А. Оптимизация синтеза нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса со свойствами коллоксилина высоковязкого / А. А. Якушева, В. В. Будаева // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 164–168.

33. Гисматулина, Ю. А. Сравнение целлюлоз, выделенных из мискантуса, с хлопковой целлюлозой методом ИК-Фурье спектроскопии / Ю. А. Гис-

матулина, В. В. Будаева // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 177–181.

34. Budaeva, V. V. Integrated Flowsheet for Conversion of Non-woody Biomass into Polyfunctional Materials / V. V. Budaeva, E. I. Makarova, Yu. A. Gismatulina // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 670. – P. 202–206.

35. Makarova, E. I. Results of Miscanthus cellulose fermentation in the acetate buffer and in water medium / E. I. Makarova // Chemistry for Sustainable Development. – 2013. – № 2. – P. 209–214.

36. Байбакова, О. В. Химико-энзиматическая конверсия в биоэтанол отходов злаковых культур / О. В. Байбакова // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т. 6, № 2 (17). – С. 51–56.

37. Байбакова, О. В. Биоконверсия лигно-целлюлозного субстрата мискантуса в этанол / О. В. Байбакова // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2-13. – С. 2783–2786.

38. Гладышева, Е. К. Результаты рентгенографических исследований бактериальной целлюлозы / Е. К. Гладышева // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 7-2. – С. 240–244.

**Гисматулина Юлия Александровна**, младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: [julja.gismatulina@rambler.ru](mailto:julja.gismatulina@rambler.ru), тел.: (3854)30-59-85.

**Будаева Вера Владимировна**, кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: [budaeva@ipcet.ru](mailto:budaeva@ipcet.ru), тел.: (3854) 30-59-85.