

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ И ВЛАЖНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

О.С. Беушева, Н.П. Мусько, М.М. Чемерис

В данной работе исследован состав продуктов взрывного автогидролиза древесины лиственницы, а также влияние температуры взрывного автогидролиза и влажности исходной древесины на состав продуктов и их поведение.

Древесина является уникальным природным источником получения различных продуктов. В лесных массивах Сибири наиболее распространена древесина лиственницы. В последнее время разработаны и внедрены в промышленность методы получения из нее арабиногалактана и дигидрокверцетина. Оставшаяся древесина может быть направлена в химическую переработку.

Для протекания химических превращений необходимо провести структурные изменения в древесине для облегчения доступа реагента к функциональным группам компонентов древесины. В качестве метода активации нами выбран взрывной автогидролиз.

Обработка древесины паром высокого давления сопровождается рядом структурных и химических превращений.

Основными химическими превращениями, протекающими при взрывном автогидролизе древесины, являются разрыв лигноуглеводных связей, частичная деструкция основных компонентов и деацелирование гемицеллюлоз с образованием органических кислот. При протекании глубоких гидролитических процессов компоненты древесины могут гидролизироваться до водорастворимого состояния [1].

Целью данной работы явилось исследование продуктов взрывного автогидролиза древесины лиственницы в зависимости от ее влажности и температуры обработки в аппарате взрывного автогидролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого материала использовали щепу древесины лиственницы с размером частиц 25×15×5 мм, предварительно обессоленную 1-этилацетатом. Взрывной автогидролиз проводили в специальном автоклаве емкостью 2 л, позволяющем проводить быструю декомпрессию.

После взрывного автогидролиза получили твердый остаток и водный экстракт. В

твердом остатке определяли содержание целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Водный экстракт анализировали на содержание редуцирующих веществ, свидетельствующих о присутствии в гидролизате продуктов распада углеводов. При анализе использовали общепринятые методики [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Анализ водорастворимой фракции продуктов взрывного автогидролиза древесины лиственницы, приведенный в таблице 1, показал, что в фильтрате содержатся редуцирующие вещества.

Присутствие редуцирующих веществ свидетельствует о том, что часть углеводов деструктируется до водорастворимого состояния. Снижение содержания легкогидролизуемых веществ в твердом остатке древесины после проведения взрывного автогидролиза по сравнению с их содержанием в исходной древесине (таблица 2), показывает, что деструкции подвергаются в основном легкогидролизуемые полисахариды. В исходной древесине содержание легкогидролизуемых полисахаридов 22,9% (таблица 2), после проведения взрывного автогидролиза с щепы влажностью 5,1% их содержание уменьшается до 5,4%, а щепы с содержанием влаги 52,5% до 3,4%.

Из литературных данных [3, 4] известно, что процесс гидролиза гемицеллюлоз протекает в две стадии.

Первая стадия проходит в гетерогенных условиях, когда в результате гидролиза макромолекулы полисахаридов рвутся на части, а образующиеся продукты с низкой степенью полимеризации переходят в раствор.

Во второй стадии, протекающей одновременно с первой, происходит гидролиз растворившихся продуктов деструкции полисахаридов до олиго- и моносахаридов.

Первую стадию можно назвать гидролитическим растворением полисахаридов, а

вторую - их гидролизом. Так как обе стадии проходят одновременно, то обычно при гидролизе гемицеллюлоз в растворе имеются и растворимые полисахариды, и моносахариды [3]. Следовало ожидать, что в полученном экстракте содержатся не только моно, но и олигосахариды. Поэтому полученные гидролизаты дополнительно обрабатывали 2% - ным раствором соляной кислоты в течение одного часа. Исследования показали, что увеличение редуцирующих веществ происходит во всех случаях проведения дополнительного гидролиза (таблица 1).

Протекание гидролитической деструкции гемицеллюлоз в условиях взрывного автогидролиза связано с присутствием влаги в древесине. Очевидно, что интенсифицировать данный процесс можно дополнительной пропиткой древесных волокон водой.

Из данных таблицы 2 видно, что увеличение содержания воды в древесине с 5,1 до 52,5% приводит к усилению гидролитических процессов в древесине лиственницы, о чем свидетельствует увеличение содержания редуцирующих веществ в водном экстракте с 8,9 до 11,8% (таблица 1), а содержание легкогидролизуемых полисахаридов в твердом остатке уменьшается соответственно с 5,4 до 3,4 % (таблица 2).

Изучение влияния температуры процесса взрывного автогидролиза проводили в интервале температур 180 -220°C (таблица 3).

Известно, что высокая температура и кислая среда способствуют протеканию в полисахаридах нескольких, в том числе и противоположных реакций.

Более жесткое воздействие на древесину может сопровождаться гидролитической деструкцией не только гемицеллюлоз, но и целлюлозы, образовавшиеся моносахариды могут частично превращаться в фурфурол и оксиметилфурфурол или вступать в обратную реакцию реверсии.

Анализируя полученные соотношения компонентов в твердом остатке и сравнивая их с содержанием редуцирующих веществ в фильтрате, можно предположить, что повышение температуры способствует протеканию возможных перечисленных химических реакций.

Из данных, представленных в таблице 3 видно, что содержание целлюлозы с увели-

чением температуры со 180 до 200°C растет от 51,3 до 55,3%. Дальнейшее увеличение температуры до 220°C снижает содержание целлюлозы, что возможно связано с ее частичной деструкцией. Закономерность изменения содержания лигнина с повышением температуры иная. Наблюдается увеличение содержания лигнина с 37,7 при 180°C до 46,1% при 220°C. Можно предположить, что причиной этому является конденсация лигнина с фурфуролом и оксиметилфурфуролом, являющимися, продуктами деструкции моносахаридов.

Анализ водных фильтратов полученных при взрывном автогидролизе древесины лиственницы при температурах 180-220°C (таблица 1) показал, что в температурном интервале 180-200°C - содержание редуцирующих веществ увеличивается, что хорошо согласуется с данными по легкогидролизуемым полисахаридам. Снижение редуцирующих веществ при 200°C с 11,8% до 5,4% при 220°C основываясь на литературных данных [3] можно объяснить с одной стороны процессами превращения пентозанов в фурфурол и дальнейшей конденсацией фурфурола с лигнином, что согласуется с данными таблицы 3. С другой стороны могут при высокой температуре в условиях повышенной кислотности наблюдаться процессы реверсии моносахаридов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследован процесс взрывного автогидролиза древесины лиственницы с различным гидромодулем предварительной обработки. Показано, что предварительная обработка древесины лиственницы водой повышает эффективность взрывного автогидролиза.

2. Показано, что в исследуемых условиях в водорастворимое состояние переходят в основном легкогидролизуемые полисахариды.

3. Изучено влияние температуры взрывного автогидролиза на поведение основных компонентов древесины лиственницы в процессе взрывного автогидролиза. Показано, что в исследуемых условиях оптимальной является температура 200°C.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ И ВЛАЖНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

Таблица 1
Влияние предварительной обработки древесины лиственницы и условий взрывного автогидролиза на содержание редуцирующих веществ в фильтрате

Условия предварительной обработки древесины лиственницы			Условия взрывного автогидролиза		Содержание редуцирующих веществ в фильтратах, %	
Среда	t, °C	t, ч	t, °C	t, мин.	После взрывного автогидролиза	После дополнительного гидролиза
-	-	-	200	10	4,4	8,9
H ₂ O	25±1	2	180	10	4,2	10,3
H ₂ O	25±1	2	200	10	8,2	11,8
H ₂ O	25±1	2	220	10	3,3	5,4

Таблица 2
Влияние содержания воды в исходной древесине на состав твердого остатка после взрывного автогидролиза

Содержание воды в древесине, %	Состав твердого остатка, содержание, %		
	Целлюлозы	Лигнина	Легкогидролизуемых полисахаридов
5,1	52,3	35,5	5,4
52,5	55,3	40,3	3,4
5,1	46,6	27,1	22,9

- Состав исходной древесины лиственницы

Таблица 3
Влияние температуры процесса взрывного автогидролиза древесины лиственницы на состав твердого остатка

Температура, °C	Состав твердого остатка, содержание, %		
	Целлюлозы	Лигнина	Легкогидролизуемых полисахаридов
180	51,3	37,7	7,1
200	55,3	40,3	3,4
220	53,6	46,1	9,1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы //Химия древесины. - 1987.-№5.-С.3-21.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонов

вич А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991, 320 с.

3. Гемичеселлюлозы / Дудкин М.С., Громов В.С. и др. - Рига: Зинатне, 1991. - 488 с.

4. Шарков В.И., Сапожников С.А., Дмитриева О.А., Туманов И.Ф. Технология гидролизных производств - М.: Лесн. промышленность, 1973-408 с.