

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МНОГОКРАТНОЙ ВАРКОЙ ЛЕГКОВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ В ГИДРОТРОПНОМ РАСТВОРЕ

М.Н. Денисова, И.Н. Павлов

Исследовано влияния процесса многократной варки мискантуса в гидротропном растворе на качество целлюлозы. Установлена принципиальная возможность проведения нескольких варок мискантуса в одном и том же гидротропном растворе без потери его эффективности, при этом полученные образцы целлюлозы после каждой из пяти варок сопоставимы по качественным характеристикам. Повышение активной кислотности раствора после каждой последующей варки вызвано образованием в процессе варки мискантуса органических кислот. Показано, что с увеличением числа варок повышается плотность и вязкость растворов, вследствие перехода в жидкую фазу все большего количества веществ органического происхождения.

Ключевые слова: мискантус, гидротропный раствор, целлюлоза, многократная варка, регенерация варочного раствора.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется малоотходным способам переработки растительного сырья в целлюлозу и лигнин, которые позволяют исключить загрязнения окружающей среды и сократить расход реагентов. По всему миру разрабатываются безопасные способы получения целлюлозы как из традиционного растительного сырья (древесина, хлопок, лен), так и из легковогозобновляемого альтернативного сырья (энергетические растения, отходы переработки злаков и др.) [1–3]. Среди исследователей возрастает интерес к гидротропному способу получения целлюлозы, который предполагает использование безопасных варочных реагентов и не сопровождается выбросами серо- и хлорсодержащих веществ [4]. Кроме того, этот «зеленый» способ переработки растительного сырья позволяет получить одновременно два биополимера: целлюлозу и лигнин. Важнейшим преимуществом гидротропного способа, позволяющим ставить вопрос о его применении для получения целлюлозы, является возможность повторного, многократного использования одного и того же варочного раствора. Это возможно благодаря тому, что гидротропная соль в процессе варки не вступает в химическое взаимодействие с сырьем. Однако в процессе варки гидротропный раствор насыщается органическими веществами, переходящими в раствор из растительного сырья, – лигнином, углеводами, органическими кислотами, фурфуролом и т.д., соответственно чему изменяются и физико-химические свойства

раствора. Эти новые составные части не могут не влиять на варочный процесс, причем это влияние должно быть, тем сильнее, чем для большего числа варок использовался данный раствор [5–9].

При насыщении варочного раствора лигнином его выделение не представляет сложностей, а регенерация раствора требует минимум затрат и заключается в разбавлении варочного раствора водой, выделении из него лигнина и последующим упариванием раствора до исходной концентрации. Согласно литературным данным в лабораторных экспериментах один и тот же варочный раствор может быть использован для шести-восьми варок древесины или тростника без потери его эффективности, далее он подвергается регенерации [5, 6]. Регенерированный раствор столь же эффективен, как и начальный.

Ранее нами были проведены исследования по получению целлюлозы гидротропным способом из легковогозобновляемого сырья (на примере мискантуса, плодовых оболочек овса, соломы льна-межеумка) в условиях однократной варки [10–12]. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности работ в данном направлении.

Целью настоящей работы является исследование влияния процесса многократной варки мискантуса в гидротропном растворе на качество получаемой целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали мискантус китайский (Веерник

китайский *Miscanthus sinensis* – Andersson) урожая 2008 г. (Институт цитологии и генетики СО РАН, г. Новосибирск) [13].

Химический состав сырья (в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.) в массовых долях (м.д.): целлюлозы по Кюршнеру – 52,1 %, лигнина – 18,6 %, пентозанов – 21,3 %, золы – 4,8 %, экстрактивных веществ – 2,1 %.

Гидротропная варка мискантуса проведена в универсальной термобарической установке объемом 2,3 л. Условиях гидротропной варки [11]: варочный реагент – 35 %-ный раствор C_6H_5COONa , температура 180 °С, продолжительность 5 ч, модуль 10:1.

Массовые доли (м.д.): α -целлюлозы, целлюлозы по Кюршнеру, золы, кислотонерастворимого лигнина, пентозанов в исходном сырье и целлюлозе определены по стандартным методикам анализа [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлена схема многократной варки мискантуса в растворе C_6H_5COONa .

Для исследования зависимости растворяющей силы гидротропного раствора от содержания органических примесей, возможность получения целлюлозы при повторном использовании раствора и изменение свойств получаемой при этом целлюлозы, был проведен ряд последовательных варок мискантуса, в которых использовался один и тот же варочный раствор. Полученный после первой варки варочный раствор характеризовался

показателями, приведенными в таблице 1. Далее в этом же растворе повторно варилась новая порция мискантуса в условиях аналогичных первой варке. Варочная жидкость после второй варки направлялась на третью варку и так до пятой варки. После пятой варки дальнейшее применение варочного раствора было затруднено ввиду возросшей вязкости раствора.



Рисунок 1 – Схема многократной варки мискантуса в растворе C_6H_5COONa

Хонг Ло [5] при варке бамбука удалось использовать раствор для восьми варок, при этом он восполнял часть отработанного раствора, остающегося в целлюлозе (около ¼ первоначального объема раствора) свежим раствором.

Таблица 1 – Характеристики варочных растворов после варки мискантуса в 35 %-ном растворе C_6H_5COONa

Раствор после варки	pH раствора	Плотность раствора, г/см ³	Объем раствора после варки, мл
Чистый C_6H_5COONa	7,71	1,135	1000
1-я варка	6,63	1,140	870
2-я варка	6,24	1,146	860
3-я варка	6,17	1,150	880
4-я варка	6,08	1,155	870
5-я варка	5,95	1,161	860

В таблице 1 приведены характеристики гидротропных растворов после каждой из пяти варок мискантуса. Показано, что в процессе варки в целлюлозе остается не более 15 % варочного раствора. Часть потерянного раствора восполняют свежим раствором, следовательно, количество варок, которое можно проводить с одним и тем же раствором увели-

чивается. По мере накопления органических веществ в варочном растворе изменяется его внешний вид и физические свойства. Раствор после пятой варки имеет почти черный цвет. С увеличением числа варок повышается плотность и вязкость растворов, вследствие перехода в раствор все большего количества веществ органического происхождения. Процесс

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МНОГОКРАТНОЙ ВАРКОЙ ЛЕГКОВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ В ГИДРОТРОПНОМ РАСТВОРЕ

варки сопровождается гидролизом лигно-целлюлозной матрицы мискантуса и в раствор переходят органические кислоты мискантуса, которые снижают значение кислотности раствора с 7,7 % до 5,9 %.

Авторы [7] отмечают, что при корректировке pH раствора, то есть его повышении до начального значения pH, добавлением к подкисленному варочному раствору едкого натра или бикарбоната натрия, наблюдается увеличение выхода целлюлозы и торможение процесса растворения лигнина. Наоборот, снижение pH ведет к более глубокой делигнификации сырья и получению более мягкой целлюлозы. Однако основное влияние pH жидкости оказывает на растворение углеводной части растительного сырья. Специфическое действие гидротропной соли направлено на лигнин. Как считают Трейнард и Эймери [15], механизм растворения лигнина при гидротропной варке состоит из двух протекающих одновременно фаз – химической, при

которой при температуре варки расщепляются связи между лигнином и углеводами, и физической, при которой «освобожденный» лигнин растворяется в гидротропном растворе. В связи с этим, влияние pH на гидротропную варку оказывает существенное значение.

В таблице 2 приведены результаты повторных варок мискантуса в одном и том же варочном растворе.

Наблюдается снижение выхода целлюлозы с каждой последующей варкой. Объясняется это тем, благодаря выделению органических кислот из мискантуса, гидротропный варочный раствор становится кислым – pH раствора снижается с каждой последующей варкой (таблица 1). Это способствует протеканию при высокой температуре (180 °C) гидролитических процессов, в частности растворение пентозанов, в результате чего их содержание в целлюлозе также снижается с каждой последующей варкой (таблица 2).

Таблица 3 – Влияние многократных варок мискантуса в гидротропном растворе на выход и характеристики образцов целлюлозы

Номер варки	Выход целлюлозы, %	Массовые доли, %			
		α -целлюлозы	лигнина	пентозанов	зола
1-я	43,4	83,9	6,1	6,5	3,0
2-я	41,2	85,1	6,5	5,0	3,0
3-я	36,5	86,7	6,8	3,1	2,7
4-я	31,7	86,9	7,2	2,6	2,9
5-я	35,1	85,8	8,3	2,5	3,0

Повышение содержания остаточного лигнина в целлюлозе с 6 % до 8 % с каждой последующей варкой закономерно и может быть объяснено насыщением варочного раствора лигнином и постепенным снижением его гидротропной активности.

Таким образом, показано, что образцы целлюлозы, полученные после каждой из пяти варок сопоставимы по качественным характеристикам, следовательно, гидротропный варочный раствор даже после нескольких варок не теряет своей эффективности.

Из полученных варочных растворов планируется выделить лигнин и подвергнуть их регенерации с последующим исследованием возможности проведения многократных варок мискантуса в регенерированном гидротропном растворе.

Насыщенный раствор регенерируется сравнительно просто. Для этого варочную жидкость разбавляют водой до снижения концентрации гидротропной соли с 30–40 %

до 10 %, отфильтровывают выпавший лигнин, а фильтрат снова упаривают до нужной концентрации.

Проведенные в ИПХЭТ СО РАН исследования по выделению лигнина после однократной гидротропной варки мискантуса [11, 16], показали, что процесс выделения не представляет сложностей и позволяет получить около 10 г лигнина на 100 г исходного мискантуса.

Таким образом, преимущества гидротропного метода, основанные на возможности повторного использования реагента и легкости его регенерации, очевидны. Расход реагента будет определяться лишь его механическими потерями, которые могут быть сведены к минимуму совершенствованием технологии.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование влияния процесса многократной варки мискантуса в гид-

ротропном растворе на качество получаемой целлюлозы. Установлена принципиальная возможность проведения нескольких варок мискантуса в одном и том же гидротропном растворе без потери его эффективности. Показано, что образцы целлюлозы, полученные после каждой из пяти варок сопоставимы по качественным характеристикам. Полученные результаты показали повышение активной кислотности раствора после каждой последующей варки, вызванное образованием в процессе варки мискантуса органических кислот. Выявлено, что с увеличением числа варок повышается плотность и вязкость растворов, вследствие перехода в жидкую фазу все большего количества веществ органического происхождения.

Планируются дальнейшие исследования процесса многократной варки мискантуса в гидротропном растворе и регенерация отработанного раствора с возвращением его в процесс варки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun, X. F. Isolation and characterization of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw / X. F. Sun, R. C. Sun, J. Tomkinson // *Carbohydrate Polymers*. – 2004. – № 55. – P. 379–391.
2. Potucek, F. Soda pulping of rapeseed straw / F. Potucek, B. Gurung, K. Hajkova // *Cellulose chemistry and technology*. – 2014. – Vol. 48, № 7-8. – P. 683–691.
3. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels / Sun, Run-Cang – London : Elsevier, 2010. – 292 p.
4. Gabov, K. Hydrotropic fractionation of birch wood into cellulose and lignin: a new step towards green biorefinery / K. Gabov, P. Fardim, F. Gomes // *Bioresources*. – 2013. – V. 8, № 3. – P. 3518–3531.
5. Hong Lau M. S. Bamboo pulp by use of a hydrotropic solvent // *The Paper Industry and Paper World*. – 1941. – № 23. – P. 247.
6. Громов, В. С. Варка целлюлозы из лиственной древесины и соломы с гидротропными растворителями / В. С. Громов, П. Н. Одинцов // *Бумажная промышленность*. – 1957. – Т. 32, № 6. – С. 11–14.
7. Громов, В. С. Процесс гидротропной варки осиновой древесины и влияние на него различных факторов / В. С. Громов, П. Н. Одинцов // *Труды Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР*. – 1960. – № 8. – С. 79–90.
8. Лендьел, П. Химия и технология целлюлозного производства / П. Лендьел, Ш. Моравли; под ред. А. Ф. Тищенко. – М.: Лесн. пром-ть, 1978. – С. 447–450.
9. McKee R. H., U.S. Patent 2,308,564. Recovery of cellulose and lignin from wood. – 1943.
10. Пат. 2456394 Россия, С 1. Способ переработки целлюлозосодержащего сырья / В. В. Будаева, М. Н. Денисова, Р. Ю. Митрофанов, В. Н. Золотухин, Г. В. Сакович. – № 2010150360/05; заявлено 08.12.2010; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. – 13 с.
11. Денисова, М. Н. Гидротропная делигнификация недревесного сырья : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / М. Н. Денисова. – Сибирский государственный технологический университет. Бийск, 2014.
12. Denisova, M. N. Pulps isolated from Miscanthus, oat hulls, and intermediate flax straw with sodium benzoate / M. N. Denisova, V. V. Budaeva, I. N. Pavlov // *The Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 32. – № 2. – P. 202–205.
13. Шумный, В. К. Новая форма Мискантуса китайского (Веерника китайского *Miscanthus sinensis* – Andersson) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья / В. К. Шумный, С. Г. Вепрев, Н. Н. Нечипоренко, Т. Н. Горячковская, Н. М. Слынько, Н. А. Колчанов, С. Е. Пельтек // *Информационный вестник ВОГиС*. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 122–126.
14. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
15. Traynard Ph., Eimery A. // *Holzforschung*. – 1956. – № 1. – P. 6.
16. Денисова, М. Н. Гидротропный способ переработки целлюлозосодержащего сырья / М. Н. Денисова, В. В. Будаева, С. Г. Ильясов, В. А. Черкашин, Г. В. Сакович // *Ползуновский вестник*. – 2013. – № 3. – С. 179–184.

Денисова М.Н., кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), aniram-1988@mail.ru, тел. (3854) 30-59-85.

Павлов И.Н., кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), rawlow-in@mail.ru, тел. (3854) 30-59-85.