

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОТРОПНОЙ ВАРКИ ОПИЛОК СОСНЫ

М.Н. Денисова, И.Н. Павлов

В работе представлены результаты исследования процесса гидротропной варки опилок сосны. Приведены выходы и основные характеристики образцов целлюлозы в зависимости от условий делигнификации (температуры, продолжительности). Установлено, что повышение температуры и продолжительности варки, а также наличие экстракции перед процессом приводит к гидролизу пентозанов, но не способствует более полной делигнификации.

Ключевые слова: опилки сосны, экстракция, гидротропная варка, целлюлоза, лигнин.

ВВЕДЕНИЕ

Впервые гидротропный способ получения целлюлозы описан Р. Мак Ки, который использовал для варок тополевую древесину, жом сахарного тростника и другие растительные материалы [1, 2].

Мак Ки приводит описание опытов получения целлюлозы из тополевой древесины и багассы путем варки этих материалов с 30–40 % раствором ксилолсульфоната натрия [1]. В результате лабораторных варок тополевой древесины в течение 11–12 ч при 150 °С автором была получена целлюлоза с выходом 52 % от исходной древесины, что сравнивается с выходом 47 % при сульфитной варке и 45 % при сульфатной варке. Автор не приводит точных данных о характеристиках полученной целлюлозы и ряд положений, выдвигаемых Мак Ки в отношении гидротропного метода, вызывает сомнение и не подтверждается при экспериментальной проверке [3].

В литературе нет достаточных данных об отношении древесины различных пород к гидротропной варке. Большинство авторов склоняется к тому, что гидротропной делигнификации легко поддаются только лиственная древесина и однолетние растения, а хвойная древесина дает худшие результаты [4]. А.В. Бувескому и Г.А. Петропавловскому [5] не удалось получить целлюлозу даже при гидротропной варке березовой древесины.

Гидротропную варку изучали В.С. Громов и П.Н. Одинцов [6, 7]. Для выяснения способности различных древесных пород делигнифицироваться гидротропными растворами ими были проведены варки осиновой, березовой, еловой, сосновой древесины, а также пшеничной соломы с концентрированными растворами ксилолсульфоната натрия. Результаты показали, что хвойная древесина труднее поддается делигнификации, чем ли-

ственная, выход целлюлозы из древесины составил около 53 %, из соломы – 48 %, при содержании в них α-целлюлозы до 90 % и лигнина более 10 %. В связи с высоким выходом и довольно высокими качественными показателями получаемой целлюлозы исследователи отметили преимущества гидротропного способа перед используемыми в промышленности. Наиболее полезными гидротропными солями оказались щелочные соли ксилол-, цимол-сульфокислот и бензойной кислоты.

К сожалению, все эти данные не подтверждаются достаточным экспериментальным материалом, если не считать краткого описания гидротропного способа, данного Хонг Ло [8], опытов Мак Ки [1], Громова и Одинцова [6] и немногих литературных данных [3].

Большая часть исследований по гидротропному способу получения целлюлозы из древесины и однолетних растений проведена в период 1943–1961 гг. и продолжительное время этот способ не изучался, но в настоящее время исследователи снова проявили интерес к гидротропной варке. Группа зарубежных ученых [9] провела исследования гидротропной варки древесины березы в растворе ксилолсульфоната натрия. Исследователи для проведения варки использовали смесь из гидротропного реагента, перекиси водорода, муравьиной кислоты или комбинацию реагентов. Полученные ими результаты свидетельствуют о лучшей селективности такого модифицированного способа варки по сравнению с литературными методами [1, 2, 6–8], но исследователи отметили снижение выхода целлюлозы и увеличение затрат на проведение процесса.

В связи с этим представляется актуальным получение результатов о характеристиках целлюлозы, выделенной гидротропным способом из древесной массы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОТРОПНОЙ ВАРКИ ОПИЛОК СОСНЫ

Перед деревоперерабатывающими предприятиями стоит проблема утилизации лесных отходов – стружки, опилок, которые также могут найти применение в получении полезных продуктов.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование процесса гидротропной варки отходов древесного производства, на примере опилок сосны, с определением выхода и основных характеристик конечного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись опилки сосны с деревоперерабатывающего предприятия Алтайского края.

Перед началом работы сырье было отсортировано от сопутствующих примесей (коры), промыто водой (температура 40–45 °С) и высушено при температуре 20–22 °С до влажности 8–10 %.

Проведена экстракция опилок в течение 6 ч, модуль 10:1, при температуре кипения растворителя (этиловый спирт). Опилки после экстракции были высушены при температуре 20–22 °С до влажности 8–10 %.

Массовые доли (м.д.): α-целлюлозы, целлюлозы по Кюршнеру, золы, кислотонерастворимого лигнина, пентозанов, экстрактивных

веществ в сырье и целлюлозе определяли по стандартным методикам анализа [10].

Гидротропную варку проводили в универсальной термобарической установке объемом 2,3 л. В качестве варочного реагента использовали 35 % раствор бензоата натрия. Варку проводили при температурах 160 °С и 180 °С в течение 3 ч и 6 ч при гидромодуле 10:1.

Полученные после гидротропной варки образцы целлюлозы промывали свежей порцией гидротропного реагента [11–13] и сушили при температуре 20–22 °С до влажности 6–8 %, определяли выход и основные характеристики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИПХЭТ СО РАН проводились исследования по получению целлюлозы гидротропным способом только из легковозобновляемого травянистого сырья (на примере мискантуса, шелухи овса, соломы льна-межеумка, соломы пшеницы и овса) [11–15], варка древесного сырья проводится впервые.

Опилки сосны проанализированы по основным показателям. Химический состав сырья приведен в таблице 1. Содержание целлюлозы в опилках сосны составляет более 50 %, лигнина около 30 %, экстрактивных веществ 5 %.

Таблица 1 – Химический состав опилок сосны

Наименование образца	Массовая доля*, %				
	целлюлозы по Кюршнеру	лигнина	золы	пентозанов	экстрактивных веществ**
Опилки сосны до экстракции	53,2	28,2	0,8	12,6	5,1
Опилки сосны после экстракции	62,0	24,5	0,6	11,1	1,6
* – в пересчете на абсолютно сухое сырье					
** – экстрагент – метилен хлористый					

В отрасли принято перед варкой хвойной древесины извлекать из нее смолы, жиры, воски для обеспечения долговременной работоспособности оборудования. Согласно литературным данным экстракцию древесины можно проводить различными растворителями: диэтиловым эфиром, спирто-толуольной, спирто-бензольной смесями и др. Некоторые исследователи рекомендуют в качестве экстрагента одни смеси, подчеркивая при этом непригодность других, обосновывая это тем, что экстрагент извлекает некоторую часть лигнина [16]. Многие авторы пришли к выводу, что любой растворитель вызывает потери лигнина [16].

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 Т.1 2016

Наряду с указанными выше обстоятельствами нужно принимать во внимание токсичность используемых экстрагентов. Согласно исследованиям Гелеса [16], использование в качестве экстрагента этилового спирта позволяет максимально удалить сопутствующие смолянистые вещества из опилок сосны.

Таким образом, в настоящей работе была проведена экстракция опилок сосны этиловым спиртом в течение 6 ч.

Показано, что после экстракции массовые доли основных компонентов в опилках сосны изменились. Экстракция привела к снижению экстрактивных веществ и нецел-

люлозных компонентов, тем самым увеличив содержание в сырье целлюлозы.

На основании проведенных ранее исследований по гидротропной делигнификации древесины [6, 7] был выбран диапазон проведения процесса варки: температура 160 °С и 180 °С и продолжительность 3 ч и 6 ч. Результаты исследования процесса гидротропной варки опилок сосны приведены в таблице 2.

В процессе варки из-за выделения органических кислот из растительного сырья происходит изменение кислотности гидротропного варочного раствора с pH 7,4 до pH 5,8. Слабые кислоты, находящиеся в варочном растворе, а также высокая температура и время варки (3–6 ч) оказывают гидролитическое действие на лигноуглеводный комплекс и легкогидролизуемые углеводы.

Таблица 2 – Выход и основные характеристики образцов гидротропной целлюлозы из опилок сосны

Наличие экстракции	Условия получения целлюлозы	Выход*, %	Массовая доля*, %				
			α-целлюлозы	лигнина	зола	пентозанов	экстрактивных веществ**
До экстракции	160 °С, 6 ч	65,3	68,4	22,4	0,8	4,8	3,4
	180 °С, 6 ч	48,1	69,1	23,6	0,9	3,2	3,1
После экстракции	160 °С, 3 ч	70,2	73,8	18,3	0,8	5,9	1,1
	160 °С, 6 ч	62,6	74,1	19,8	0,7	4,5	0,8
	180 °С, 3 ч	50,5	74,2	19,6	0,8	4,3	0,9
	180 °С, 6 ч	46,7	74,4	21,3	0,9	2,5	0,8

* – в пересчете на абсолютно сухое сырье
 ** – экстрагент – метилен хлористый

Таким образом, при вариации температуры и продолжительности гидротропной варки выход образцов целлюлозы из опилок сосны изменяется от 47 % до 70 %. С повышением температуры и продолжительности процесса варки, а также при наличии экстракции перед процессом, наблюдается снижение выхода образцов целлюлозы, что объясняется гидролизом гемицеллюлоз в продуктах варки. Стоит отметить, что удаление гемицеллюлоз прошло более полно в образце после экстракции при максимальной выдержке сырья при температуре 180 °С в течение 6 ч, содержание пентозанов составляет до 3 %.

По внешнему виду образцы гидротропной целлюлозы сохранили форму щепы, но поменяли цвет на коричневый и приобрели мягкость и гибкость, которые позволят без труда в процессе размола превратить их в однородную волокнистую массу.

Содержание лигнина в образцах целлюлозы после гидротропной варки остается на высоком уровне. При проведении варки без экстракции наблюдается незначительное снижение содержания лигнина по сравнению с исходным сырьем, при этом повышение температуры и продолжительности варки не способствует лучшей делигнификации.

Наименьшее содержание лигнина достигнуто при проведении варки опилок сосны

после экстракции при 160 °С в течение 3 ч – 18 %. Результаты экспериментов показали, что повышение температуры и продолжительности варки не приводит к уменьшению массовой доли лигнина в образцах, но способствуют более полному гидролизу пентозанов. Вероятнее всего это объясняется тем, что при высоких температурах варки происходят реакции конденсации, которые мешают полной делигнификации сырья.

При проведении гидротропной варки на образцах после экстракции этанолом наблюдается получение образцов с наименьшим содержанием нецеллюлозных компонентов.

Проведенные эксперименты по гидротропной делигнификации опилок сосны не привели к получению целлюлозы из опилок сосны с содержанием лигнина сопоставимого с промышленными образцами (сульфитная и сульфатная варки соответственно – 10–11 % и 6–7 % [17]), что подтверждает литературные данные, полученные Громовым и Одиновым [6] с применением в качестве варочного реагента ксилолсульфоната натрия.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование процесса гидротропной варки опилок сосны с определением выхода и основных характеристик конеч-

ного продукта. Установлено, что выход образцов целлюлозы составляет от 47 % до 70 %, в зависимости от параметров процесса варки. Показано, что повышение температуры и продолжительности процесса варки, а также наличие экстракции перед процессом приводит к гидролизу пентозанов, но не способствует более полной делигнификации.

Работа выполнена при поддержке гранта по программе «УМНИК 15-11» по договору № 8494ГУ/2015 от 16.12.2015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patent 2.308.564 U.S. Recovery of cellulose and lignin from wood / McKee R. H. – 1943. – 15 p.
2. McKee, R. H. Use of hydrotropic solutions in industry / R. H. McKee // Industrial and Engineering Chemistry. – 1946. – Vol. 38, № 4. – P. 382–384.
3. Sandermann, W. Über die Umsetzung von Lignin und Holz mit Dicarbonsäureanhydriden (Reactions of lignins and wood with anhydrides of dicarboxylic acids) // Svensk Papperstidning. – 1949. – № 52. – P. 365–370.
4. Traynard, Ph. Delignification des Vegetaux par les Solutions hydrotropiques. I - Mecanisme de la delignification / Ph. Traynard, A. Eymery // Holzforschung. – 1955. – Vol. 9, № 6. – P. 172–177.
5. Буевской, А. В. Труды Ленингр. лесотехн. академии им. Кирова / А. В. Буевской, Г. А. Петропавловский. – СПб., 1956. – № 17. – С. 17–26.
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. Варка лиственной древесины и соломы на целлюлозу с гидротропными растворами / В. С. Громов, П. Н. Одинцов // Вопросы лесохимии. – 1957. – № 12. – С. 63–78.
8. Hong Lau, M. S. Bamboo pulp by use of a hydrotropic solvent // The Paper Industry and Paper World. – 1941. – № 23. – P. 247.
9. 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. – Vol. 8, № 3. – P. 3518–3531.
10. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – 320 с.
11. Денисова, М. Н. Гидротропная делигнификация недревесного сырья : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / М.Н. Денисова. – Бийск, 2014. – 137 с.
12. Денисова, М. Н. Целлюлоза и лигнин, полученные гидротропным способом из мискантуса / М. Н. Денисова, Р. Ю. Митрофанов, В. В. Будаева, О. С. Архипова // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 198–206.
13. Denisova, M. N., Characteristics of cellulose produced using a hydrotropic method in a universal thermobaric unit / M. N. Denisova, V. V. Budaeva // Chemistry for Sustainable Development. – 2013. – Т. 21. – С. 509–513.
14. 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.
15. Денисова, М. Н. Гидротропная целлюлоза из вторичного сельскохозяйственного сырья / М. Н. Денисова // Ползуновский вестник. – 2016. – № 1. – С. 73–76.
16. Гелес, И. С. К вопросу определения химического состава древесного сырья / И. С. Гелес // Лесной журнал. – 2001. – № 3. – С. 102–111.
17. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.II / под ред. В. А. Столяровой. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 455 с.

Денисова Марина Николаевна, 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), e-mail: aniram-1988@mail.ru, тел.: (3854) 30-59-85.

Павлов Игорь Николаевич, 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), e-mail: pawlow-in@mail.ru, тел.: (3854) 30-59-85.