

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЛИГНИН, ПОЛУЧЕННЫЕ ГИДРОТРОПНЫМ СПОСОБОМ ИЗ МИСКАНТУСА

М.Н. Денисова, Р.Ю. Митрофанов, В.В. Будаева, О.С. Архипова

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

Исследован процесс получения целлюлозы и лигнина из мискантуса гидротропным способом с введением предварительной стадии гидролиза. Приведены основные характеристики полученной целлюлозы в зависимости от условий делигнификации. Дана характеристика гидротропного лигнина из мискантуса.

Ключевые слова: гидротропная варка, мискантус, лигно-целлюлоза, техническая целлюлоза, беленая целлюлоза, гидротропный лигнин.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время 2/3 мирового производства целлюлозы осуществляется с использованием сульфатного и сульфитного методов производства целлюлозного продукта. Тем не менее, использование сульфированных химреагентов для производства целлюлозы имеет серьезные экологические последствия вследствие выбросов сернистых соединений и образования высокотоксичных и хлорорганических соединений при выщелачивании производными хлора.

Текущие научно-исследовательские работы по системам варки целлюлозы сфокусированы на то, чтобы избежать, либо сократить использование загрязняющих химических соединений, а также сконцентрированы на поиск селективного разделения основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (целлюлоза, лигнин и гемицеллюлоза) в слаборазрушенной форме, с целью получения спектра продуктов высокой ценности [1].

Использование кислотных и щелочных способов при производстве целлюлозы и лигнина приводит к получению продуктов с измененными свойствами, подвергшихся деструкции и окислению. Нейтральные способы лишены этих недостатков, вследствие «мягкого» воздействия варочного раствора на основные компоненты целлюлозосодержащего сырья. Одним из нейтральных способов получения целлюлозы является гидротропная варка [2].

В настоящее время к гидротропии проявляется большой интерес. Она получила применение в косметической промышленности для получения так называемых прозрачных эмульсий. Проводятся исследования по применению гидротропов в выпуске фармацевтических препаратов [3, 4]. Кроме этого гидротропы используют в качестве органиче-

ских компонентов, применяемых для увеличения растворимости моющих средств в воде. Изучается применение гидротропных веществ для образования комплексов железа в водных растворах ПАВ [5].

Преимущество гидротропного способа делигнификации растительного сырья заключается в том, что варка производится с нейтральным раствором, а это почти исключает деградацию целлюлозы и приводит к высокому выходу продукта с большим содержанием α-целлюлозы. По той же причине выделяемый из растительного сырья лигнин сравнительно мало изменяется и обладает повышенной реакционной способностью. Кроме того, процесс гидротропной варки проводится с использованием не токсичных и дешевых реагентов, при низких давлениях, с возможностью его циклизации [6, 7].

Применение гидротропной делигнификации целлюлозосодержащего сырья впервые описано Мак-Ки в 1946 г. В качестве источников для получения целлюлозы использовалась тополевая древесина, варку проводили с применением ксилосульфоната натрия и бензоата натрия [8].

В 1957 г Громов опубликовал данные о проведении гидротропной делигнификации лиственной и хвойной древесины, а также соломы раствором ксилосульфоната натрия [6].

Полученные ими результаты свидетельствуют о выделении качественной целлюлозы и лигнина практически в нативном виде. Наряду с этим была показана возможность использования варочного раствора 6 и более раз.

В последние годы происходит расширение сырьевой базы, кроме основных источников целлюлозы, таких как лиственная и хвойная древесина, хлопок, все большее распространение получает недревесное раститель-

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЛИГНИН, ПОЛУЧЕННЫЕ ГИДРОТРОПНЫМ СПОСОБОМ ИЗ МИСКАНТУСА

ное сырье: отходы сельскохозяйственной переработки, энергетические культуры.

За рубежом для получения целлюлозы востребована такая энергетическая культура, как мискантус. Его переработке посвящены книга, статьи и сообщения [1, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]. Целлюлозу из мискантуса получают при помощи процесса крафт-варки, натронного, органосольвентного, ацетосольвентного способа, либо обработкой мискантуса паровым взрывом [1]. В литературе отсутствует описание гидротропного способа получения целлюлозы и лигнина из мискантуса.

В продолжение работ по переработке мискантуса в России, мы провели гидротропную варку мискантуса с целью исследования влияние режимов гидротропной делигнификации мискантуса на качество получаемой целлюлозы, выделили и исследовали характеристики полученного лигнина.

Целью работы является исследование гидротропного способа получения целлюлозы и лигнина из мискантуса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась новая форма мискантуса китайского (Веерника китайского *Miscanthus sinensis* - Anders) урожая 2008 г., выращенного на плантациях ИЦиГ СО РАН в Новосибирской области [16].

Массовая доля кислотонерастворимого лигнина в исходном сырье составляет 19,1 % (в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.), массовая доля целлюлозы, определенная методом Кюршнера (а.с.с.) – 57,4 %, массовая доля золы (а.с.с.) – 3,9 % [17].

Получение целлюлозы и лигнина гидротропным способом проводили по схеме представленной на рисунке 1, с указанием режимов процесса.

Определение влажности, зольности (а.с.с.), массовой доли кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.), массовой доли целлюлозы методом Кюршнера (а.с.с.) определяли в исходном сырье, лигно-целлюлозе (ЛЦ), технической целлюлозе (ТЦ) и белой целлюлозе (БЦ) по стандартным методикам анализа [18], определение содержания редуцирующих веществ (РВ) [19] и кислотность [20] определяли в гидролизате, полученном после предгидролиза.

Операцию предгидролиза и гидротропную делигнификацию проводили в качающемся автоклаве, емкостью 4,2 л, модуль загрузки 1:8. В качестве делигнифицирующего реагента использовали 30 %-ный раствор бензоата натрия.

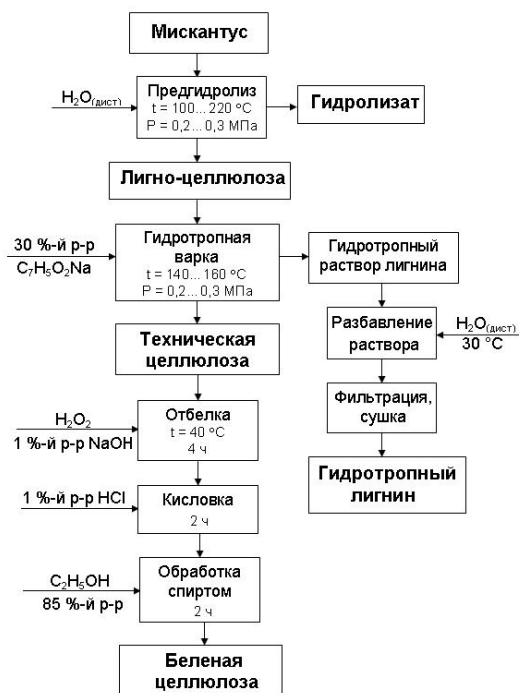


Рисунок 1. Схема получения целлюлозы и лигнина гидротропным методом

На первой стадии проводили операцию предгидролиза в диапазоне температур 100...220 °C с выдержкой 1 ч и без выдержки. После предгидролиза ЛЦ отжали и промыли дистиллированной водой до обесцвечивания промывных вод, отжали, после чего высушили в течение 3 ч при температуре 100...102 °C.

Следующая стадия – гидротропная делигнификация ЛЦ. Основные параметры процесса указаны на схеме (рисунок 1). Полученную ТЦ после выгрузки из автоклава отжали, промыли порцией 30 %-ного раствора бензоата натрия, температурой 40...50 °C, а затем водой до обесцвечивания промывных вод, отжали и высушили при тех же условиях, что и ЛЦ.

БЦ получили из ТЦ при последовательной обработке в три стадии, при постоянном перемешивании, и последующем высушивании при температуре 100...102 °C в течение 3 ч (рисунок 1).

Лигнин получали из гидротропного варочного раствора после делигнификации. Для этого предварительно отфильтрованный варочный раствор нагрели до температуры 50 °C и разбавили водой с той же температурой в соотношении 1:3. Для коагуляции лигнина смесь оставили на 12...24 ч, после чего отстоявшуюся жидкость декантировали и суспензию отфильтровали, осадок промыли дис-

тиллированной водой с температурой 40 °С 3 × 1 л, подсушили.

ИК-спектры мискантуса, ЛЦ, ТЦ, БЦ и лигнина снимали на ИК – Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ – 801» в таблетках KBr.

Термогравиметрический анализ гидротропного лигнина проводили на термогравиметрическом анализаторе марки «Shimadzu» DTG-60.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные нами исследования [21, 22, 23] показали, что после гидротропной варки без предгидролиза органические кислоты, содержащиеся в сырье подкисляют бензоат натрия и на волокно оседает бензойная кислота. Это негативно сказывается на качестве полученной целлюлозы и, кроме того, варочный раствор закисляется и не может быть использован для извлечения лигнина и при дальнейших варках.

Предгидролиз был введен нами как дополнительная стадия, с целью извлечения органических кислот из исходного сырья, которые приводили к подкислению варочного раствора бензоата натрия. К тому же выделение сопутствующих компонентов из мискантуса позволяет обогатить сырье целлюлозой за счет снижения содержания минеральных и экстрактивных веществ, в том числе низкомолекулярных фенольных соединений.

После предгидролиза и гидротропной варки мискантуса была проведена операция сушки полученных на этих стадиях продуктов, это было сделано с целью определения выхода (абсолютно сухого продукта из абсолютно сухого сырья), основных характеристик полупродуктов и конечной целлюлозы. Возможно получение целлюлозы и лигнина без операций сушки между стадиями, как представлено на рисунке 1.

Зависимость кислотности гидролизата от температуры предгидролиза и зависимость содержания РВ до и после инверсии от температуры предгидролиза представлены на рисунках 2 и 3 соответственно.

В результате предгидролиза протекают гидролитические процессы деструкции гемицеллюлоз и отщепления ацетильных групп. Эти реакции идут в условиях возрастающей кислотности, в начале процесса, когда температура предгидролиза составляет 100 °С, количество отщепившихся кислот еще невелико, однако, гидролиз гемицеллюлоз до пентоз и гексоз идет достаточно интенсивно. Водорастворимые кислоты представлены уксусной кислотой. Очевидно, образование других, не-

летучих кислот возможно лишь в более жестких условиях [24].

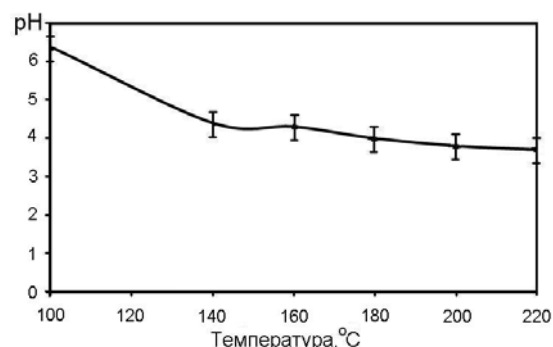


Рисунок 2. Зависимость активной кислотности гидролизата от температуры предгидролиза

Образование РВ в результате гидролиза углеводов закономерно проходит через максимум. До температуры 175...182 °С происходит динамичный рост содержания РВ, причем начиная с температуры 160 °С рост значительно ускоряется. Температура 182 °С является критической, по ее достижению происходит резкий спад содержания РВ в гидролизате. В этих условиях происходит разрушение олигосахаридов до моносахаридов и далее до продуктов распада моносахаридов, до таких, как фурфурол.

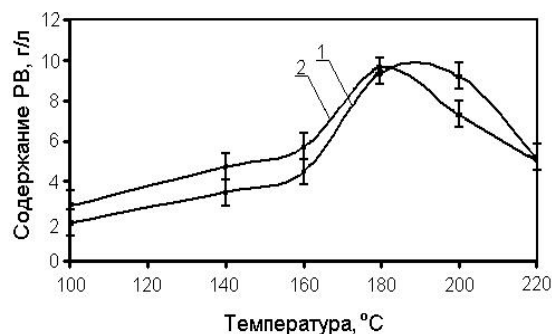


Рисунок 3. Зависимость содержания РВ в гидролизате от температуры предгидролиза: 1 – содержание РВ до инверсии, г/л; 2 – содержание РВ после инверсии, г/л

В таблице 1 представлены выход и физико-химические характеристики ЛЦ, полученной в результате предгидролиза в течение 1 ч и эксперимента без выдержки.

Как следует из представленных результатов, с увеличением температуры предгидролиза наблюдается снижение выхода ЛЦ от 87,1 до 48,8 %. Это объясняется тем, что повышение температуры предгидролиза усиливает степень деструкции лигноуглеводной матрицы (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин), освобождая гемицеллюлозы, которые

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЛИГНИН, ПОЛУЧЕННЫЕ ГИДРОТРОПНЫМ СПОСОБОМ ИЗ МИСКАНТУСА

при температурах гидролизуются до олигосахаридов и продуктов их распада. Следует указать, что при температурах 180 °С и выше ЛЦ получается в виде тонкого порошка и характеризуется высоким содержанием лигнина 29,4...49,4 %, которая плохо поддается дальнейшей делигнификации и отбелке.

Как следует из приведенных данных, массовая доля лигнина в предгидролизованном мискантусе при высоких температурах проведения процесса заметно превышает его содержание в исходном сырье. Так, если содержание лигнина в исходном мискантусе составляет 19,1 %, то в предгидролизованном при 180 °С в течение 1 ч увеличивается до 29,4 %, а при 220 °С до 49,4 %. Наблюдаемое увеличение содержания лигнина в предгидролизованном мискантусе связано с удалением гемицеллюлоз. Завышенное содержание лигнина очевидно связано с тем, что в процессе предгидролиза растительного сырья

лигнин находится в непосредственном контакте с содержащимися в гидролизате весьма реакционноспособными продуктами деструкции легкогидролизуемых полисахаридов, продуктами вторичных превращений углеводов, а также некоторых растворенных экстрактивных веществ. В связи с этим возможно взаимодействие наиболее активных соединений (в первую очередь карбонильных) с лигнином. Факт образования таких лигноподобных веществ (так называемый «псевдолигнин») при обработке растительного сырья, а именно древесины, при высоких температурах и избыточном давлении общеизвестен [24, 25, 26]. Представленные выше экспериментальные данные показывают, что в жестких условиях предгидролиза «псевдолигнин» образуется в количествах, сравнимых с содержанием лигнина в исходном растительном сырье.

Таблица 1

Выход и физико-химические характеристики ЛЦ, полученной в результате предгидролиза

Характеристики ЛЦ	Температура предгидролиза, °С					
	100	140	160	180	200	220
Предгидролиз 1 ч						
Выход*, %	87,1	69,2	64,0	48,8	55,0	53,7
Массовая доля золы*, %	2,7	2,5	3,8	3,9	3,6	3,7
Массовая доля лигнина*, %	18,1	23,6	28,1	29,4	42,1	49,4
Предгидролиз без выдержки						
Выход*, %	–	75,9	68,5	64,9	47,9	–
Массовая доля золы*, %	–	1,9	3,0	3,6	3,8	–
Массовая доля лигнина*, %	–	21,2	25,9	26,8	38,6	–

* – в пересчете на а.с.с.

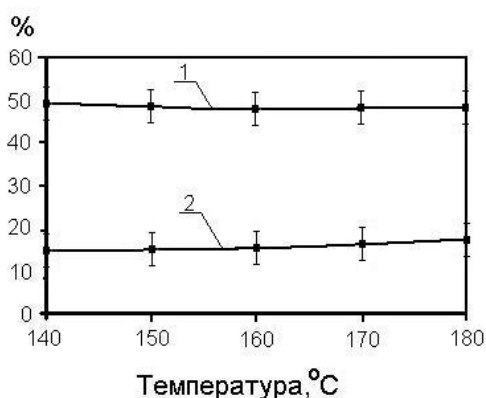


Рисунок 5. Выход ТЦ (1) и массовая доля лигнина (2) в зависимости от температуры предгидролиза без выдержки

В связи с этим были проведены исследования предгидролиза с максимальным сокращением продолжительности процесса, результаты которых представлены в таблице 1, так называемый предгидролиз «без выдержки».

Действительно массовая доля лигнина в ЛЦ меньше, чем в соответствующих опытах с длительным предгидролизом. Например, при температуре 140 °С массовая доля лигнина в ЛЦ составляет 21,2 %, а при 200 °С возрастает до 38,6 %. В связи с этим исследование гидротропной варки было проведено без выдержки.

На следующем этапе проводилась гидротропная делигнификация ЛЦ в течение 1 ч при температуре 140...160 °С. В результате была получена ТЦ и гидротропный раствор лигнина. На рисунке 4 приведены зависимости выхода ТЦ и массовая доля лигнина в зависимости от температуры предгидролиза, проведенного без выдержки.

Следует отметить, что выход ТЦ лежит в интервале 47,6...49,3 %. В процессе гидротропной варки происходит дальнейшее вымывание легкогидролизуемых веществ и растворение лигнина, поэтому содержание остаточного лигнина составляет 14,5...17,8 %. В

случае проведения гидротропной варки ЛЦ предгидролизованной в течение 1 ч наблюдается завышение содержания остаточного лигнина в 1,5...2 раза, по сравнению с результатами полученными при делигнификации ЛЦ предгидролизованной без выдержки.

ТЦ может использоваться для получения продуктов с более высоким содержанием целлюлозы при обработке различными реагентами, способными окислять содержащийся в ней лигнин и для получения продуктов не требующих ее высокой очистки.

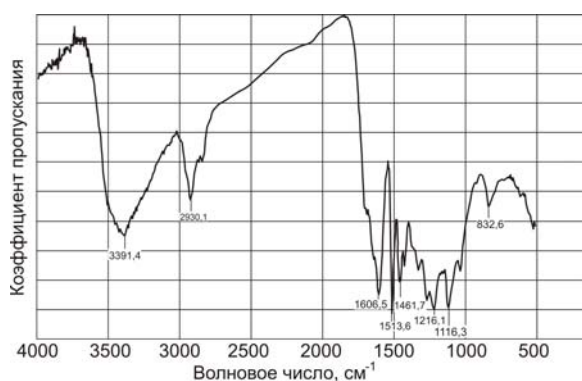


Рисунок 6. ИК-спектр гидротропного лигнина

Выделение гидротропного лигнина проводили по схеме приведенной на рисунке 1. В результате одного цикла получили 30...80 г воздушно-сухого лигнина. Были определены его характеристики. На рисунке 6 показан ИК-спектр лигнина. Разбавленный раствор – фильтрат после концентрирования возможно вновь использовать для гидротропной варки.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют описания ИК-спектра лигнина мискантуса.

В ИК-спектре наблюдаются те же характерные полосы поглощения, что и в спектрах лигнинов, описанных в литературе [27]. Наблюдаются следующие полосы поглощения: 3391 см^{-1} – валентные колебания гидроксильных групп, в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания метиленовых и метиновых групп; отсутствие полосы в области 1700 см^{-1} обусловлено, по-видимому, незначительным количеством или полным отсутствием карбонильных групп. Интенсивные полосы в области 1607 см^{-1} ; 1514 см^{-1} ; 1462 см^{-1} характеризуют ароматическую природу лигнинов. Полосы в области $1608\text{--}1598\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями – $\text{C}=\text{C}$ связи в бензольном кольце. Полоса 1514 см^{-1} является характерной для лигнинов с гваяцильной структурой. Полосы поглощения в области 1462 см^{-1} и 1116 см^{-1} относятся к колебаниям арил-алкильных эфиров, глав-

ным образом, колебаниями метоксильных групп. Очень интенсивное поглощение в этих областях свидетельствует о наличии в молекуле сиригильных структурных единиц, имеющих на одну CH_3O -группу больше. Поглощение в области 1216 см^{-1} относят к валентным колебаниям фенольных OH -групп. Полоса в области 833 см^{-1} обусловлена внеплоскостными колебаниями C-H связей для замещенных бензольных колец и наблюдаются во всех природных лигнинах.

Проведен термогравиметрический анализ гидротропного лигнина. Опыт проведен в диапазоне температур $20\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. Вес образца $2,349\text{ мг}$, скорость нагрева образца $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

На рисунке 7 показаны кривая изменения массы образца и кривая тепловых эффектов в диапазоне температур опыта.

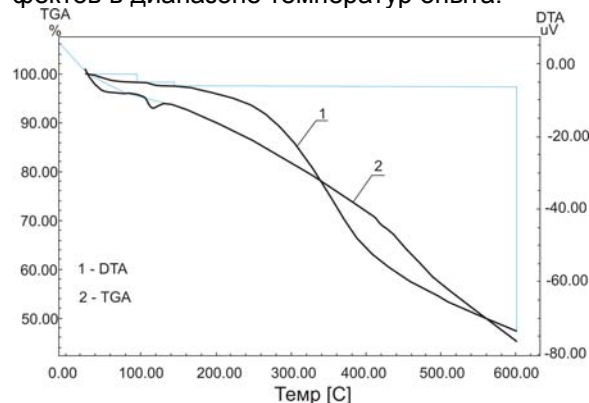


Рисунок 7. ТГА гидротропного лигнина мискантуса

От комнатной температуры до $72,71\text{ }^\circ\text{C}$ происходит потеря массы $\Delta P = 1,745\%$ сопровождающаяся эндотермическим пиком. С $105,3\text{ }^\circ\text{C}$ происходит потеря массы $\Delta P = 0,851\%$ с эндотермическим пиком в диапазоне температур $105,3\text{--}128,63\text{ }^\circ\text{C}$. Начиная с 170 до $600\text{ }^\circ\text{C}$ происходит равномерная потеря массы образца $\Delta P = 49,975\%$ сопровождающаяся равномерным изменением теплоемкости образца. После опыта остаток составил $P_{\text{ост.}} = 47,425\%$. Состояние образца после опыта: частицы черного цвета, неправильной формы, плавление исходного образца не произошло.

Следующий этап нашей работы заключался в проведении отбелки, полученной ТЦ. Концентрация реагентов и последовательность их использования приведены на рисунке 1.

В процессе отбелки из целлюлозы удаляется значительная часть остаточного лигнина, а так же часть содержащих в ней гемицеллюлоз [2].

Отбелку проводили H_2O_2 в растворе NaOH. Тем самым мы разрушаем лигнин и сопутствующие примеси (воскообразные, пектиновые, белковые, зольно-минеральные вещества, органические кислоты, пигменты и др.). К сожалению при этом происходит частичная деструкция целлюлозы, в результате которой образуются крайне нежелательные низкомолекулярные фракции целлюлозы, т.е. гемицеллюлозы и потери по массе составляют 9...12 %.

С целью удаления щелочи и продуктов гидролиза целлюлозы, а также лигнина проводят промывку дистиллированной водой. Обработка 1 %-ной HCl при перемешивании в течение 2 ч позволяет нейтрализовать остатки щелочи, удалить гемицеллюлозы и минеральные примеси. Последующая промывка дистиллированной водой удаляет остатки нежелательных примесей из целлюлозы.

Завершающей операцией в получении БЦ является стадия обезвоживания целлюлозы 85 %-ным раствором этилового спирта с последующим отжимом, разрыхлением и сушкой конечного продукта. Известно, что сушка целлюлозы выше 100 °C приводит к изменению качества поверхности волокон (ороговение) и пожелтение целлюлозы, поэтому обработка раствором этилового спирта позволяет снизить температуру сушки до 85-90 °C. В результате получают БЦ с выходом 35...38 % и массовой долей лигнина 4,5...5,2 % (рисунок 8).

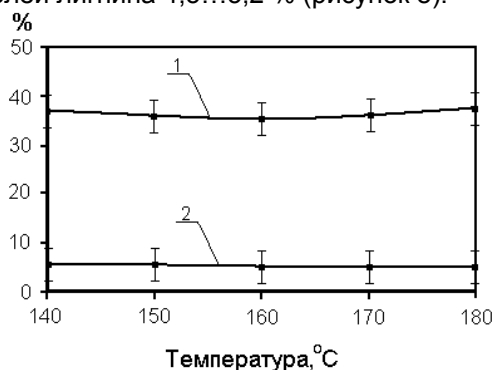


Рисунок 8. Выход БЦ (1) и массовая доля лигнина (2) в зависимости от температуры предгидролиза

На рисунке 9 приведены ИК-спектры мискантуса и полученных из него ЛЦ, ТЦ и БЦ. Полоса поглощения 3000...3700 cm^{-1} в спектрах целлюлозы характеризует валентные колебания гидроксильных групп, включенных в водородную связь. Можно считать, что такая широкая полоса ν_{OH} в спектрах

целлюлозы является следствием существования в ней гидроксильных, различно возмущенных водородной связью.

Низкочастотная область полосы ν_{OH} характеризует гидроксилы, включенные в более сильную водородную связь, а высокочастотная – гидроксилы, включенные в более слабую водородную связь [28].

Известно, что полоса валентных колебаний групп CH_2 и CH в целлюлозе лежит в области 2800...3000 cm^{-1} . Ввиду сильного взаимодействия групп CH_2 с близлежащими структурными элементами, трудно разделить частоты валентных колебаний групп CH_2 и CH , которые могут варьироваться в зависимости от объекта. В соответствии с литературными данными [29] в спектре целлюлозы интенсивность полосы 2800...3000 cm^{-1} во многом определяется поглощением групп CH_2 . Форма обратного пика при 2900 cm^{-1} , его расщепление и интенсивность могут определяться существованием поворотных изомеров вследствие поворотов или вращений групп CH_2OH вокруг связей $C_5 - C_6$, а также наличием прочных связей между целлюлозой и ее спутниками (прежде всего лигнином) у шестого углеродного атома.

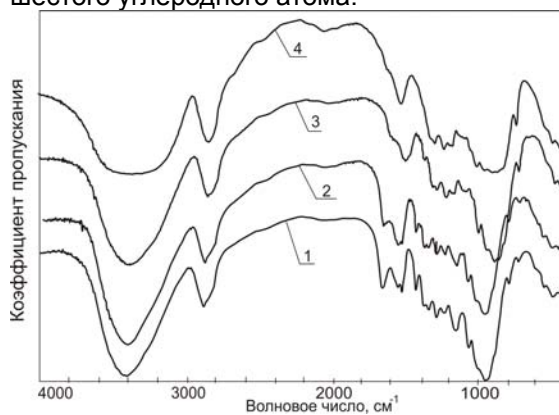


Рисунок 9. ИК-спектры образцов мискантуса и целлюлозы из мискантуса: 1 – мискантус, 2 – ЛЦ, 3 – ТЦ, 4 – БЦ

В то же время большая часть гидроксильных групп макромолекулы целлюлозы не связана с ее спутниками, что подтверждается наличием интенсивной полосы валентных колебаний OH групп в области 3200...3600 cm^{-1}

Содержание в молекуле целлюлозы большого числа гидроксильных групп, практически полностью включенных в водородную связь, приводит к тому, что эта связь является наиболее общим типом межмолекулярного взаимодействия в структуре целлюлозы и во многом определяет ее свойства.

Сравнивая приведенные ИК-спектры от 1 к 4 можно считать, что химическая обработка мискантуса сдвигает максимум полосы ν_{OH} в сторону более высоких частот. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что в процессе выделения целлюлозы количество гидроксильных групп, включенных в водородную связь, уменьшается по сравнению с исходным сырьем.

Наименее четкий вид спектров целлюлозы наблюдается в области $400...700\text{ см}^{-1}$ и $3100...3600\text{ см}^{-1}$ (полоса валентных колебаний гидроксильных групп, включенных в водородную связь). В области $400...700\text{ см}^{-1}$ могут лежать частоты неплоских деформационных колебаний гидроксильных групп и обертонов самих водородных связей. С этой точки зрения размытую структуру спектра в этой области можно объяснить усложнением водородных связей.

Полосы в области $1600, 1500$ и 850 см^{-1} в спектрах исходного сырья и небеленой целлюлозы, следует отнести за счет примесей – спутников целлюлозы. Поглощение около 1600 и 1500 см^{-1} обусловлено примесями, имеющими ароматическую структуру (лигнин). Действительно, в спектре лигнина (рисунок 6) проявляются интенсивные полосы около 1600 и 1500 см^{-1} . Тот факт, что увеличение поглощения при 1600 см^{-1} не всегда сопровождается появлением полосы около 1500 см^{-1} , видимо, объясняется спецификой ароматических примесей.

В отличие от беленой целлюлозы спектры мискантуса, ЛЦ и ТЦ имеют менее четкий вид в области $1200 - 1500, 400 - 700\text{ см}^{-1}$ и более сильное поглощение примесей ($1500, 1600, 800\text{ см}^{-1}$). Для них характерна также и несколько увеличенная интенсивность полосы 1430 см^{-1} по отношению к полосе 1370 см^{-1} . Последнее может быть обусловлено либо спецификой примесей, либо протеканием с течением времени определенных химических процессов.

Относительно четко выделяющаяся полоса 1430 см^{-1} связана с внутренними деформационными колебаниями CH_2 в группах CH_2OH . В области $1300...1400\text{ см}^{-1}$ в спектре целлюлозы лежат частоты деформационных колебаний групп $\text{C} - \text{OH}, \text{C} - \text{H}$. Полосы поглощения $1320, 1340, 1360\text{ см}^{-1}$ были отнесены за счет первичных гидроксильных групп различных поворотных изомеров.

Целлюлозная основа особенно наглядно проявляется в области $1100...1300\text{ см}^{-1}$. Различия контура полос поглощения в этой области спектра у разных образцов целлюлозы обусловлено количественным и качествен-

ным набором пространственных изомеров функциональных групп элементарных звеньев целлюлозной цепи в целлюлозе [30].

Сильные полосы поглощения в области $1000...1200\text{ см}^{-1}$ обусловлены в основном валентными колебаниями $\text{C}-\text{O}$. Вследствие сильного взаимодействия элементов структуры целлюлозы, полосы поглощения которых попадают в данный спектральный интервал, практически невозможно отнести частоты в этой области к определенным группам или связям.

Полосы в интервале частот $700...900\text{ см}^{-1}$ могут быть обусловлены маятниковыми колебаниями связей $\text{C} - \text{H}$ и пиранозных звеньев. Размытое поглощение с нечетко выраженной структурой в области $400...700\text{ см}^{-1}$ можно отнести за счет деформационных колебаний гидроксильных групп и обертонов водородных связей.

Чтобы проследить накопление целевой целлюлозы в зависимости от условий химической обработки мискантуса было определено содержание целлюлозы по Кюршнеру в мискантусае, ЛЦ, ТЦ и БЦ.

Реакции гидролитического расщепления гемицеллюлоз мискантуса в условиях химической обработки (предгидролиз, гидротропная варка, отбелка) и деполимеризация лигнина приводит к удалению экстрактивных веществ из сырья, снижению содержания остаточного лигнина и гемицеллюлоз.

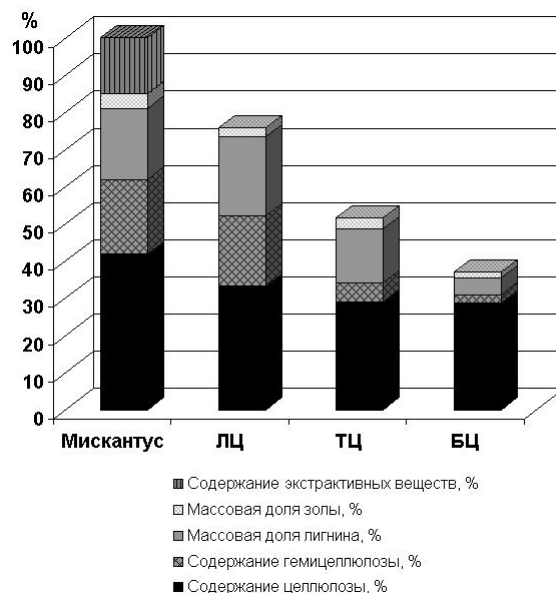


Рисунок 10. Химический состав мискантуса, ЛЦ, ТЦ и БЦ из мискантуса

На рисунке 10 приведен химический состав мискантуса, ЛЦ, ТЦ и БЦ полученных для образца, подвергнутого предгидролизу

при 140 °С без выдержки, гидротропной варки при 140...160 °С в течение 1 ч и отбелке в условиях описанных выше. Из рисунка следует, что выход продукта снижается после каждой стадии химической обработки мискантуса, а содержание в нем целлюлозы при этом увеличивается. Выход ЛЦ составляет 75,9 % при содержании в ней целлюлозы 63,7 %. После гидротропной варки происходит накопление целлюлозы в полученном продукте. Таким образом, проведенные исследования показали, что после удаления из целлюлозо-содержащих продуктов водорастворимых веществ и лигнина, возможно получение ТЦ с выходом 49,3 %, которая может содержать до 84,0 % целлюлозы. Установлено, что после обработки ТЦ пероксидом водорода в щелочной среде, содержание целлюлозы в конечном продукте составляет 92,6 %.

ВЫВОДЫ

Изучена возможность получения целлюлозы из мискантуса гидротропным способом. Установлены закономерности делигнификации мискантуса при гидротропной варки.

Установлено, что введение операции предгидролиза позволяет на первой стадии удалять водорастворимые вещества, которые при подкислении варочного раствора способствуют образованию бензойной кислоты на стадии гидротропной варки.

Показано, что в «жестких» условиях предгидролиза образуется «псевдолигнин», который оказывает негативное влияние на качество целлюлозы и выделенного лигнина.

Гидротропная варка позволяет получить два продукта: целлюлозу и лигнин, практически в нативном виде. Методом ИК-спектроскопии показано превращение мискантуса в БЦ. Идентификация гидротропного лигнина показала, что ИК-спектр полученного лигнина позволяет идентифицировать его именно как лигнин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michael B. Jones, Mary Walsh. Miscanthus: For Energy and Fibre. Published by Earthscan, 2001. – 192 p.
2. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. Том 1. Производство сульфитной целлюлозы. М., 1956. – 748 с.
3. T.K. Hodgdon, E.W. Kalcr // Curr. Opin. Colloid Interf. Sci. - 2007. - V. 12. - P. 121-128.
4. B.K. Roy, S.P. Moulik // Colloids Surf., A. - 2002. - V. 203. - P. 155-166.
5. Мирсайязнова С.А. Автореферат диссер-

тации на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.01. – Казань, 2008. – 23 с.

6. Громов В.С., Одинцов П.Н. Варка целлюлозы из лиственной древесины и соломы с гидротропными растворителями. – «Бумажная промышленность», 1957, Т. 32, № 6. – С. 11-14.
7. Лендъел П., Моравли Ш. Химия и технология целлюлозного производства / Пер. с нем. Ф.Б. Дубровинской под ред. А.Ф. Тищенко. – М.: Лесн. промышленность, 1978. – С. 447-450.
8. McKee R.H., U.S. Patent 2,308,564 (Jan. 19, 1943)
9. Iglesias G. et al. // Bioresource Technology. – 1996. –58. –P. 17-23.
10. Barba C. et al. // Cellulose. – 2002. – 9. – P. 319-326.
11. Barba C. et al. // Cellulose. – 2002. – 9. – P. 327-335.
12. Daiyong Ye. et al. // Carbohydrate Polymers. – 2005. – 62. – P. 258-266.
13. Kordachia O. et al. // In: Hall D.O. (eds), Biomass for Energy and Environment, Agriculture and Industry – Proceedings of 7th E. C. Conference. 5-9 October 1992, Florence, Italy, Ponte Press, Bochum, Germany. – P. 307-316.
14. Pignatelli V., Viggiano D. // In: Chartier Ph. (eds), Biomass for Energy and Environment, Agriculture and Industry – Proceedings of 8th E.C. Conference. 3-5 October 1994, Vienna, Austria, Elsevier Science Ltd., Oxford, 2 – P. 1234-1246.
15. Paratheotanus M.G. // In: Chartier P. (eds), Biomass for Energy and Environment, Agriculture and Industry – Proceedings of 9th European Bioenergy Conference. 24-27 June 1996, Copenhagen, Denmark, Elsevier Science Ltd., Oxford, 1 – P. 504-508.
16. Шумный В.К. и др. // Информационный вестник ВОГиС. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 122-126.
17. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Архипова О.С. // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 259-266.
18. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 73-74, 106-108, 176-179, 184-187.
19. ГОСТ 13192-73. Вина, виноматериалы и коньяки. Метод определения сахаров. Введ. 1975-01-01. –М.: Изд-во стандартов, 1973. - 14 с.
20. Степанова Н.В., Севодин В.П. Определение кислот в плодах (ягодах), плодово-ягодных соках, виноматериалах и винах: Методические рекомендации к лабораторным работам. Алт. гос. тех. ун-т, БТИ. – Бийск, 2003. – 29 с.

21. Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю. // Химия и технология растительных веществ: Материалы VI Всеросс. конф., Санкт-Петербург, 14-18 июня 2010 г. – Санкт-Петербург: ООО Сборка, 2010. – С. 30-31.
22. Митрофанов Р.Ю., Денисова М.Н. // Химия и технология растительных веществ: Материалы VI Всеросс. конф., Санкт-Петербург, 14-18 июня 2010 г. – Санкт-Петербург: ООО Сборка, 2010. – С. 74-75.
23. Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю. // Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (28-30 апреля 2010 г., г. Бийск). – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – Ч. 1. – С. 202-207.
24. Калейне Д.А., Веверис А.Г., Полманис А.Г., Эриньш П.П. и др. // Химия древесины. – 1990. – №3. – С. 101-107.
25. Веверис А.Г., Эриньш П.П., Калейне Д.А., Полманис А.Г. и др. // Химия древесины. – 1990. – №3. – С. 89-95.
26. Ефремов А.А., Кротова И.В. // Химия растительного сырья. – 1999. - № 2. – С. 19-39.
27. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 463.
28. Яунземс В.Р., Сергеева В.Н., Можейко Л.Н. // Известия Академии наук Латвийской ССР. Серия химическая. – 1966. - № 6. – С. 729-740.
29. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура целлюлозы. – Минск: Наука и техника, 1972. – 254 с.
30. Прусов А.Н., Прусова С.М., Голубев А.Е. // Оборонная техника, 2009, № 4-5, С. 97-103.

О КАВИТАЦИОННОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.С. Иванов, М.С. Василишин

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

В статье рассматриваются условия, при которых происходит эффективное кавитационное измельчение твердых дисперсных материалов. Показано, что разрушение частиц возможно только в том случае, когда соотношение размеров кавитационного пузырька и частицы находится в определенном диапазоне.

Ключевые слова: кавитация, измельчение, дисперсные материалы.

Известно, что процесс измельчения в акустическом поле протекает только при наличии кавитации [1]. Механизм воздействия кавитации на обрабатываемый материал сводится, в основном, к разрушающему воздействию кумулятивных микроструек жидкости, образующихся при схлопывании кавитационных пузырьков [2].

С одной стороны, кавитация является вредным и нежелательным фактором, поскольку приводит к повышенному износу оборудования и может вызвать, в конечном итоге, его поломку. С другой стороны, существует целый класс аппаратов типа роторно-пульсационных [3], коллоидных мельниц и виброкавитационных измельчителей [4], в которых кавитационный режим работы создается специально с целью интенсификации

процесса диспергирования. В связи с этим, возникает необходимость в определении границ эффективного воздействия кавитации на измельчаемые частицы с целью оптимизации энергозатрат и уменьшения кавитационного износа рабочих органов аппаратуры.

Известно, что сила воздействия кавитационного пузырька при схлопывании в значительной степени определяется расстоянием между ним и твердой поверхностью (быстро убывает при увеличении расстояния). По этой причине наибольшее разрушающее действие на материал оказывают пузырьки, находящиеся в непосредственной близости, например в порах или микротрещинах, которые имеются у всех дисперсных твердых частиц. Газ, находящийся в углублении на поверхности, представляет собой так называемый