

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТБЕЛКИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО

Д.А. Завьялкина, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин, В.В. Будаева

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения РАН

В статье приведены результаты экспериментов по отбелке технической целлюлозы, полученной азотнокислым способом на пилотной установке. Изучено влияние температуры, длительности процесса, вида и концентрации окислителя на основные характеристики получаемой целлюлозы.

Ключевые слова: отбелка целлюлозы, пероксид водорода, гидроперит, гипохлорит натрия, мискантус.

ВВЕДЕНИЕ

В начале нового столетия резко повысился интерес к выработке высококачественной целлюлозы из нетрадиционного сырья. Этот интерес обусловлен многими причинами, основная из которых – рациональное природопользование.

Переход на новое сырье всегда влечет за собой изменение традиционных технологий и требует подбора оптимальных параметров проведения технологических процессов.

Одной из наиболее важных стадий получения качественной целлюлозы является отбелка. В настоящее время повышенный интерес к процессу отбелки целлюлозы вызван запрещением использования хлора, который при отбелке образует диоксины. Технологии отбелки делят на 2 группы:

ECF (Elemental chlorine free) – без использования элементарного хлора, с заменой его на диоксид хлора;

TCF (Total chlorine free) – бесхлорная отбелка, основанная на использовании в качестве отбеливающих реагентов кислорода, озона, пероксида водорода и некоторых других окислителей.

Одним из наиболее удобных реагентов для TCF процесса является перекись водорода, которая легко дозируется и не дает дополнительного загрязнения производственных стоков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали техническую целлюлозу из мискантуса (Веерника китайского *Miscanthus sinensis* - Anders), полученную азотнокислым способом [1] на опытно-промышленной установке в ИПХЭТ СО РАН (влажность 73,7 %; зола 5,3 %; массовая до-

ля (м.д.) кислото-нерастворимого лигнина 3,4 %). В качестве отбеливающих агентов использовали: водорода пероксид 35 % водный раствор; карбамида пероксид (гидроперит); гипохлорит натрия (массовая концентрация активного хлора 4 %). Для удаления жидкой фазы суспензию отжимали на механическом прессе.

Отбелку проводили в реакторе из нержавеющей стали, снабженном механической мешалкой, для этого суспендировали 0,5 кг технической целлюлозы в расчетном количестве 1 % раствора NaOH. Суспензию нагревали до заданной температуры, после чего в несколько приемов дозировали окислитель. По окончании дозирования массу выдерживали при перемешивании расчетное время, затем отжимали. Полученную беленую целлюлозу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, отжимали и передавали на стадию обработки кислотой.

Обработку кислотой проводили в реакторе емкостью 2 л, снабженном лопастной мешалкой, помещали беленую целлюлозу и заливали 1 % раствором HCl (модуль 1:15). Включали мешалку и размешивали массу в течение 2 ч при температуре 25...27 °С. По окончании выдержки целлюлозу фильтровали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и отжимали.

Обработку спиртом проводили в реакторе емкостью 2 л, снабженном лопастной мешалкой, помещали беленую целлюлозу с предыдущей стадии и 85 % этиловый спирт (модуль 1:15). Массу размешивали в течение 2 ч, отжимали и высушивали до постоянной воздушно-сухой массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ряде работ, посвященных получению целлюлозы [3-5], пероксид водорода рассматривают лишь как добеливающий агент. Несмотря на это, переход на однолетнее травянистое сырье при получении целлюлозы делает этот окислитель привлекательным для отбелки.

В настоящей работе проведен ряд экспериментов по изучению условий отбелки технической целлюлозы полученной из мискантуса китайского азотнокислым методом. Режимы отбелки приведены ниже с указанием нумерации полученного образца бленой целлюлозы.

Образец № 1 – отбелка гипохлоритом натрия. В реактор загружали 0,5 кг технической целлюлозы, добавляли 2,9 л 0,5 % раствора NaOH и 0,9 л NaOCl, суспензию нагревали до 40 °С и отбеливали 4 ч.

Образец № 2 – отбелка 1 % пероксидом водорода в 1 % растворе NaOH; 2 ч; 40 °С.

Образец № 3 – отбелка 1 % пероксидом водорода в 1 % растворе NaOH; 2 ч; 60 °С.

Образец № 4 – отбелка 1 % пероксидом водорода в 1 % растворе NaOH; 2 ч; 80 °С.

Образец № 5 – отбелка 1 % пероксидом водорода в 1 % растворе NaOH; 4 ч; 40 °С.

Образец № 6 – отбелка 1 % пероксидом водорода в 1 % растворе NaOH; 4 ч; 60 °С.

Образец № 7 – отбелка 1 % пероксидом водорода в 1 % растворе NaOH; 4 ч; 80 °С.

Образец № 8 – отбелка 1 % пероксидом водорода в 1 % растворе NaOH; 6 ч; 40 °С.

Образец № 9 – отбелка 1 % пероксидом водорода в 1 % растворе NaOH; 6 ч; 60 °С.

Образец № 10 – отбелка 1 % пероксидом водорода в 1 % растворе NaOH; 6 ч; 80 °С.

Образец № 11 – отбелка 1 % пероксидом водорода в 0,1 % растворе NaOH; 4 ч; 40 °С.

Образец № 12 – отбелка гидроперитом (1 % пероксида водорода); 4 ч; 40 °С.

Для сравнения, наряду с пероксидной отбелкой, проведены эксперименты по отбелке раствором гипохлорита натрия и гидроперитом. Выход и основные характеристики полученной бленой целлюлозы представлены в таблице 1.

Таблица 1

Выход и основные характеристики бленой целлюлозы

№	Условия отбелки	Выход, %	Влажность, %	Зола*, %	М.д. кислото-нерастворимого лигнина*, %
1	гипохлорит натрия 4 ч 40 °С	79,2	5,9	0,77	1,46
2	1% H ₂ O ₂ ; 2 ч; 40 °С	82,5	5,8	0,64	0,97
3	1% H ₂ O ₂ ; 2 ч; 60 °С	80,9	5,6	0,61	1,35
4	1% H ₂ O ₂ ; 2 ч; 80 °С	73,1	5,7	0,68	0,99
5	1% H ₂ O ₂ ; 4 ч; 40 °С	85,7	7,8	0,62	0,99
6	1% H ₂ O ₂ ; 4 ч; 60 °С	73,4	6,6	0,58	1,43
7	1% H ₂ O ₂ ; 4 ч; 80 °С	75,6	5,5	0,63	0,96
8	1% H ₂ O ₂ ; 6 ч; 40 °С	79,5	6,0	0,57	1,31
9	1% H ₂ O ₂ ; 6 ч; 60 °С	80,0	5,6	0,52	1,06
10	1% H ₂ O ₂ ; 6 ч; 80 °С	70,6	5,8	0,66	1,15
11	1% H ₂ O ₂ ; 4 ч; 40 °С (0,1% NaOH)	76,1	5,8	0,58	0,67
12	Гидроперит 4 ч 40 °С	78,3	5,5	0,67	1,14

Примечание: * – в пересчете на абсолютно сухое вещество (а.с.в.)

Для определения оптимальных параметров отбелки была проведена серия экспериментов по оптимизации отбелки 1 % пероксидом водорода. В качестве переменных параметров выступали температура и продолжительность отбелки. Для наглядности была построена зависимость качественных показателей от условий отбелки в виде диаграммы (рисунок 1).

Согласно результатам исследований, с повышением температуры от 40°С до 80 °С,

наблюдается снижение выхода бленой целлюлозы на 10 %. Хотя ни повышение температуры, ни увеличение времени отбелки не приводит к какому либо заметному снижению содержания остаточного лигнина в бленой целлюлозе.

Полученные экспериментальные данные показывают, что содержание золы в бленой целлюлозе после стадии отбелки колеблется в довольно узком интервале от 0,77 % до 0,58 %. Очевидно, что основной компонент,

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТБЕЛКИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО

обуславливающий остаточную зольность, не может быть удален полностью в указанных условиях. Незначительное повышение зольности, наблюдаемое во время отбелики при температуре 80 °С, вероятнее всего связано с его косвенным повышением за счет снижения массы полимеров при окислительной деградации.

Эффективность отбелики в работе определяли как максимальное снижение содержания остаточного лигнина в беленой целлюлозе. Проведенные исследования показыва-

ли, что отбелика более эффективно протекает при температуре 40 °С и 80 °С, что может являться свидетельством большей стабильности пероксильного аниона при этих температурах. Увеличение времени отбелики свидетельствует, что максимальное снижение лигнина наблюдается при отбелике в течение 2 ч. Повышение времени до 6 часов не приводит к значительному снижению содержания остаточного лигнина, но приводит к мокрому истиранию волокна и повышению доли «пыли» в беленой целлюлозе.

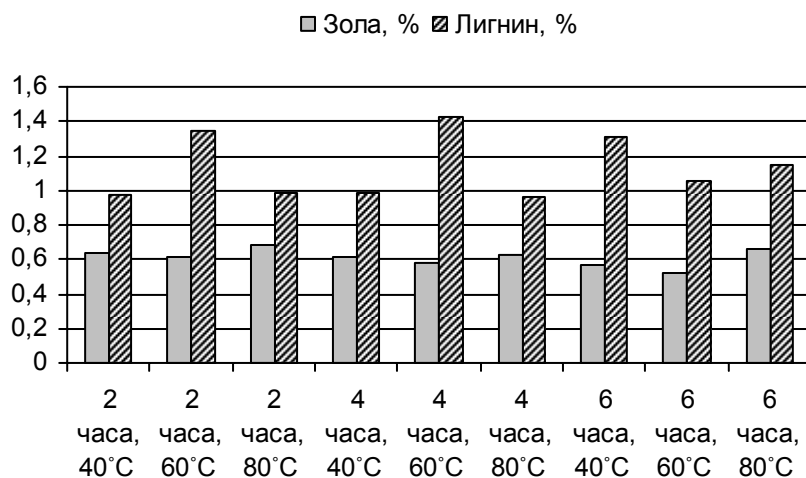


Рисунок 1. Изменение содержания остаточного лигнина и золы в целлюлозе в зависимости от температуры и времени отбелики

Интересные результаты показал эксперимент, где в качестве отбеливающего раствора использовался 1 % раствор H_2O_2 в 0,1 % растворе NaOH. Снижение концентрации щелочи в отбельном растворе привело к максимальному снижению остаточного лигнина (0,67 %) и снизило остаточную зольность до 0,58 %.

В результате проведенной серии экспериментов можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальными условиями отбелики технической целлюлозы, полученной азотно-кислым способом, являются температура 40 °С и время отбелики 2 ч, концентрация NaOH 0,1 % и концентрация H_2O_2 1 %.

Для сравнения эффективности пероксида водорода в качестве белящего агента были проведены эксперименты по отбелике гипохлоритом натрия с содержанием активного хлора 4 % и гидроперитом с содержанием пероксида водорода 1 %. Полученные результаты представлены в виде диаграммы на рисунке 2.

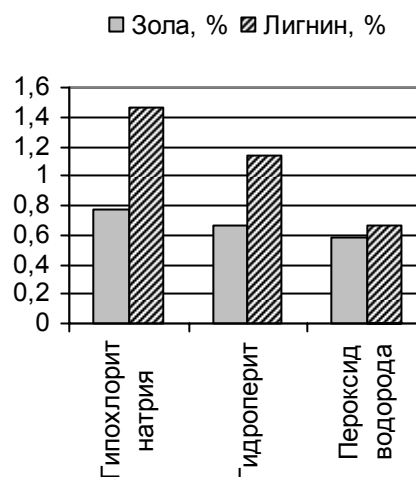


Рисунок 2. Зависимость содержания остаточного лигнина и золы в целлюлозе от отбеливающего агента

Полученные результаты свидетельствуют, что наилучшие результаты для отбелики показал пероксид водорода, наихудшие – ги-

похлорит натрия, отбелка гидроперитом занимает промежуточное место.

ВЫВОДЫ

По результатам проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

- увеличение продолжительности отбеливания целлюлозы свыше 4 ч не приводит к какому либо заметному снижению остаточного лигнина. Напротив, в результате длительной отбеливания значительно возрастает количество «пыли» из за механического измельчения волокна;

- наиболее оптимальной температурой отбеливания, нужно считать 40 °С, поскольку повышение температуры приводит к снижению выхода целлюлозы;

- концентрация щелочи в отбелочном растворе влияет на качественные показатели получаемого продукта;

- показана принципиальная возможность использования для отбеливания гидроперита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотухин В.Н., Будаева В.В., 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. 37.
2. Золотухин В.Н., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. // Синтез и разработка технологии компонентов высокоэнергетических составов и химических продуктов гражданского применения: тезисы докладов научно-технической конференции, посвященной 50-летию отдела 20 ФГУП «ФНПЦ «Алтай» (17-18 июня 2010 г., г. Бийск). – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – С. 55-57.
3. П. Лендвел Химия и технология целлюлозного производства / Пер. с немецкого. – М., 1978. – С. 544.
4. В.И. Рощин Отбелка целлюлозы / М.: Лесная промышленность. 1977. – 304 с.
5. Н.Н. Непенин Технология целлюлозы. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы 2 изд., Т. 3, М.: Экология. – 1994. – 592 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МУЛЬТИЭНЗИМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ГИДРОЛИЗА НЕТРАДИЦИОННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Е.А. Макарова, В.В. Будаева, Р.Ю. Митрофанов

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН

В статье приведены результаты исследования ферментативного гидролиза российского мискантуса с использованием мультиэнзимных композиций.

Ключевые слова: ферментативный гидролиз, редуцирующие вещества, мискантус, мультиэнзимные композиции.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается резкое увеличение мировых объемов производства этанола для технических нужд («топливный этанол» или «биоэтанол») [1].

Тот факт, что для его производства в подавляющем большинстве случаев используется пищевое сырье [2] делает очень актуальной задачу его производства из непищевого сырья, например, из вторичных продуктов сельского хозяйства – соломы и плодовых оболочек злаков, а также из быстрорастущих культур – мискантуса и др. Использование такого сырья имеет как свои достоинства, так

и свои недостатки. Например, такое сырье не требует значительных затрат для производства, однако химический состав такого сырья делает задачу их переработки в сбраживаемые сахара нетривиальной.

Многочисленные работы в этой области [3, 4] доказывают неоднозначный и сложный механизм гидролиза целлюлозы в виду строгой специфичности к субстрату индивидуальных ферментов. В силу этого для гидролиза необходимо применять мультиэнзимные композиции (МЭК). Получение таких МЭК с одинаково высокой активностью для разных ферментов от одного продуцента невозможно, поэтому нами была предпринята попытка приготовить и изучить влияние смесевых МЭК