

ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ ЗЛАКОВ

С.Н. Цуканов, В.В. Будаева

В работе представлены результаты исследований условий получения целлюлозы из отходов злаков комбинацией методов гидротермобарического взрыва и облагораживания волокнистого материала. Выявлены зависимости массовой доли кислотонерастворимого лигнина и зольности в целлюлозе от условий гидротермобарической обработки сырья.

Ключевые слова: целлюлоза, лигнин, плодовые оболочки овса, гидротермобарический взрыв, давление взрыва, температура взрыва.

ВВЕДЕНИЕ

Отходы переработки злаков представлены двумя видами: соломой и плодовыми оболочками (шелухой). В течение всей истории производства зерна солома рассматривалась как полезнейший побочный продукт агропромышленного комплекса: прежде всего, как корм и топливо, а также источник бумаги и картона, затем – как сырье для строительных материалов, ремесел и упаковки; кроме того, предлагалось использование соломы в качестве сырья для производства химических веществ (генераторного газа, спирта, ацетона, метана, целлюлозы с последующей переработкой [1]). В то время как плодовые оболочки злаков позиционировались в качестве официального пентозансодержащего сырья для производства фурфурола [2].

Поскольку в XXI веке эти широко распространенные виды растительного сырья вновь занимают лидирующее положение в качестве источников множества народнохозяйственных продуктов, разработка комплексных схем переработки возобновляемых много тоннажных отходов злаков является одним из приоритетных направлений рационального природопользования.

Гидротермобарический взрыв активно применялся для переработки как древесного [3, 4, 5], так и недревесного сырья [6, 7]. Но исследования гидротермобарической обработки плодовых оболочек злаков с целью получения целлюлозы в литературе отсутствуют.

Целью данной работы является получение целлюлозы из плодовых оболочек овса (ПОО) методом гидротермобарического взрыва, а также выявление зависимости массовой доли кислотонерастворимого лигнина и зольности в целлюлозе и волокнистом материале от условий гидротермобарического взрыва.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПОО представляют собой однородный природный материал с размерами частиц в пределах: длина 9-13 мм, ширина - 1-2 мм. Массовая доля его основных компонентов составляет: целлюлоза – 36 %, лигнин – 18 %, пентозаны – 33 %, зола – 5,0 % (в пересчете на абсолютно сухое сырье).

Исследование влияния факторов гидротермобарического взрыва на характеристики волокнистого материала и целлюлозы осуществляли на лабораторной установке, подробно описанной в работе [8]. Набухшие в дистиллированной воде ПОО помещали в реактор высокого давления, доливали воду до модуля, равного 10, герметизировали установку, нагревали с целью достижения заданных температуры и давления. Время достижения требуемой температуры составляет 30-45 мин. После разрушения мембраны полученную суспензию, локализованную в приемной емкости, количественно собирали и фильтровали. Часть волокнистого материала после тщательного отжима передавали на определение зольности и массовой доли лигнина.

Техническую целлюлозу получали из волокнистого материала следующим образом: навеску влажного волокнистого материала помещали при перемешивании в 2,0 %-ный раствор NaOH, подогретый до 55 °С, через 30 мин добавляли перекись водорода, делали выдержку 90 мин, после чего полученную техническую целлюлозу отфильтровывали и промывали дистиллированной водой [9].

В полученной целлюлозе определяли зольность и массовую долю лигнина. Анализ сырья и целлюлозосодержащих продуктов проводили по методикам [10-11] соответственно в пересчете на абсолютно сухое вещество (а.с.в.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость массовой доли кислотонерастворимого лигнина и зольности в целлюлозе и волокнистом материале, полученных из ПОО, от условий гидротермобарического взрыва: температуры и давления приведена в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что в интервале 179-210 °С (1,0-2,0 МПа) в волокнистом материале массовая доля лигнина существенно не меняется и остается в пределах 19,1-23,0 %, однако увеличение температуры до 228-230 °С (3,0 МПа) приводит к резкому её возрастанию до 34,6 %, что можно объяснить удалением гемицеллюлоз в след-

ствии их гидролиза с образованием водорастворимых продуктов. Такая же тенденция наблюдается и в химическом составе полученной целлюлозы: существенный рост массовой доли лигнина с интервала 4,4-7,3 % при 219-220 °С и выше с максимумом 13,5 % при 228-230 °С.

Значительного влияния температуры и давления гидротермобарического взрыва на зольность волокнистого материала и целлюлозы не выявлено: этот показатель колеблется в пределах 5-7 % для большинства образцов, исключение составляют лишь волокнистый материал, полученный при 179-180 °С (4,2 %) и целлюлоза, полученная из него (3,2 %).

Таблица 1

Зависимость массовой доли кислотонерастворимого лигнина и зольности в целлюлозе и волокнистом материале от температуры и давления

Параметры гидротермобарического взрыва			Волокнистый материал		Целлюлоза	
Температура, °С	Давление, МПа	Время выдержки, с	Массовая доля лигнина, %	Зольность, %	Массовая доля лигнина, %	Зольность, %
179-180	1,0	0	21,5	4,2	5,6	3,2
196-197	1,5	0	19,1	5,8	7,3	5,2
209-210	2,0	0	23,0	7,0	4,4	3,4
219-220	2,5	0	25,2	5,8	12,7	6,3
228-230	3,0	0	34,6	7,1	13,5	6,4

Таблица 2

Зависимость массовой доли кислотонерастворимого лигнина и зольности в волокнистом материале и целлюлозе от продолжительности выдержки

Параметры гидротермобарического взрыва			Волокнистый материал		Целлюлоза	
Температура, °С	Давление, МПа	Время выдержки, с	Массовая доля лигнина, %	Зольность, %	Массовая доля лигнина, %	Зольность, %
179-180	1,0	0	21,5	4,2	5,6	3,2
179-180	1,0	300	19,7	4,2	5,1	3,4
179-180	1,0	600	22,4	4,8	4,9	3,1
179-180	1,0	900	23,5	5,8	2,8	1,0
196-197	1,5	0	19,1	5,8	7,3	5,2
196-197	1,5	300	19,6	6,9	2,3	1,0
196-197	1,5	600	25,2	7,2	0,8	0,5
196-197	1,5	900	29,5	6,9	1,2	0,5
196-197	1,5	1200	28,6	7,1	5,9	3,4
209-210	2,0	0	23,0	7,0	4,4	3,4
209-210	2,0	300	38,2	7,3	7,0	4,5
209-210	2,0	600	42,2	6,9	6,6	4,1
209-210	2,0	900	41,6	6,6	6,0	3,7

Зависимость массовой доли кислотонерастворимого лигнина и зольности в целлюлозе и волокнистом материале, полученных из ПОО, от продолжительности выдержки приведена в таблице 2.

Как следует из представленных в таблице 2 результатов, при температуре 179-180 °С и давлении 1,0 МПа выдержка в пределах 0-600 с не приводит к существенному изменению свойств как волокнистого материала, так и целлюлозы. Однако при выдержке 900 с массовая доля лигнина в целлюлозе резко снижается до 2,8 %, а её зольность – до 1,0 %, притом, что соответствующие характеристики волокнистого материала несколько выше по сравнению с таковыми, полученными в экспериментах с меньшей выдержкой. Более отчетливо эта тенденция выражена в результатах, полученных при температуре 196-197 °С и давлении 1,5 МПа. Так, в эксперименте с выдержкой 600 с имеем волокнистый материал с массовой долей лигнина 25,2 % и зольностью 7,2 %, а полученная из него целлюлоза содержит всего 0,8 % лигнина и 0,5 % золы. В то время как для целлюлозы, полученной из волокнистого материала с меньшими массовой долей лигнина 19,1 % и зольностью 5,8 % (при нулевой выдержке), эти показатели существенно выше: 7,3 % и 5,2 %, соответственно.

Причиной этого явления, по-видимому, является совместное действие следующих факторов: увеличение продолжительности выдержки приводит к более полному гидролизу гемицеллюлоз, что ослабляет связи между лигнином, целлюлозой и остатками гемицеллюлоз и приводит к более лёгкому удалению лигнина раствором щёлочи; протеканием во время выдержки химических превращений лигнина с образованием продуктов, легко удаляемых раствором щелочи, содержащим перекись водорода.

Увеличение выдержки до 1200 с приводит к повышению массовой доли лигнина в целлюлозе (5,9 %) и зольности (3,4 %), что можно объяснить образованием «псевдолигнина» в волокнистом материале, который в условиях облагораживания не удаляется и ухудшает качество целевой целлюлозы.

При сравнении всех полученных результатов (таблицы 1 и 2) обнаружено, что увеличение выдержки при заданной температуре приводит к повышению массовой доли лигнина в волокнистом материале. Чем выше температура, тем более отчетливо выражена эта зависимость. Однако для каждого температурного интервала есть предельно высокое значение массовой доли лигнина, т.е. когда

увеличение продолжительности выдержки не ведёт к росту массовой доли лигнина: 23 % в интервале 179-180 °С, 29 % в интервале 196-197 °С, 42 % в интервале 209-210 °С.

Зольность волокнистого материала в интервале температуры 196-210 °С не зависит от выдержки и находится на уровне 6-7 %; при температуре 179-180 °С – возрастает с 4,2 % до 5,8 % (выдержка 0 с и 900 с соответственно).

Увеличение выдержки с 300 до 900 с в экспериментах, проведённых при температуре 209-210 °С и давлении 2,0 МПа, не приводит к существенному изменению массовой доли лигнина и зольности в целлюлозе, эти показатели остаются на уровне 6-7 % и 3-4 %, соответственно.

Результаты исследования зависимости качественных характеристик целлюлозы от условий гидротермобарического взрыва ПОО демонстрируют оптимальные условия получения чистой целлюлозы при температуре 196-197 °С (1,5 МПа, 600 с), а также позволяют предположить условия получения чистой целлюлозы при 179-180 °С (1,0 МПа, 1200-1500 с) и 209-210 °С (2,0 МПа, 60-180 с), т.е. чем выше температура обработки, тем меньше время выдержки и более узкий интервал продолжительности.

Образец целлюлозы с массовой долей лигнина 7,6 % и зольностью 4,1 % карбоксиметилировали суспензионным способом и получили натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы с растворимостью в воде 76-78 %, относительной вязкостью в 6 %-ном растворе NaOH 1,33-1,42, степенью полимеризации 220-270 ед. [9]. Образец целлюлозы с массовой долей лигнина 5,1 % и зольностью 4,5 % метилировали йодистым метилом в среде изопропанола, в результате получили метилцеллюлозу с растворимостью в воде 95,5 %, в диметилсульфоксиде 87,8 %, динамической вязкостью 9,4 сП. Эфиры исследованы методом ИК-спектроскопии в сравнении с исходными целлюлозами, методом растровой электронной микроскопии образцов эфиров показано сохранение структуры исходной целлюлозы (плоские и закрученные в пространстве тонкие волокна) с одновременным набуханием и разрывами волокон на более мелкие фрагменты.

Нитрованием целлюлозы (массовая доля лигнина 0,8-1,2 % и зольность 0,5 %) серно-азотной смесью получены нитраты целлюлозы со следующими характеристиками: массовая доля азота 12 %, растворимость в ацетоне 100 %, вязкость 2 %-ного раствора 10 мПа·с, позволяющими определить область

ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ ЗЛАКОВ

использования данного эфира в качестве коллоксилина «Н» [12, 13].

ВЫВОДЫ

1. Получена целлюлоза из ПОО методом гидротермобарического взрыва с последующим облагораживанием, пригодная для дальнейшей химической переработки. По результатам работы подана заявка на изобретение [14].

2. Выявлена сложная зависимость массовой доли кислотонерастворимого лигнина и зольности в волокнистом материале и целлюлозе от условий гидротермобарического взрыва.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стейнифорт А.Р. Солома злаковых культур. Пер. с англ. – М.: Колос, 1983. – С. 77–178.
2. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 875-882.
3. Method of producing level off D P microcrystalline cellulose and glucose from lignocellulosic material: pat. 1198703 Canada. № CA 19840460236; date of filing 02.08.1984; date of publication 31.12.1985.
4. Способ получения целлюлозы: пат. 11751 Латвия. № Р-97-07; заявл. 23.01.1997; опубл. 20.06.1997.

5. Ефремов А.А., Кротова И.В. // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 19-39.
6. Claudia Barba et all. // Cellulose. – 2002. – № 9. – Р. 319-326.
7. Ширяев Д.В., Мусько Н.П., Беушева О.С., Гурова В.С., Чемерис М.М. // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 221-222.
8. Цуканов С.Н., Будаева В.В. // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 209-214.
9. Томильцева Н.А., Будаева В.В., Цуканов С.Н. // Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 4-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т, 2011.
10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 72-73.
11. Ермаков А.И. и др. Методы биохимического исследования растений. – Л.: Агропромиздат, 1987. – С. 167-168.
12. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 598-600.
13. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Т. 1. Химия: Монография – М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – С. 179.
14. Будаева В.В., Цуканов С.Н., Сакович Г.В. Способ получения целлюлозы и устройства для его осуществления. Заявка на изобретение № 2011134207 от 15.08.2011.

НЕЙТРАЛЬНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ЗЛАКОВ

М.Н. Денисова

Исследован процесс получения целлюлозы из плодовых оболочек овса гидротропным способом. Приведены основные характеристики полученной целлюлозы в зависимости от условий делигнификации.

Ключевые слова: гидротропная варка, плодовые оболочки злаков, лигно-целлюлоза, техническая целлюлоза, беленая целлюлоза.

ВВЕДЕНИЕ

Плодовые оболочки злаков являются широко распространенным недревесным целлюлозосодержащим сырьем (ЦСС) в сельскохозяйственных регионах. Содержание целлюлозы в них достигает 47 %. В ИПХЭТ СО РАН активно проводятся исследования по применению плодовых оболочек овса (ПОО) в качестве перспективного ЦСС [1]. Кроме

щелочной делигнификации и азотно-кислого способа получения целлюлозы, одним из основных направлений этих исследований является гидротропный способ получения целлюлозы. Ранее этот способ подробно был исследован при получении целлюлозы из мискантуса [2-8].

ПОО являются отходом производства крупы. К достоинствам этого вида ЦСС можно отнести их концентрирование на