

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОМЫВОК ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА

М.Н. Денисова

В работе представлены результаты исследования влияния промывок целлюлозной массы, полученной гидротропным способом на выход и основные характеристики конечного продукта. Показано, что промывка водой приводит к осаждению лигнина на волокно целлюлозы. Для получения более качественной целлюлозы промывку нужно проводить гидротропным раствором, однако это увеличит расход реагента на процесс получения целлюлозы. Установлено, что образцы целлюлозы, полученные после промывки разбавленным раствором NaOH по качественным характеристикам сопоставимы с образцами, промытыми гидротропным раствором. Замена гидротропного раствора на разбавленный щелочной позволит уменьшить расход реагента и сократит продолжительность процесса получения целлюлозы.

Ключевые слова: мискантус, гидротропная делигнификация, целлюлозная масса, лигнин, промывка целлюлозы.

ВВЕДЕНИЕ

Гидротропную делигнификацию растительного сырья изучали на протяжении десятилетий многие отечественные и зарубежные исследователи [1–10]. Оценивая немногие имеющиеся в литературе данные по гидротропному способу получения целлюлозы, большинство которых относится к девяностым годам прошлого столетия, можно сделать вывод о том, что этот способ требует дальнейших исследований, так как многие выводы недостаточно экспериментально обоснованы.

Гидротропный процесс производства целлюлозной массы сходен со щелочными процессами получения целлюлозы, однако для регенерации варочного раствора требуется только его упаривание до одной трети от первоначального объема [1, 2]. На основании лабораторных исследований было установлено, что гидротропный способ вследствие более простой регенерации химикатов требует меньше капиталовложений, чем сульфатный [4]. Расход воды значительно ниже. Получаемая по этому способу целлюлоза легко отбеливается и размалывается, но имеет не высокие показатели механической прочности, что объясняется особенностями ее химического состава [1–4].

Наибольшую трудность при техническом осуществлении гидротропного способа представляет промывка целлюлозы после варки: нельзя допускать осаждения на целевую целлюлозу лигнина, а также должна быть обеспечена высокая степень регенерации химикатов [4].

По литературным данным [1–6] промывку целлюлозной массы после варки проводят свежей порцией гидротропного раствора, что в свою очередь приводит к увеличению расхода реагента на проведение процесса получения целлюлозы. Авторами [5] было высказано предположение о замене гидротропного раствора при промывке целлюлозы на разбавленный раствор щелочи, но данных, подтверждающих проведение подобных экспериментов, обнаружено не было.

В связи с этим, целью настоящей работы является исследование влияния промывок гидротропной целлюлозы на выход и основные характеристики конечного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся мискантус (Веерник китайский *Miscanthus sinensis* – Andersson), выращенный на плантациях Института цитологии и генетики СО РАН в Новосибирской области.

Перед началом работы сырье измельчали в сечку до размера частиц 5–10 мм.

Химический состав мискантуса (в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.): массовая доля целлюлозы, определенная по методу Кюршнера – 52,1 %, лигнина – 18,6 %, золы – 4,8 %, пентозанов – 21,3 %, экстрактивных веществ – 2,1 %.

Гидротропную делигнификацию мискантуса проводили в универсальной термобарической установке объемом 2,3 л. Условия делигнификации ранее определены как оптимальные для данного вида сырья [8]: вароч-

ный реагент – 35 %-ный раствор бензоата натрия, модуль процесса 10:1, температура 180 °С, продолжительность 5 ч.

Для проведения варки образцы мискантуса и расчетное количество варочного раствора загружали в реакционную камеру, далее устройство герметизировали, включали перемешивание и нагрев. Достижение температуры 180 °С считали началом процесса делигнификации. По окончании заданного времени перемешивание и нагрев отключали и ожидали установления температуры в реакционной камере не более 30 °С, после чего выгружали содержимое.

Из полученной после варки реакционной массы отжимали жидкую фазу (варочный раствор), а твердый остаток – целлюлозную массу далее подвергали промывке по одной из четырех схем:

1) водой (гидромодуль 25:1 – трехкратно);
2) 35 %-ным раствором бензоата натрия (гидромодуль 20:1, температура 90 °С, продолжительность 1 ч) → 15 %-ным раствором бензоата натрия (гидромодуль 20:1, продолжительность 15 мин) → водой (гидромодуль 25:1 – трехкратно);

3) 35 %-ным раствором бензоата натрия (гидромодуль 20:1, температура 90 °С, продолжительность 1 ч) → 0,5 %-ным раствором NaOH (гидромодуль 20:1, продолжительность 15 мин) → водой (гидромодуль 25:1 – трехкратно);

4) 0,5 %-ным раствором NaOH (гидромодуль 20:1, продолжительность 15 мин) → 0,5 %-ным раствором NaOH (гидромодуль 20:1, продолжительность 15 мин) → водой (гидромодуль 25:1 – трехкратно).

Все эксперименты проведены в трех повторностях.

Полученные образцы целлюлозы сушили при комнатной температуре до влажности 6–8 %, определяли выход и основные характеристики.

Основные характеристики образцов целлюлозы (массовые доли α-целлюлозы, лигнина, пентозанов, золы, экстрактивных веществ) определяли по стандартным методам анализа [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После проведения гидротропной делигнификации в волокнах твердого целлюлозного остатка содержится значительное количество лигнина. Согласно литературным данным осаждение лигнина на волокно целлюлозы можно предотвратить, если провести промывку целлюлозы не водой, а чистым

гидротропным раствором [1–6], который вытеснит из волокон отработанный варочный раствор, что улучшит качество конечного продукта.

Чтобы показать влияние промывки целлюлозы гидротропным раствором на характеристики получаемой целлюлозы были проведены эксперименты, в которых промывку образца осуществляли водой (схема 1), и гидротропным раствором (схема 2). Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

При промывке образца водой наблюдалось осаждение на волокно целлюлозы лигнина в виде мелкодисперсного порошка темно-коричневого цвета. Анализ полученного образца показал, что выделена целлюлоза с высоким выходом (до 50 %), при этом содержание лигнина в продукте превышает 10 %, зола сохраняется на уровне ее содержания в исходном сырье и пентозная составляющая достигает 10 %.

Промывка образца по схеме 2 последовательной обработкой целлюлозной массы растворами бензоата натрия с концентрациями 35 % и 15 % позволяет получить продукт с выходом 44 %, что несколько ниже по сравнению с непромытым образцом. Это объясняется более полным удалением из целлюлозы лигнина (до 6 %) и сопутствующих примесей (пентозанов – с 9,7 до 6,4 %, золы – с 4,2 до 3,0 %). Также в продукте происходит концентрирование α-целлюлозы с 75 до 84 %. Таким образом, промывка образца раствором бензоата натрия способствует получению более качественной целлюлозы.

Обработка образцов раствором бензоата натрия проводится при гидромодуле 20:1, что, кроме варки (гидромодуль варки 10:1), приводит к дополнительному расходу гидротропа на процесс получения целлюлозы. Целесообразно сократить издержки на выделение целлюлозы, но при этом сохранить ее качество. На основании этого проведено исследование замены гидротропного раствора при промывке на разбавленный раствор NaOH.

Суть экспериментов заключалась в обработке целлюлозной массы вначале 35 %-ным гидротропным раствором, а затем 0,5 %-ным раствором NaOH (схема 3) и двукратно 0,5 %-ным раствором NaOH (схема 4). Подготовку целлюлозы завершали промывкой водой. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Гидротропный раствор вытесняет из волокон целлюлозы отработанный варочный раствор и растворяет лигнин, находящийся в волокнах целлюлозы – при этом его цвет изменяется с прозрачного до насыщенно коричневого. Дальнейшая промывка целлюло-

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОМЫВОК ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА

зы раствором NaOH (схема 3) также способствует извлечению лигнина из волокна целлюлозы – наблюдается окрашивание раствора в коричневый цвет.

Проведение двукратной промывки образца раствором NaOH также приводит к удалению отработанного варочного раствора,

насыщенного лигнином из волокон целлюлозы – растворы в первом и во втором случае окрашиваются в коричневый цвет.

Применение раствора NaOH при промывке гидротропной целлюлозы обосновано легкой растворимостью гидротропного лигнина в разбавленных растворах щелочи [6].

Таблица 1 – Выход и основные характеристики образцов гидротропной целлюлозы, полученных после применения промывок

№ схемы промывки	Выход, %	Массовая доля*, %				
		α-целлюлозы	лигнина	зола	пентозанов	экстрактивных веществ**
1	49,7	75,1	10,8	4,2	9,7	0,2
2	44,1	84,2	6,1	3,0	6,4	0,1
3	43,5	83,6	6,2	3,1	6,9	0,1
4	42,9	84,3	5,9	3,1	6,5	0,1

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

По внешнему виду образцы целлюлозы, полученные после промывки гидротропным раствором и разбавленным раствором NaOH (по схемам 2–4) схожи и представляют собой волокнистую массу серо-коричневого цвета.

Выход образцов целлюлозы, промытых раствором NaOH (таблица 1, схемы 3 и 4) незначительно снижается по сравнению с образцом, промытым только гидротропным раствором (схема 2). Анализ показал, что массовые доли лигнина в образцах, полученных по схеме 3 и 4, составляют около 6 %, что значительно ниже, чем в образце без промывки (схема 1) и сопоставимо с содержанием лигнина в образце после промывки гидротропным раствором (схема 2). Кроме лигнина в процессе промывки в образцах (схема 3 и 4) более полно прошло удаление нецеллюлозных компонентов – пентозанов и золы. Содержание экстрактивных веществ в исследуемых образцах не превышает 0,2 %.

Из полученных данных следует, что не только частичная замена раствора бензоата натрия на раствор NaOH (схема 3), но и полная замена гидротропного реагента (схема 4), позволяет получить конечный продукт с теми же характеристиками, что и целлюлоза после промывки гидротропными растворами [1–6]. Кроме того, полная замена промывки растворами бензоата натрия на двукратную промывку раствором NaOH приведет к сокращению времени проведения процесса с 1 ч 15 мин по схеме 2 (дополнительно следует учесть время необходимое на нагрев раствора до температуры 90 °С) до 30 мин – по схеме 4.

Результаты, полученные при исследовании влияния промывок гидротропной целлюлозы на ее качественные характеристики, отработаны на универсальной термобарической установке с объемом реакционной камеры 2,3 л и рекомендованы для реализации при масштабировании процесса на установке с объемом реакционной камеры 100 л.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование влияния промывок гидротропной целлюлозы на выход и основные характеристики конечного продукта. Установлено, что при промывке образца водой наблюдается осаждение лигнина на волокна целлюлозы, что негативно сказывается на ее качестве. Промывка образца растворами бензоата натрия позволяет получить более качественную целлюлозу, но расход реагента на процесс в этом случае повышается. Исследование промывки целлюлозной массы разбавленным раствором NaOH показало, что щелочной раствор позволяет вытеснить отработанный варочный раствор из волокон целлюлозы, а полученные образцы целлюлозы по внешнему виду и качественным характеристикам сопоставимые с образцами, промытыми гидротропным раствором. Установлено, что замена гидротропного раствора при промывке целлюлозной массы на разбавленный раствор NaOH приведет к сокращению как расхода гидротропного реагента, так и продолжительности всего процесса получения целлюлозы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Главного управления экономики и инвестиций Алтайского края в рамках научного проекта № 16-48-220983 «р_сибирь_а».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patent 2.308.564 U.S. Recovery of cellulose and lignin from wood / R. H. McKee – 1943. – 15 p.
2. McKee, R. H. Use of hydrotropic solutions in industry / R. H. McKee // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1946. – V. 38, № 4. – P. 382–384.
3. Hong Lau, M. S. Bamboo pulp by use of a hydrotropic solvent / M. S. Hong Lau // *The Paper Industry and Paper World*. – 1941. – № 23. – P. 247.
4. Лендьел, П. Химия и технология целлюлозного производства / П. Лендьел, Ш. Моравли; под ред. А. Ф. Тищенко. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – С. 447–450.
5. 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.
6. 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.
7. 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.

8. Денисова, М. Н. Гидротропная делигнификация недревесного сырья: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / М. Н. Денисова. – Бийск, 2014. – 137 с.

9. 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.

10. 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.

11. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

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