

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОТРОПНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ШЕЛУХИ ОВСА

М.Н. Денисова, А.А. Кухленко, И.Н. Павлов

*Исследован процесс гидротропной делигнификации шелухи овса в универсальной термобарической установке. Рассмотрено влияние параметров варки и построена экспериментально-статистическая модель, прогнозирующая изменение массового содержания лигнина в обрабатываемом сырье. Диапазоны варьирования факторов эксперимента составляли соответственно: по температуре – от 160 до 180 °С; по начальной концентрации гидротропного раствора – от 30 до 38 %, по продолжительности процесса варки – от 3 до 6 ч. Показано, что факторами, оказывающими наибольшее влияние на удаление нецеллюлозных примесей, являются температура и продолжительность варки. Повышение температуры варки до 180 °С и увеличение длительности процесса до 6 ч приводит к более полному гидролизу углеводной части растительного сырья и, как следствие, снижается выход и массовая доля пентозанов в образцах целлюлозы. Наблюдается снижение активной кислотности варочных растворов по окончании варки до 4,6-5,0, тогда как ее начальный уровень соответствовал значению 8,3-8,5. При увеличении концентрации бензоата в варочном растворе также сокращается доля нецеллюлозных примесей в получаемом продукте, но это влияние менее выражено в сравнении с влиянием температуры и длительности процесса. Определены оптимальные условия проведения процесса варки, при которых в полученной целлюлозе обеспечивается минимальное остаточное содержание лигнина.*

*Ключевые слова: шелуха овса, гидротропная делигнификация, универсальная термобарическая установка, бензоат натрия, техническая целлюлоза, лигнин, экспериментально-статистическая модель, температура, продолжительность, концентрация*

### ВВЕДЕНИЕ

Кроме традиционного сырья (древесина, хлопок) для производства целлюлозы рассматривают однолетние травянистые культуры, в том числе сельскохозяйственные отходы растительного происхождения [1-6]. Такие достоинства, как ежегодная высокая воспроизводимость и низкая стоимость, позволяют рассматривать такое сырье в качестве перспективного источника целлюлозного волокна. Так как производство целлюлозы сопряжено с большим количеством отходов переработки, утилизация которых представляет достаточно большую проблему, современные исследования направлены на использование в качестве делигнифицирующих реагентов экологически безопасных веществ [1-4, 7-9].

В исследованиях, посвященных получению целлюлозы большое внимание уделяется качеству готового продукта. Не зависимо от используемого сырья, качество целлюлозы определяется содержанием  $\alpha$ -целлюлозы и остаточным содержанием нецеллюлозных примесей: лигниновых фракций, пентозанов, золы и др. В указанных работах [1-9] приори-

тетным направлением исследований является удаление лигнина из обрабатываемого сырья, так как его массовое содержание в исходном сырье намного превосходит массовые показатели других примесей и в зависимости от вида сырья составляет порядка 20 %. Таким образом, получение качественной целлюлозы с применением экологически безопасных способов переработки растительного сырья является не только актуальным, но и представляет важнейший интерес для современной химической промышленности.

Целью исследований является получение качественной технической целлюлозы из шелухи овса гидротропным способом, а также определение оптимальных условий его реализации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась шелуха овса (*Avena sativa*). Перед началом работы сырье было промыто водой температурой 50-60 °С, с целью удаления белковой муки.

Химический состав исходного сырья и основные характеристики полученных образ-

цов целлюлозы (массовые доли целлюлозы по Кюршнеру, α-целлюлозы, лигнина, пентозанов, золы, экстрактивных веществ) определяли по стандартным методикам анализа [10], при этом относительная погрешность измерений не превышала 10 %.

Определение химического состава шелухи овса показало следующее содержание основных компонентов (в пересчете на абсолютно сухое сырье): массовые доли целлюлозы, определенной по методу Кюршнера – 44,7 %, лигнина – 18,1 %, пентозанов – 30,8 %, золы – 4,6 %, экстрактивных веществ – 1,0 %.

Делигнификацию шелухи овса исследовали в универсальной термобарической установке (УТБ) [11] с объемом реакционной камеры 2,3 л. В качестве гидротропного реагента использовали бензоат натрия, известный как пищевая добавка Е 211. При проведении процесса использовали растворы бензоата натрия с концентрациями 30-38 %. Модуль процесса во всех опытах составлял 10:1.

Делигнификацию осуществляли по следующей методике. Первоначально реакционную массу, состоящую из шелухи овса и варочного раствора в заданном количестве, загружали в УТБ. После этого устройство герметизировали, включали подогрев и перемешивание. Установление нужной температуры в реакторе во всех опытах достигалось за 30-40 мин. Далее проводилась выдержка сырья в течение 3-6 часов. Начало выдержки считали началом варки. По окончании варки продукты реакции охлаждали и выгружали из реактора. Твердый осадок (целлюлозную массу) отделяли от раствора и промывали. Промывка целлюлозной массы осуществлялась в два этапа: сначала ее проводили свежим 30 % раствором бензоата натрия с целью предотвращения оседания лигнина на волокно целлюлозы, а затем – водой до осветления промывных вод. Целесообразность промывки целлюлозы чистым раствором бензоата натрия была показана ранее в работе [7]. Отмытую целлюлозу сушили при температуре 20-25 °С до достижения ею влажности 8-10 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Удаление лигнина (или нецеллюлозных примесей) из шелухи овса исследовали на основе полного факторного эксперимента. В качестве основных факторов, оказывающих существенное влияние на процесс рассматривали температуру обрабатываемой среды

$T$ , концентрацию гидротропного раствора  $C$  и продолжительность процесса варки  $t$ . Диапазоны варьирования факторов составляли соответственно: по температуре – от 160 до 180 °С; по начальной концентрации гидротропного раствора – от 30 до 38 %, по продолжительности процесса варки – от 3 до 6 ч. Все факторы были приведены к безразмерному виду, согласно методике [12].

План экспериментов и результаты исследований по удалению лигнина из шелухи овса представлены в таблице 1. В качестве целевой функции и параметра оптимизации рассматривали остаточное массовое содержание лигнина в полученном продукте.

Значение «-1» каждого из безразмерных факторов  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  соответствует нижней границе исследуемого диапазона, а значение «+1» – является верхней границей исследуемого диапазона для каждого фактора.

Данные экспериментов, представленные в таблице 1 были обработаны, в результате чего была получена экспериментально-статистическая модель вида:

$$V = 40,33 - 4,68X_1 - 2,4X_2 - 0,4X_3 + 0,4X_1X_2 + 0,28X_1X_3; \quad (1)$$

$$C = 78,4 + 6,13 X_1 + 2,75X_2 + 0,38X_3 - 0,78X_1X_2 - 0,2X_1X_3; \quad (2)$$

$$L = 7,48 - 1,08X_1 - 0,63X_2 - 0,28X_3 + 0,48X_1X_2 + 0,18X_1X_3; \quad (3)$$

$$P = 10,59 - 5,06X_1 - 2,14X_2 - 0,09 X_3 + 0,26 X_1X_2; \quad (4)$$

$$Z = 3,28 + 0,03X_1 - 0,02X_3 + 0,02X_1X_3 - 0,05X_2X_3 - 0,05X_1X_2X_3; \quad (5)$$

$$R = 0,16 + 0,04X_1X_2; \quad (6)$$

где  $V$  – выход, %;  $C$ ,  $L$ ,  $P$ ,  $Z$ ,  $R$  – массовые доли α-целлюлозы, лигнина, пентозанов, золы и экстрактивных веществ соответственно в полученном продукте, %;  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  – безразмерные факторы температуры, концентрации бензоата натрия в растворе и продолжительности процесса соответственно.

Все уравнения признаны адекватными при уровне значимости 0,05. Полуширина доверительных интервалов для функций отклика, составляющих математическую модель составили:  $\Delta V = 0,64$ ;  $\Delta C = 0,56$ ;  $\Delta L = 0,68$ ;  $\Delta P = 0,48$ ;  $\Delta Z = 0,52$ ;  $\Delta R = 0,46$ .

Анализ уравнений (1) - (6) показал, что факторами, оказывающими наибольшее влияние на удаление нецеллюлозных примесей, являются температура и продолжительность варки.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОТРОПНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ШЕЛУХИ ОВСА

Таблица 1 – Выход и основные характеристики образцов целлюлозы из шелухи овса в зависимости от параметров процесса гидротропной варки

№	Параметры процесса варки			Выход, %	Массовые доли, %				
	Температура, °С	Продолжительность, ч	Концентрация раствора бензоата натрия		α-целлюлозы	лигнина	пентозанов	золы	экстрактивные вещества
1	160	3	30	48,4	68,2	10,1	18,1	3,3	0,2
2	160	3	38	47,2	69,3	9,2	18,0	3,2	0,2
3	180	3	30	38,4	82,4	6,7	7,5	3,2	0,1
4	180	3	38	36,9	82,7	6,4	7,3	3,4	0,1
5	160	6	30	42,3	75,2	7,9	13,4	3,3	0,2
6	160	6	38	42,1	76,4	7,0	13,1	3,2	0,1
7	180	6	30	33,8	86,3	6,3	3,7	3,4	0,2
8	180	6	38	33,5	86,7	6,2	3,6	3,2	0,2

С увеличением этих факторов в пределах исследуемого факторного пространства наблюдается повышение доли α-целлюлозы.

При этом повышение температуры варки до 180 °С и увеличение длительности процесса до 6 ч приводит к более полному гидролизу углеводной части растительного сырья. Вследствие этого снижаются выход и массовая доля пентозанов в образцах целлюлозы. Активная кислотность варочных растворов по окончании варки составляла 4,6-5,0, тогда как ее начальный уровень соответствовал значению 8,3-8,5. Увеличение концентрации бензоата в варочном растворе также приводит к сокращению нецеллюлозных примесей в получаемом продукте, однако это влияние менее выражено в сравнении с влиянием температуры и длительности процесса.

За счет удаления нецеллюлозных компонентов (пентозанов и лигнина) при высокой температуре варки и длительной выдержки наблюдается концентрирование α-целлюлозы в образцах до 87 %. При этом содержание золы и экстрактивных веществ практически не меняется при изменении условий варки и находится в диапазоне 4,5-5,0 и 0,8-1,0 % соответственно.

Нахождение оптимальных условий удаления лигнина из шелухи овса искали методом приведенного градиента. Согласно результатам расчета установлено, что оптимальными условиями гидротропной варки шелухи овса являются следующие условия:  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C_0 = 38 \text{ г/л}$ ;  $\tau = 6 \text{ ч}$ .

Расчетные показатели полученной целлюлозы при этом составят:  $S = 86,68 \%$ ;  $L =$

$6,15 \%$ ;  $P = 3,56 \%$ ;  $Z = 3,2 \%$ ;  $R = 0,2 \%$ , а выход  $V = 33,52 \%$ .

## ВЫВОДЫ

Исследован процесс гидротропной делигнификации шелухи овса в универсальной термобарической установке в зависимости от изменения концентрации гидротропа в растворе, температуры и продолжительности варки. Рассмотрено влияние основных режимных параметров варки и построена экспериментально-статистическая модель, прогнозирующая изменение массового содержания лигнина в обрабатываемом сырье. Показано, что наибольшее влияние на уменьшение лигнина в получаемой целлюлозе оказывает температура процесса. Определены оптимальные условия проведения процесса варки, при которых в полученной целлюлозе обеспечивается минимальное остаточное содержание лигнина.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вураско, А.В. Получение целлюлозы щелочно-окислительно-органо-солевым способом [Текст] / А.В. Вураско, Б.Н. Дриккер, Э.В. Мертин, Г.В. Астратова // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – Т. 11, № 3. – С. 586-592.
2. Пен, Р.З. Делигнификация растительного сырья пероксидом водорода: экологический аспект [Текст] / Р.З. Пен, А.В. Бывшев, А.А. Полюттов // *Вестник Красноярского государственного аграрного университета*. – 2008. – Вып. 4. – С. 278-280.

3. Торгашов, В.И. Получение и бумагообразующие свойства целлюлозы из стеблей рапса и сои [Текст] / В.И. Торгашов, Е.В. Герт, О.В. Зубец, Ф.Н. Капуцкий // Вестник БГУ. – 2008. – Сер. 2., № 2. – С. 12-20.

4. Куценко, Л.И. Получение сульфозетиловых эфиров целлюлозы из отходов производства льняных волокон [Текст] / Л.И. Куценко, А.М. Бочек, Е.Б. Каретникова, Е.В. Власова, В.З. Волчек // Химическая технология. – Т. 8, № 5. – 2007. – С. 218-221.

5. Кухленко, А.А. Исследование процесса щелочной делигнификации плодовых оболочек овса в роторно-пульсационном аппарате методами математического планирования эксперимента [Текст] / А.А. Кухленко, С.Е. Орлов, А.Г. Карпов, Д.Б. Иванова, О.С. Иванов, М.С. Василишин, М.Н. Берещинова // Химическая технология. – 2015. – Т. 16, № 7. – С. 443-447.

6. Орлов, С.Е. Исследование эффективности роторно-пульсационного аппарата в процессе экстракции лигнина из недревесного растительного сырья [Текст] / С.Е. Орлов, В.В. Будаева, А.А. Кухленко, А.Г. Карпов, М.С. Василишин, В.Н. Золотухин // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 183-188.

7. Денисова М.Н. Гидротропная делигнификация недревесного сырья [Текст]: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.21.03 / Сибирский государственный технологический университет. Бийск, 2014. – 137 с.

8. Denisova, M.N. Characteristics of cellulose produced using a hydrotropic method in a universal thermobaric unit [Текст] / M.N. Denisova, V.V. Budaeva // Chemistry for Sustainable Development. – 2013. – Т. 21. – С.509-513.

9. Gabov, K. Hydrotropic fractionation of birch wood into cellulose and lignin: a new step towards

green biorefinery [Текст] / 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 [Текст] / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

11. Патент 2472808, Россия, С 1. Способ получения целлюлозы (варианты) и устройство для его осуществления [Текст] / Будаева В.В., Цуканов С.Н., Сакович Г.В. № 2011134207/05, заявлено 15.08.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. 10 с.

12. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion [Текст]. Красноярск: СибГТУ, 2014. – 293 с.

**Денисова М.Н.** - к.т.н., 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](mailto:aniram-1988@mail.ru), тел. (3854) 30-59-85.

**Кухленко А.А.** - к.т.н., старший научный сотрудник Лаборатории процессов и аппаратов химических технологий, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: [ak-79@rambler.ru](mailto:ak-79@rambler.ru), тел. (3854) 30-59-40.

**Павлов И.Н.** - к.т.н., 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](mailto:pawlow-in@mail.ru), тел. (3854) 30-59-85.