



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.1.022.1:668.743.54

А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин, А.Р. Минакова

Уральский государственный лесотехнический университет

Вураско Алеся Валерьевна окончила в 1988 г. Уральский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой химии древесины и технологии ЦБП Уральского государственного лесотехнического университета. Имеет более 100 печатных трудов в области каталитического окисления органических и неорганических соединений, каталитической и органосольвентной варок растительного сырья.
E-mael: vurasko2010@yandex.ru



Дрикер Борис Нутович родился в 1944 г., окончил в 1966 г. Одесский университет, доктор технических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Уральского государственного лесотехнического университета. Имеет более 400 печатных трудов в области изучения физико-химических свойств комплексонов и комплексонов металлов.
E-mael: Boris.Driker@yandex.ru



Мертин Элеонора Викторовна окончила в 2009 г. Уральский государственный лесотехнический университет, аспирант кафедры химии древесины и технологии ЦБП УГЛТУ. Имеет 20 печатных трудов в области изучения модификаций целлюлозы.
E-mael: mertin@e1.ru



Минакова Анастасия Рашитовна окончила в 2000 г. Уральский государственный лесотехнический университет, кандидат технических наук, доцент кафедры химии древесины и технологии ЦБП УГЛТУ. Имеет более 40 печатных трудов в области получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья.
E-mael: galimova_ar@mail.ru



ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОНА ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Исследовано влияние озона на процесс окислительно-органосольвентной делигнификации шелухи овса, определены физико-химические характеристики полученных волокнистых полуфабрикатов.

Ключевые слова: озон, целлюлоза, шелуха овса, окислительно-органосольвентная делигнификация.

© Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мертин Э.В., Минакова А.Р., 2013

Анализ литературных данных позволяет утверждать, что сейчас достаточно активно ведутся исследования по разработке альтернативных способов делигнификации, которые являются экологически малоопасными и позволяют получать целлюлозу с высоким выходом и свойствами, не уступающими целлюлозе традиционных способов [1]. Примерами служат технологии с использованием органических растворителей, в частности перуксусной кислоты (ПУК) [3]. При производстве целлюлозы для снижения экономических затрат и увеличения степени делигнификации без ухудшения качества необходимо снижать расход основного варочного агента (равновесной рПУК) путем использования, например, дополнительного окислителя – озона. Будучи сильным окислителем, он активно взаимодействует со многими органическими веществами, в том числе с лигнином и целлюлозой [2].

Цель нашего исследования – изучение влияния озона на процесс делигнификации в условиях окислительно-органосольвентной варки целлюлозы.

В ходе эксперимента использовали шелуху овса, отобранную на Кедровском крупяном заводе (г. Березовский Свердловской области) при переработке урожая 2010 г. Для шелухи овса характерно высокое содержание лигнина, целлюлозы, водорастворимых и экстрактивных веществ. Предварительно из сырья щелочной экстракцией выделяли минеральные компоненты. Щелочную обработку проводили в растворе гидроксида натрия (температура 90 °С, продолжительность 90 мин). При этом происходило обогащение сырья целлюлозой за счет снижения содержания лигнина и удаления минеральных веществ, что благоприятно сказалось на получении технической целлюлозы окислительно-органосольвентным способом [6]. Содержание компонентов в шелухе овса до и после щелочной экстракции представлено в табл. 1.

Окислительно-органосольвентные варки проводили в стеклянном реакторе вертикального типа с подачей газовой смеси в его нижнюю часть через пористую перегородку (рис. 1). Реактор установлен на водяной бане и снабжен обратным холодильником, пробоотборником и мешалкой. Для озонирования использовали лабораторный озонатор и компрессор марки «Sonic Silent Powerful 338» с возможностью регулирования подачи газа (воздуха). Производительность озонатора 4 г/ч.

Таблица 1

Компоненты	Содержание компонентов в шелухе, %	
	исходной	после обработки
Целлюлоза (по Кюршнеру)	48,8 ± 1,0	55,8 ± 1,0
Лигнин (по ГОСТ 11960)	28,2 ± 0,5	23,6 ± 0,5
Растворимые экстрактивные вещества:		
в органических растворителях (спирто-бензольная смесь)	1,4 ± 0,3	1,1 ± 0,3
в горячей воде	14,8 ± 0,5	8,1 ± 0,5
Минеральные вещества	4,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1

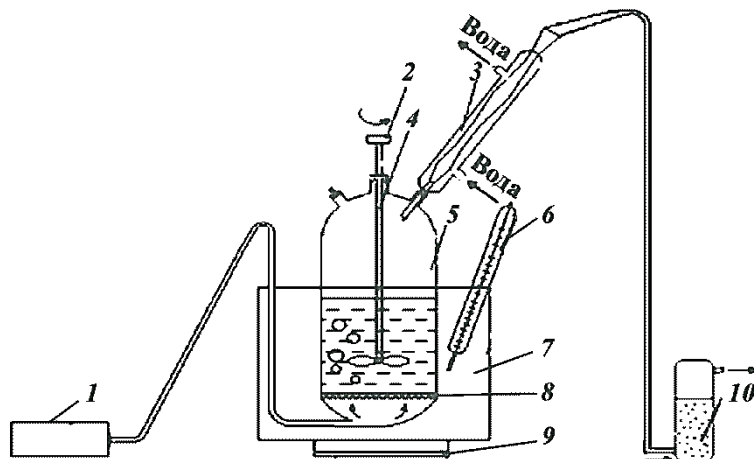


Рис. 1. Схема установки для получения целлюлозы окислительно-органосольвентным способом в присутствии озона: 1 – озонатор; 2 – привод мешалки; 3 – обратный холодильник; 4 – мешалка; 5 – стеклянный реактор; 6 – термометр; 7 – водяная баня; 8 – стеклянная пористая перегородка; 9 – нагрев; 10 – угольный адсорбер

Условия варки: температура – 90 °С, расход рПУК – 0,4 г/г абс. сухого сырья, продолжительность подъема температуры до начала варочного процесса – 30 мин, продолжительность варки – 150 мин. По окончании варки целлюлозу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали и анализировали.

В ходе работы исследовано влияние озона на процесс удаления лигнина в зависимости от продолжительности варки, изучено изменение концентрации основных варочных реагентов (пероксид водорода – H_2O_2 и рПУК). Зависимость изменения концентрации рПУК и H_2O_2 от продолжительности окислительно-органосольвентной варки в присутствии озона представлена на рис. 2. Контрольную варку проводили без озона.

Обработку экспериментальных данных по кинетике расходования рПУК и удаления лигнина проводили, используя уравнение реакции первого порядка [3]:

$$K_p = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0 - C_p}{C_\tau - C_p},$$

где K_p – константа скорости реакции, c^{-1} ;

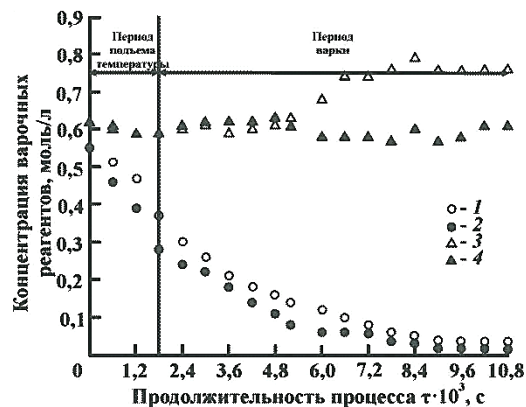
τ – продолжительность процесса, с;

C_0 – концентрация с учетом термического разложения, моль/л;

C_p – равновесная концентрация, моль/л;

C_τ – концентрация в момент времени τ .

Рис. 2. Зависимость изменения концентрации рПУК и H_2O_2 от продолжительности τ варки с озоном (1, 3) и без него (2, 4)



Для определения констант скорости реакций использовали графический метод, который заключается в построении графика, выражающего для реакции первого порядка линейную зависимость функции $\ln\left(\frac{C_0 - C_p}{C_\tau - C_p}\right)$ от продолжительности процесса, при этом $K_p = \text{tg } \alpha$. Типичная зависимость представлена на рис. 3.

При варке с озоном $K_p = (3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, при контрольной варке $K_p = (3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$. Очевидно, что снижение скорости разложения рПУК в присутствии озона свидетельствует о том, что он в процессе варки выполняет роль стабилизатора пероксидных соединений, а также участвует в образовании рПУК [5].

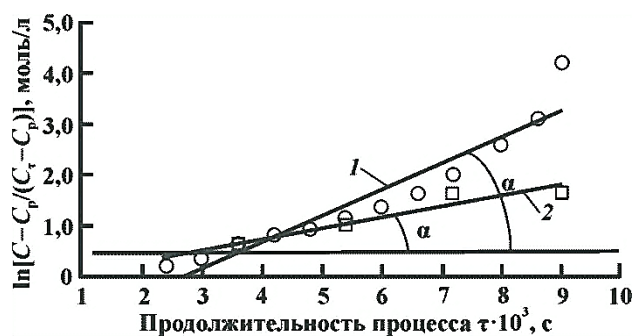


Рис. 3. Зависимость $\ln\left(\frac{C_0 - C_p}{C_\tau - C_p}\right)$ от продолжительности варки: 1 – расходование рПУК ($y = 0,5163x - 1,3836$; $R^2 = 0,9006$); 2 – удаление лигнина ($y = 0,21x - 0,1095$; $R^2 = 0,9207$)

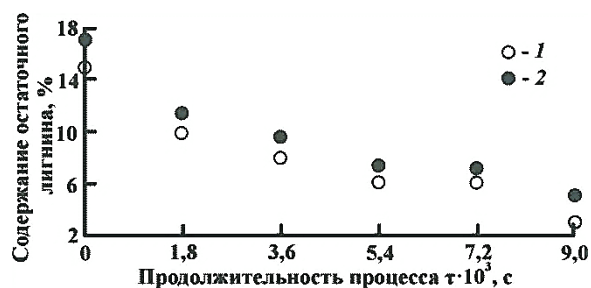


Рис. 4. Зависимость содержания остаточного лигнина в технической целлюлозе от продолжительности варки с озоном (1) и контрольной варки (2)

Концентрация H_2O_2 при варке в присутствии озона также увеличивается на 5...7 % (см. рис. 2), в то время как при контрольной варке концентрация H_2O_2 практически не меняется. Это может быть связано с тем, что в присутствии озона происходит накопление пероксида в результате взаимодействия с органическими веществами, образующимися в процессе варки [7].

Для подтверждения гипотезы образования в варочном растворе рПУК и H_2O_2 проведен нагрев варочного раствора в присутствии озона без субстрата. При этом происходит увеличение содержания H_2O на 30...50 %, что может быть связано с образованием свободных радикалов [4]. При варке субстрата с озоном образующиеся свободные радикалы активно участвуют в процессе удаления лигнина (рис. 4).

Константы скорости удаления лигнина при варке в присутствии озона и без него практически равны: соответственно $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Однако при равной скорости делигнификации и общей продолжительности процесса 180 мин количество удаленного лигнина в присутствии озона в 2 раза больше, чем при варке без него (контрольной).

Таблица 2

Показатели	Значения показателей	
	Варка с озоном	Контрольная варка
Выход целлюлозы, %	$70,0 \pm 0,2$	$70,0 \pm 0,2$
Содержание остаточного лигнина, %	$2,7 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$
α -Целлюлоза, %	$71,7 \pm 1,0$	$69,0 \pm 1,0$
Экстрактивные вещества, растворимые в органических растворителях (спирто-бензольная смесь), %	$0,77 \pm 0,2$	$0,75 \pm 0,2$
Степень полимеризации (ГОСТ 9105 – 74)	1150 ± 50	1150 ± 50
Сорбционная способность по йоду, мг/г	$15,0 \pm 0,1$	$15,0 \pm 0,1$
Содержание карбоксильных групп, %	$0,83 \pm 0,1$	$0,74 \pm 0,1$
Белизна, %	$94,0 \pm 0,2$	$94,0 \pm 0,2$

Полученную техническую целлюлозу характеризовали физико-химическими показателями, (табл. 2). Как отмечено выше, при равном выходе содержание остаточного лигнина в целлюлозе, полученной в присутствии озона, ниже в 2 раза. При этом озон не разрушает углеводную часть, что подтверждается содержанием α -целлюлозы и степенью полимеризации, приводит к увеличению количества карбоксильных групп, способствующих повышению реакционной способности целлюлозы. Очевидно, что при равной степени белизны варка с озоном обеспечивает удаление лигнина, а без него – обесцвечивание.

Таким образом, применение озонирования при окислительно-органо-растворительной делигнификации способствует интенсификации удаления лигнина уже в период подъема температуры. Это позволяет при практически равной скорости делигнификации снизить содержание остаточного лигнина в 2 раза при равном выходе технической целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боголицын К.Г.* Разработка научных основ экологически безопасных технологий комплексной химической переработки древесного сырья // Лесн. журн. 1998. № 2–3. С. 40–52. (Изв. высш. учеб. заведений).
2. *Кремляков И.В., Буйницкая М.И.* Озон и его использование в целлюлозно-бумажной промышленности: обзорн. информ. М., 1990. 28 с.
3. *Минакова А.Р.* Получение целлюлозы окислительно-органо-растворительным способом при переработке недревесного растительного сырья: дис.... канд. техн. наук. Архангельск. 2008. 151 с.
4. *Нейланд О.Я.* Органическая химия: учеб. для хим. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1990. 751 с.
5. Пат. 2425030 РФ, МПК С 07С 407/00. Способ получения раствора перокси-кислот для делигнификации и отбеливания / Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Минакова А.Р., Мертин Э.В.; УГЛТУ. № 2010104604/04; заявл. 09.02.2010; опубл. 27.07.2011.
6. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозного материала при комплексной переработке сельскохозяйственных культур / А.В. Вураско [и др.] // Химия растительного сырья. 2006. № 4. С. 5–10.
7. Физическая химия лигнина: моногр. / К.Г. Боголицын [и др.]; под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2009. 492 с.

Поступила 01.11.11

A. V. Vurasko, B.N. Driker, E.V. Mertin, A.R. Minakova

The Ural State Forest Engineering University

Use of Ozone for Oxidative and Organic Solvent Delignification of Non-Wood Plant Raw Material

The influence of ozone on the process of oxidative and organic solvent delignification of oat husk was studied; physical and chemical properties of the obtained semi-finished wood-fiber products were estimated.

Key words: ozone, pulp, oat husk, oxidative and organic solvent delignification.