

УДК: 676.1.021, 676.1.022

## Влияние активирующих воздействий на состав, строение и реакционную способность древесины осины

Б. Н. КУЗНЕЦОВ<sup>1,2</sup>, В. И. ШАРЫПОВ<sup>1</sup>, С. А. КУЗНЕЦОВА<sup>1,2</sup>, С. В. БАРЫШНИКОВ<sup>1</sup>, В. Г. ДАНИЛОВ<sup>1</sup>, О. В. ЯЦЕНКОВА<sup>1</sup>, Н. М. ИВАНЧЕНКО<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск 660036 (Россия)

E-mail: bnk@icct.ru

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

(Поступила 20.03.12; после доработки 05.05.12)

### Аннотация

Изучено влияние различных методов активации древесины осины (размол в мельницах различной конструкции, взрывной автогидролиз, каталитическое окисление пероксидом водорода) и комбинации этих методов на строение, химический состав и реакционную способность активированной древесины. Установлено, что все использованные способы предварительной механической обработки древесины осины приводят к изменению ее надмолекулярной структуры, химического состава и реакционной способности: в активированных образцах возрастает содержание легкогидролизуемых полисахаридов, снижается концентрация трудногидролизуемых полисахаридов и остаточного лигнина, увеличиваются скорости кислотного гидролиза полисахаридов в моносахара и окисления лигнина пероксидом водорода.

**Ключевые слова:** древесина осины, мехактивация, взрывной автогидролиз, каталитическое окисление, строение, состав, реакционная способность

### ВВЕДЕНИЕ

Постоянно возобновляемые ресурсы лигноцеллюлозной биомассы в виде древесины, разнообразных древесных и сельскохозяйственных отходов служат практически неисчерпаемой сырьевой базой для производства востребованных химических веществ, материалов и биотоплив [1, 2].

В России наиболее распространенным видом растительного сырья является древесина, из которой в настоящее время получают довольно ограниченный ассортимент продуктов на целлюлозно-бумажных, гидролизных и лесохимических предприятиях.

Существующие промышленные технологии делигнификации, гидролиза, экстракции, пиролиза и газификации древесного сырья не удовлетворяют современным требованиям по энергоэффективности и экологической безопасности.

Совершенствование процессов глубокой переработки лигноцеллюлозной биомассы проводится по различным направлениям [3, 4]. Производительность технологий глубокой переработки твердого органического сырья, как правило, лимитируется процессами массопереноса, негативное влияние которых может быть минимизировано путем тонкого измельчения древесины в аппаратах различной конструкции [5, 6].

Повышение эффективности процессов глубокой переработки лигноцеллюлозной биомассы может достигаться путем ее механической и химической активации. При этом возрастает реакционная способность биомассы и облегчается ее разделение на составляющие компоненты – полисахариды и лигнин. В последнем случае особый интерес представляет использование так называемых зеленых реагентов, безопасных для окружающей среды.

В качестве таких реагентов применяются водяной пар, кислород, пероксид водорода и др. В частности, кратковременная активация лигноцеллюлозной биомассы перегретым паром и последующий быстрый сброс давления (так называемый взрывной автогидролиз) облегчают разделение активированной древесины на целлюлозу и низкомолекулярный лигнин [7, 8]. Более эффективное разделение древесины на целлюлозу и низкомолекулярный лигнин достигается путем ее каталитического окисления пероксидом водорода в среде “уксусная кислота – вода” [9].

Цель настоящей работы – изучение влияния различных методов активации древесины осины на строение, химический состав и реакционную способность активированной древесины.

#### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве исходного сырья использовалась древесина осины. Образцы древесины вырезаны из средней части (по длине) пяти стволов зрелых деревьев, заготовленных в окрестностях Красноярска. Далее образцы измельчали до размера менее 10 мм, тщательно перемешивали и высушивали при 100 °С до влажности менее 1 мас. %. Испытания по стандартным методам [10] показали, что древесина имеет следующий состав (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): целлюлоза 46.3, лигнин 20.4, гемицеллюлозы 24.1, водорастворимые вещества 3.6, смолы 0.9, экстрактивные вещества 4.3, зола 0.5.

#### ***Механическая обработка древесины***

Перед механической обработкой различными способами древесина дополнительно измельчалась до размеров частиц менее 0.5 мм. Полученный образец перемешивали с дистиллированной водой в необходимых пропорциях непосредственно перед обработкой.

Ножевой размол осуществлялся в дисковой мельнице ЛДМ-74 в течение 30 мин при концентрации древесины в водной суспензии 1.8 мас. %.

Для струйного размола использовалась лабораторная установка, в которой водная суспензия, содержащая 1.8 мас. % древеси-

ны, под давлением 16 МПа подавалась в течение 15 мин через сопла диаметром 2 мм на фрезе со скоростью до 145 м/с.

Механическая активация проводилась в центробежном активаторе типа АГО-2 при ускорении 60g и продолжительности процесса 30 мин. Концентрация древесины в водной суспензии составляла 8 мас. %.

Вибрационный размол осуществлялся на вибрационном стенде типа СВУ-2 в течение 15 мин, концентрация водной суспензии составляла 8 мас. %.

После завершения механической обработки полученные продукты фильтровали. Остаток на фильтре промывали дистиллированной водой, высушивали и определяли его выход. В твердом продукте определяли содержание легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГПС), трудногидролизуемых полисахаридов (ТГПС) и лигнина Классона по стандартным методикам, описанным в работах [10, 11]. В водной фракции, полученной после фильтрования суспензии древесины после механической обработки, определяли содержание редуцирующих веществ [11].

#### ***Активация древесины методом взрывного автогидролиза***

Активация измельченной древесины осины (фракция 5–10 мм) методом взрывного автогидролиза осуществлялась на установке периодического действия, описанной в работах [12, 7], в интервале температур 180–240 °С, при давлении насыщенного пара 1.0–3.3 МПа. В реактор вместимостью 0.8 л, предварительно нагретый до заданной температуры, загружали измельченную древесину. Реактор плотно закрывали, подавали нагретый водяной пар из паронакопителя. После выдержки в течение 3–4 мин осуществлялся быстрый сброс давления с “выстрелом” автогидролизованной древесины из реактора через открытый шаровой кран в приемную емкость. Затем автогидролизованную древесину экстрагировали горячей водой при температуре 100 °С, гидромодуле 50 в течение 3 ч с целью удаления водорастворимых веществ.

### Получение микрокристаллической целлюлозы из автогидролизованной древесины

Для получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) автогидролизованную древесину подвергали окислительной делигнификации в среде “уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор” в реакторе из нержавеющей стали по методике, описанной в работе [13]. Полученную МКЦ отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивали при температуре 103 °С.

Содержание остаточного лигнина в полученной МКЦ, а также показатели влажности и зольности определяли по стандартным методикам, описанным в работе [11].

Степень полимеризации (СП) МКЦ определяли в железовиннонатриевом комплексе в соответствии с ГОСТ 25438–82 на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 по методике, изложенной в работе [11].

### Исследование строения древесины и полученных целлюлозных продуктов

Строение исходной и активированной древесины, а также полученных целлюлозных продуктов исследовалось методами РФА, ИКР и сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа ТМ-1000 (фирма Hitachi).

Рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, в диапазоне углов  $2\theta = 5\text{--}55^\circ$ . Обработку профилей дифракционных максимумов проводили с использованием программы New-Profile. Индекс кристалличности рассчитывали в соответствии с методикой, описанной в работе [14].

ИК-спектры снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра Vector 22 фирмы Bruker. Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS/YR (версия 2.2). Твердые образцы (3 мг) для анализа готовили в виде таблеток в матрице с KBr.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Влияние механической обработки древесины осины на ее свойства

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, предварительная механи-

ческая обработка древесины осины в аппаратах ножевого и струйного размола, вибрационного помола и механического активирования в водной среде сопровождается деформацией и частичным разрушением основной механической ткани древесины с одновременным диспергированием субструктурных компонентов. Наиболее существенные изменения наблюдались при механической активации в АГО-2: происходит деформация, расщепление и разрушение клеточных стенок, частичная фибрилляция пучков волокон.

По данным РФА (рис. 1), механическое активирование древесины осины приводит к уменьшению интенсивности и увеличению ширины пиков с индексом 002. Ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от размеров областей кристалличности (областей когерентного рассеяния): чем больше размер

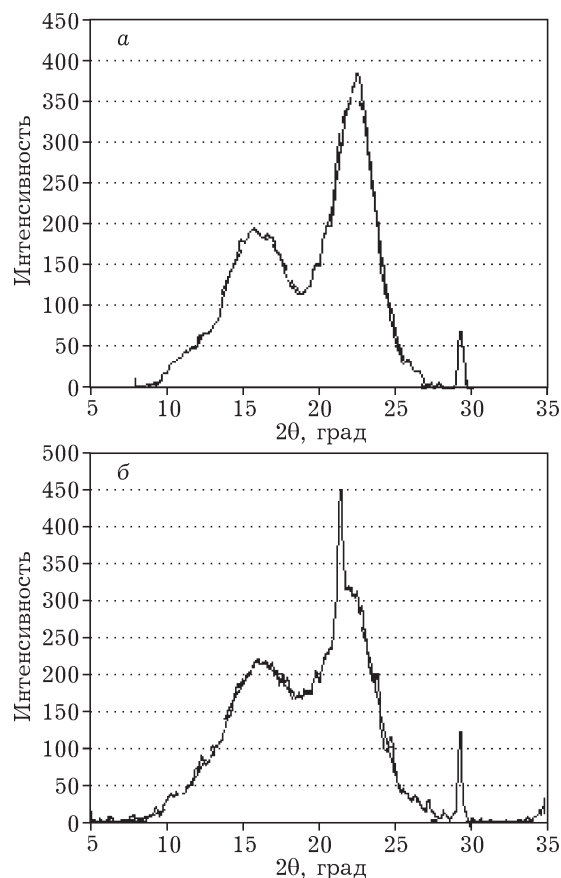


Рис. 1. Дифрактограммы исходной (а) и механообработанной в мельнице АГО-2 в течение 30 мин при гидромодуле 6 (б) древесины осины.

этих областей, тем меньше ширина пика на рентгенограмме. Количественным показателем может служить отношение интенсивности пика к его полуширине.

Рассчитанный из дифрактограмм индекс кристалличности исходной древесины осины составил 0.50, а среднестатистический размер кристаллита – 4.69 нм. Активация образцов древесины в АГО-2 при гидромодуле 12.5 сопровождается увеличением индекса кристалличности до 0.68 и размеров кристаллитов до 4.71 нм (рассчитан по Шерреру). Наблюдаемые изменения, вероятно, связаны с растворением части аморфной составляющей древесины в воде в процессе активации.

Механическая обработка древесины оказывает существенное влияние на ее химический состав. Все используемые методы механической активации приводят к увеличению содержания в образцах ЛГПС и снижению количества ТГПС и остаточного лигнина. Характер изменения химического состава механически активированной древесины осины при ее кислотном гидролизе показан на рис. 2.

Одновременно увеличивается выход водорастворимых и редуцирующих веществ. Так, содержание водорастворимых продуктов в механически активированной в АГО-2 древесине возрастает в 3.6 раза (до 12.8 мас. %), а редуцирующих веществ – в 19 раз (до 5.7 мас. %) по сравнению с исходной древесиной.

Механическая активация древесины способствует как увеличению содержания ЛГПС, так и повышению скорости их кислотного гид-

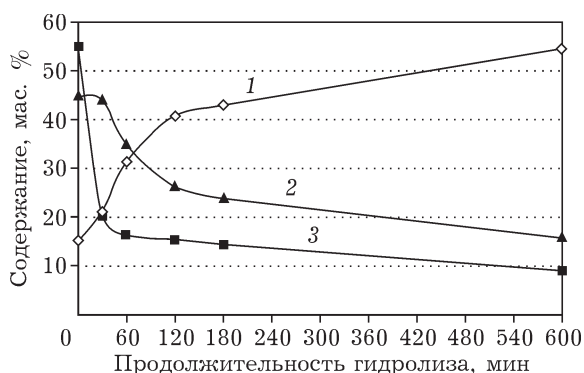


Рис. 2. Изменение химического состава древесины осины, активированной в АГО-2 при гидромодуле 12.5 в процессе гидролиза 2 % HCl при 96–100 °С: 1 – ЛГПС, 2 – остаточный лигнин, 3 – ТГПС.

ТАБЛИЦА 1

Влияние способов предварительной механической обработки на скорость образования сахаров в процессе гидролиза древесины осины 2 % HCl в течение 1 ч, г/(л · ч)

Способы обработки	Скорость образования сахаров
Исходная древесина	0.07
Струйный размол	0.11
Вибрационный размол	0.18
Ножевой размол	0.23
Активация в АГО-2	0.33

ролиза. Как следует из приведенных в табл. 1 данных, наибольший эффект наблюдается для древесины осины, механически активированной в аппарате АГО-2.

#### Влияние взрывного автогидролиза древесины на ее свойства

По данным РФА, изменения в структуре древесины происходят уже после ее обработки водяным паром при температуре 200 °С. При этом на дифрактограммах наблюдается резкое снижение интенсивности пика с максимумом при  $2\theta = 18.5^\circ$ ; уменьшается интенсивность пика при  $2\theta = 22^\circ$ .

Активирующая обработка приводит к снижению в ИК-спектрах интенсивности полосы поглощения при  $1600\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям ароматических связей C=C, и к увеличению интенсивности полосы при  $1720\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям связи C=O в карбоксильной группе. Наблюдаемые изменения связаны с разупорядочением надмолекулярной структуры древесины и частичной деполимеризацией лигнина и гемицеллюлоз [7, 8]. С увеличением температуры и продолжительности обработки древесины водяным паром возрастает интенсивность процессов деполимеризации. При температурах выше 240 °С интенсифицируются реакции термического разложения древесины с выделением летучих веществ и смолы.

Доля гемицеллюлоз в исходной древесине осины вдвое больше по сравнению с древесиной сосны и составляет 24.4 %. Однако после обработки при температуре 187 °С в течение 5 мин в автогидролизованной древесине осины остается 7 % гемицеллюлоз. Повышение температуры процесса взрывного авто-

гидролиза до 220 °С приводит к дальнейшему уменьшению содержания гемицеллюлоз в автогидролизованной древесине осины до 0.5 %. При температуре автогидролиза 240 °С гемицеллюлоз в автогидролизованной древесине осины практически нет.

В отличие от гемицеллюлоз, содержание целлюлозы в автогидролизованной древесине осины слабо изменяется при вариации температуры и продолжительности процесса обработки паром.

Лигнин в условиях взрывного автогидролиза может подвергаться частичной деструкции с образованием низкомолекулярных фрагментов, способных по аналогии с нативным лигнином растворяться в органических растворителях и водных растворах щелочей.

Установлено, что низкомолекулярный лигнин извлекается из автогидролизованной древесины осины растворами 0.1 М NaOH и 0.25 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (рис. 3).

Количество низкомолекулярного лигнина, образующегося в процессе взрывного автогидролиза древесины, определяется как температурой процесса, так и продолжительностью обработки. При фиксированной температуре автогидролиза количество низкомолекулярного лигнина возрастает с увеличением продолжительности процесса активации (см. рис. 3).

Путем удаления из автогидролизованной древесины сосны, ели и осины водорастворимых

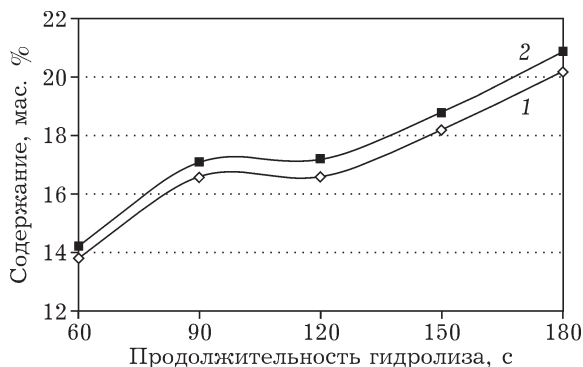


Рис. 3. Данные по экстракции низкомолекулярного лигнина (НМЛ) из автогидролизованной при 220 °С древесины осины (% от абсолютно сухой автогидролизованной древесины): 1 – экстракция р-ром 0.25 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2 – экстракция р-ром 0.1 М NaOH.

веществ и низкомолекулярного лигнина получены волокнистые продукты с выходом 57–68 %, которые содержат до 85 % целлюлозы.

Ранее [9, 13] авторами было показано, что существенная интенсификация окислительной делигнификации древесины пероксидом водорода в среде разбавленной уксусной кислоты при 120–130 °С происходит в присутствии каталитических добавок серной кислоты. В таких условиях, наряду с окислительной деструкцией лигнина и гемицеллюлоз, осуществляется и гидролиз аморфной части целлюлозы, что позволяет реализовать одностадийный метод получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из древесины.

ТАБЛИЦА 2

Влияние условий получения МКЦ из автогидролизованной древесины осины на ее выход и расход пероксида водорода

Параметры стадий автогидролиза древесины			Состав раствора, мас. %			Выход МКЦ, мас. %	Содержание остаточного лигнина в МКЦ, мас. %	Расход H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , г/г МКЦ
T, °С	P, МПа	τ, мин	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
180	1.0	2	23.6	6.4	2	32.3	1.2	2.0
190	1.2	2	23.6	6.4	2	31.7	1	2.0
210	1.9	2	21.8	8.2	2	31.9	<1	2.5
220	2.3	2	22.7	7.3	2	31.0	<1	2.3
230	2.8	2	23.6	6.4	2	30.2	<1	2.1
240	3.3	2	23.6	6.4	2	30.4	<1	2.1
210	1.9	3	20.0	10.2	2	29.2	<1	3.5
220	2.3	3	26.0	4.2	2	30.5	<1	1.4
230	2.8	3	23.6	6.4	2	29.2	<1	2.2
240	3.3	3	23.6	6.4	2	29.8	<1	2.1

В настоящей работе осуществлен подбор оптимальных режимов стадий автогидролиза древесины осины и окислительной делигнификации автогидролизованной древесины пероксидом водорода, обеспечивающих высокий выход качественной МКЦ при снижении температуры окисления и затрат пероксида водорода.

Данные по влиянию условий (температуры, продолжительности, концентрации компонентов в реакционной смеси) процессов автогидролиза и каталитической делигнификации автогидролизованной древесины осины смесью уксусной кислоты и пероксида водорода на выход МКЦ, содержание в ней остаточного лигнина и расход пероксида водорода приведены в табл. 2.

Максимальный выход МКЦ из автогидролизованной древесины осины составляет 32,3 % от массы абсолютно сухого сырья при содержании остаточного лигнина в МКЦ 1,2 мас. %. Минимальное количество остаточного лигнина (менее 1 мас. %) присутствует в образцах МКЦ, которые получены из древесины, автогидролизованной при температуре 210–240 °С в течение 2–3 мин. При этом выход МКЦ сохраняется на уровне 29,2–30,4 мас. %.

Расход пероксида водорода в процессе получения МКЦ в два раза меньше, чем при использовании известного метода ее получения [17].

С увеличением температуры автогидролиза древесины осины от 180 до 240 °С степень полимеризации полученной МКЦ уменьшается от 187 до 83. Отметим, что СП в пределах 83–187 соответствует СП промышленных об-

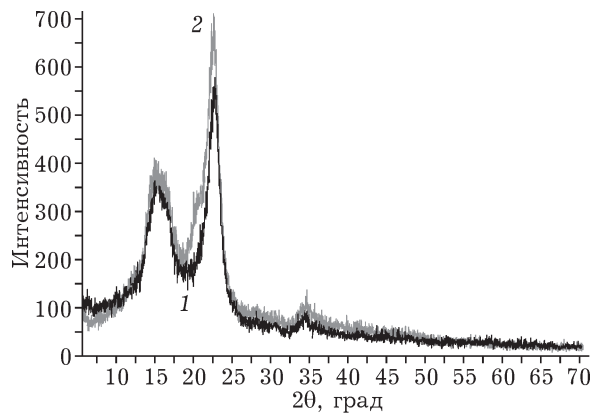


Рис. 4. Дифрактограммы промышленной МКЦ марки “Анكير-Б” (1) и МКЦ из автогидролизованной осины (2).

разцов МКЦ (СП < 250) [19]. В табл. 3 представлены данные по влиянию параметров стадий автогидролиза и делигнификации на величину СП и индекс кристалличности полученных образцов МКЦ ( $K_p$ ).

Рассчитанные значения  $K_p$  для образцов МКЦ составляют 0,60–0,65 (см. табл. 3), что сопоставимо с индексами кристалличности МКЦ из древесной сульфатной и сульфитной целлюлозы (0,65–0,67) [19].

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 4), по степени кристалличности МКЦ, полученная из автогидролизованной осины, сопоставима с промышленной МКЦ марки “Анكير-Б”, выпускаемой компанией “Эвалар”.

ТАБЛИЦА 3

Влияние условий автогидролиза и делигнификации на степень полимеризации и индекс кристалличности МКЦ

Параметры процесса				Характеристики МКЦ			
автогидролиза древесины			делигнификации автогидролизованной древесины*			СП	$K_p$
T, °C	P, МПа	τ, мин	Состав раствора, мас. %				
			CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
180	1.0	2	23.6	6.4	2	187	0.60
190	1.2	2	23.6	6.4	2	165	0.64
210	1.9	2	21.8	8.2	2	170	0.64
220	1.9	2	22.7	7.3	2	108	0.65
230	2.8	2	23.6	6.4	2	83	0.60
240	3.3	2	23.6	6.4	2	90	0.63

Примечание. τ – продолжительность, СП – степень полимеризации, ГМ – гидромодуль,  $K_p$  – индекс кристалличности.

\*T = 110 °С, ГМ – 10, τ = 3 ч.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Изучено влияние различных методов активации древесины осины: размол в мельницах различной конструкции, взрывной автогидролиз, каталитическое окисление пероксидом водорода, – и комбинации этих методов на строение, химический состав и реакционную способность активированной древесины.

Установлено, что все использованные способы предварительной механической обработки древесины осины приводят к изменению надмолекулярной структуры лигноцеллюлозной матрицы. По данным РФА и электронной микроскопии, наиболее существенны изменения в случае механической активации древесины в аппарате АГО-2. Наблюдается интенсивная фибрилляция крупных пучков древесного волокна, разрушение и деформация стенок крупных сосудов. При этом происходят изменения химического состава и реакционной способности активированной древесины, проявляющиеся в увеличении содержания легкогидролизуемых полисахаридов в активированных образцах, снижении концентрации ТГПС и остаточного лигнина, повышении скорости кислотного гидролиза полисахаридов в моносахара и окисления лигнина пероксидом водорода.

Предложен экологически безопасный метод получения МКЦ, совмещающий стадии активации древесины осины взрывным автогидролизом и каталитического окисления автогидролизованной древесины пероксидом водорода. Осуществлен подбор оптимальных режимов стадий автогидролиза древесины осины и окислительной делигнификации автогидролизованной древесины пероксидом

водорода, обеспечивающих высокий выход МКЦ, которая практически не содержит остаточного лигнина. Преимущество нового метода получения МКЦ по сравнению с известным состоит в снижении температуры окислительной делигнификации и затрат пероксида водорода.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Klass D. L. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals. San Diego: Acad. Press, 1998.
- 2 Biorefineries – Industrial Processes and Products / V. Kamm, P. R. Gruber and M. Kamm (Eds.). Weinheim: VCH Verlag, 2006.
- 3 Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А., Тарабанько В. Е. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 3. С. 4.
- 4 Кузнецов Б. Н. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 1. С. 77.
- 5 Легоцкий С. С., Гончаров В. Н. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М.: Бум. пром-сть, 1990. 224 с.
- 6 Gosh P., Singh A. // Adv. Appl. Microbiol. 1993. Vol. 39. P. 295.
- 7 Кузнецова С. А., Александрова Н. Б., Кузнецов Б. Н. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 5. С. 531.
- 8 Ramos L. P. // Quim. Nova. 2003. Vol. 26, No. 6. P. 863–871.
- 9 Кузнецов Б. Н., Тарабанько В. Е., Кузнецова С. А. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 4. С. 541.
- 10 Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьева Ю. П. Количественный химический анализ растительного сырья. М.: Лесн. пром-сть, 1968. 60 с.
- 11 Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- 12 Kuznetsov B. N., Efremov A. A., Levdansky V. A., Kuznetsova S. A., Polezhaeva N. I., Shilkinina T. A., Krotova I. V. // Biore. Technol. 1996. Vol. 58. P. 181.
- 13 Kuznetsov B. N., Kuznetsova S. A., Danilov V. G., Yatsenkova O. V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. Vol. 94. P. 311.
- 14 Иелович М. Я., Веверис Г. П. // Химия древесины. 1983. № 2. С. 10–14.
- 15 Секушин Н. А., Кочева Л. С., Демин В. А. // Химия раст. сырья. 1999. № 1. С. 59–64.
- 16 Иоелович М. Я., Веверис Г. П. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 72–80.
- 17 Голязимова О. В., Политов А. А., Ломовский О. И. // Химия раст. сырья. 2009. № 2. С. 53–57.