

УДК 54:662.71

Делигнификация древесины надуксусной кислотой под воздействием микроволнового излучения

Е.Ю. Кушнир¹, С.А. Аутлов¹, Н.Г. Базарнова¹

¹ Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

Microwave-Assisted Delignification of Wood with Peracetic Acid

E.Yu. Kushnir¹, S.A. Autlov¹, N.G. Bazarnova¹

¹ Altai State University (Barnaul, Russia)

Исследован процесс делигнификации древесины сосны (*Pinus sylvestris* L.) и осины (*Populus tremula* L.) 15%-ной надуксусной кислотой под воздействием микроволнового излучения с частотой 2450 МГц. Продукты делигнификации охарактеризованы методами вискозиметрии, рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Показано, что интенсифицирующее влияние микроволнового излучения позволяет сократить продолжительность процесса делигнификации древесины, уменьшая глубину окислительно-гидролитической деструкции целлюлозы. В условиях микроволнового облучения оптимальная продолжительность процесса получения целлюлозы была в 2–3 раза меньше по сравнению с применением конвекционного нагрева при 100 °С. При обработке древесины надуксусной кислотой в течение 30 мин получены образцы целлюлозы с выходом 56–58%, степенью полимеризации 680–700, индексом кристалличности 0,64 и поперечными размерами кристаллитов 2,4–2,5 нм. ИК-спектры образцов полученной целлюлозы характеризуются отсутствием характеристических полос поглощения фенилпропановых структур лигнина. Поглощение в области 1730–1740 см⁻¹ указывает на окисление гидроксильных групп целлюлозы в процессе делигнификации древесины надуксусной кислотой под воздействием микроволнового излучения. Характеристики полученных продуктов соответствуют целлюлозе высокого выхода с низким содержанием остаточного лигнина.

Ключевые слова: древесина сосны, древесина осины, делигнификация, надуксусная кислота, микроволновое излучение, целлюлоза высокого выхода.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.2-29

Введение. Широко применяемые технологии промышленного получения целлюлозы обеспечивают низкое содержание остаточного лигнина путем увеличения продолжительности варочного процесса и его проведения в жестких условиях. Введение дополни-

The process of pine (*Pinus sylvestris* L.) and aspen (*Populus tremula* L.) delignification with 15% peracetic acid under microwave irradiation at the frequency of 2450 MHz has been studied. Delignification products have been characterized by viscometry, X-ray diffraction and IR spectroscopy methods. It is shown that intensifying effect of microwave radiation allows to reduce wood delignification duration, reducing the depth of oxidation-hydrolytic degradation of cellulose. Optimum duration of pulping was 2–3 times shorter under microwave irradiation as compared to the use of convection heating at 100 °C. On 30 min treatment of wood with peracetic acid pulp samples with 56–58% yield were obtained; polymerization degree was 680–700, crystallinity index was 0,64 and crystallite transverse size equaled 2,4–2,5 nm. IR spectra of the resulting pulp samples are characterized by the absence of characteristic absorption bands of phenylpropane lignin structures. Absorption in the region of 1730–1740 cm⁻¹ testifies oxidation of hydroxyl groups of cellulose during delignification with peracetic acid under microwave irradiation. Characteristics of the products obtained meet the high yield of pulp with low content of residual lignin.

Key words: pine wood, aspen wood, delignification, peracetic acid, microwave irradiation, high-yield pulp.

тельных стадий очистки и большая продолжительность технологических процессов приводят к увеличению глубины деструкции целлюлозы, уменьшая ее выход и среднюю степень полимеризации. К числу других недостатков многих технологий получения

целлюлозы относятся экологические проблемы, связанные с утилизацией продуктов химических превращений лигнина и образованием вредных соединений серы и хлора [1, с. 567–568]. Поэтому разработка новых и совершенствование старых способов получения целлюлозы должны предусматривать интенсификацию процесса делигнификации, снижение энергетических затрат и защиту окружающей среды [2, с. 3]. При этом большое значение имеет сокращение расхода отбеливающих систем на основе соединений хлора, связанное с переходом к эффективным и экологически безопасным способам делигнификации, и сокращение продолжительности воздействия деструктурирующих реагентов на волокна целлюлозы.

Одним из перспективных решений данной проблемы является разработка способов получения целлюлозы путем окислительной делигнификации с использованием пероксикислот, из которых наибольшее применение находит надуксусная кислота (НУК). НУК признана высокоселективным делигнифицирующим реагентом, более эффективным, чем такие окислители лигнина, как молекулярный кислород в щелочной среде, пероксид водорода и озон. Применение НУК позволяет достичь более высокой степени делигнификации, чем при использовании кислорода и пероксида водорода, и вместе с этим уменьшить глубину деструкции полисахаридов по сравнению с использованием озона [3, с. 44].

Цель настоящей работы — получение целлюлозы окислительной делигнификацией древесины водными растворами НУК с применением микроволнового нагрева в качестве способа интенсификации деструкции лигнина и легкогидролизуемых полисахаридов.

Экспериментальная часть. В работе использовали измельченную древесину сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) и осины обыкновенной (*Populus tremula* L.) в виде опилок с размерами частиц 0,315–0,630 мм. Влажность древесных опилок составляла $5,0 \pm 0,5\%$. Содержание структурных компонентов в измельченной древесине определяли по стандартным методикам [4, с. 31–33, 51–56]. НУК получали ацелированием пероксида водорода уксусной кислотой в присутствии каталитических количеств серной кислоты [5, с. 65]. Древесные опилки обрабатывали в колбе с обратным холодильником 15%-ной НУК (жидкостный модуль 50) под воздействием микроволнового излучения (МВИ) с частотой 2450 МГц. Продолжительность делигнификации варьировали от 2,5 до 30 мин. Полученный остаток отделяли филь-

трованием, промывали горячей (70–80 °С) дистиллированной водой, высушивали сначала на воздухе, а затем при температуре 103 °С в течение 5 ч. Для оценки характера влияния МВИ на процесс делигнификации древесины 15%-ной НУК аналогичный эксперимент проводили с использованием конвекционного нагрева реакционных смесей (водяная баня, 100 °С).

Среднюю степень полимеризации ($СП_{ср}$) продуктов делигнификации древесины определяли вискозиметрическим методом в кадоксене (ГОСТ 25438-82). ИК-спектры полученных продуктов регистрировали на фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801. Рентгенограммы целлюлозы регистрировали на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (Национальный исследовательский Томский политехнический университет). Степень кристалличности целлюлозы (СК) рассчитывали по интегральной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей как отношение суммы площадей дифракционных максимумов к общей площади под кривой рассеяния за вычетом рассеяния фона [6, с. 243]. Поперечные размеры кристаллитов целлюлозы в направлении нормали к системе плоскостей (020) рассчитывали по формуле Дебая — Шеррера

$$B_{020} = \frac{k \times \lambda}{h \times \cos \theta_{020}},$$

где $k = 0,9$ — безразмерный форм-фактор; λ — длина волны $Cu_{K\alpha}$ -излучения (0,15418 нм); h — полуширина рефлекса 020, рад; θ_{020} — угол дифракции от системы плоскостей (020).

Обсуждение результатов. Результаты химического анализа (табл. 1) свидетельствуют о достаточно высоком содержании целлюлозы в исходной древесине. При этом древесина сосны и осины характеризуется практически одинаковым (в пределах ошибки) содержанием целлюлозы, но отличается по содержанию лигнина и гемицеллюлоз. Это обстоятельство, наряду с особенностями химического строения нецеллюлозных компонентов и их распределения в стенках древесных клеток, обуславливает специфические особенности процесса делигнификации хвойной и лиственной древесины, оказывая влияние на выход целлюлозы, а также на состав и выход побочных продуктов [7, с. 5; 8, с. 37]. Большее содержание гемицеллюлоз и меньшее лигнина (особенно его менее реакционно-способных фракций) в лиственной древесине способствует получению целлюлозы с более высоким выходом, чем из хвойной древесины при одинаковой степени делигнификации [8, с. 39–40].

Таблица 1

Компонентный состав исходной древесины, % от абсолютно сухой древесины

| Порода древесины | Целлюлоза | Лигнин | Гемицеллюлозы |
|------------------|------------|------------|---------------|
| Сосна | 50 ± 1 | 28 ± 1 | 16 ± 1 |
| Осина | 48 ± 1 | 22 ± 1 | 26 ± 1 |

В настоящей работе для делигнификации древесины использовали 15%-ные растворы НУК, приготовленные разбавлением равновесной смеси НУК и пероксида водорода. Содержание пероксида водорода в приготовленных растворах составляло 10–13%. Концентрации уксусной и серной кислот составляли около 4 и 0,06 моль/дм³ соответственно, что давало значение рН раствора НУК меньше 2.

Делигнифицирующую активность растворов НУК в условиях микроволнового нагрева оценивали по окислительной деструкции лигнина в про-

цессе выделения целлюлозы из древесины сосны. Изменения лигнина характеризовали качественно с помощью ИК-спектроскопии и пробы на лигнин с флороглюцином. В ИК-спектрах продуктов делигнификации древесины сосны (рис. 1) полосы остаточного лигнина проявляются в области 1400–1800 см⁻¹. К ним относятся: 1) ν_{C-C} ароматического кольца и $\nu_{C=O}$ (1593–1605 см⁻¹); 2) скелетные ν_{C-C} бензольного кольца (1495–1515 см⁻¹); 3) $\delta_{as C-H}$ в CH₃- и CH₂-группах (1460–1470 см⁻¹); 4) $\nu_{C=O}$ в продуктах окисления (1730–1740 см⁻¹) [9, с. 24].

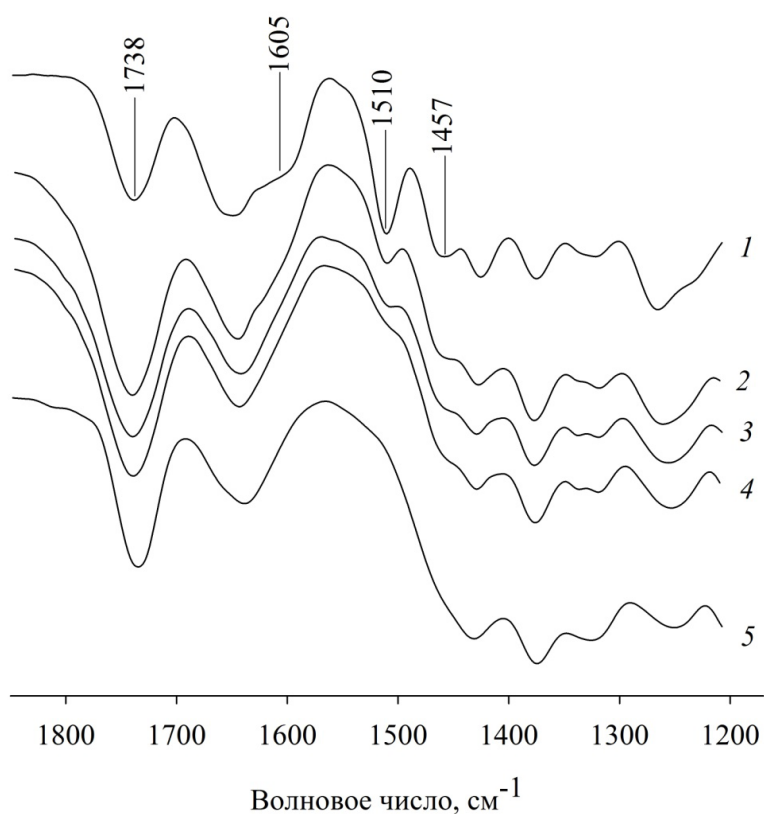


Рис. 1. ИК-спектры древесины сосны (1) и продуктов ее делигнификации под воздействием МВИ (2–5). Продолжительность обработки 15%-ной НУК: 2 — 2,5 мин; 3 — 5 мин; 4 — 7,5 мин; 5 — 30 мин

Характер изменений ИК-спектров продуктов делигнификации древесины сосны в области 1400–1800 см⁻¹ свидетельствует о достаточно высокой скорости деструкции лигнина в условиях микроволнового нагрева. Увеличение продолжительности делигнификации древесины до 7,5 мин приводит к практически полному ослаблению интенсивности полос поглощения ароматических связей С–С и алифатических связей С–Н в лигнине. По сравнению со спектром исходной древесины ИК-спектры продуктов делигнификации при продолжительности обработки раствором НУК до 7,5 мин характеризуются более высокой интенсивностью поглощения при 1738 см⁻¹, что указывает на накопление продуктов окисления лигнина. При увеличении продолжительности обра-

ботки древесины раствором НУК до 30 мин интенсивность этой полосы практически не уменьшается, однако в ИК-спектре образующегося продукта делигнификации характеристические полосы фенилпропановых структур лигнина отсутствуют. Очевидно, при данной продолжительности обработки древесины раствором НУК наличие этой полосы в спектре продукта делигнификации обусловлено присутствием гемицеллюлоз и участием гидроксильных групп полисахаридов в окислительных процессах.

В течение первых 5 мин делигнификации древесины сосны раствором НУК под воздействием МВИ происходит значительное уменьшение выхода продукта. При продолжительности обработки раствором НУК 2,5 и 5 мин выход полученных продуктов со-

ставляет 85 и 80% соответственно. С учетом компонентного состава исходной древесины (см. табл. 1) это свидетельствует о неполном удалении лигнина при обработке раствором НУК в течение 5 мин в условиях воздействия МВИ. Однако отрицательный результат пробы с флороглюцином для данных продуктов указывает на значительное окисление лигнина уже в результате обработки древесины раствором НУК в течение 2,5 мин. При продолжительности обработки раствором НУК 7,5 мин продукт делигнификации по значению выхода (70%) соответствует холоцеллюлозе.

С целью определения оптимальной продолжительности процесса получения целлюлозы древесины осины обрабатывали 15%-ной НУК под воздействием МВИ в течение различного времени. При

увеличении продолжительности обработки раствором НУК выход продуктов делигнификации (табл. 2) количественно приближается к содержанию целлюлозы в древесине (см. табл. 1), однако не достигает его. Высокие значения выхода продуктов делигнификации обусловлены наличием остаточных гемицеллюлоз, плохо поддающихся деструкции в условиях эксперимента. Установившееся после первых 10 мин обработки значение $СП_{cp}$ в пределах ошибки метода определения остается неизменным при увеличении продолжительности процесса до 30 мин. Наряду с динамикой уменьшения выхода продуктов делигнификации, это свидетельствует о преобладании деструкции гемицеллюлоз и относительно большей устойчивости целлюлозы при продолжительности процесса от 10 до 30 мин.

Таблица 2

Характеристики продуктов делигнификации древесины осины в зависимости от продолжительности обработки 15%-ной НУК под воздействием МВИ

| Продолжительность обработки, мин | Выход, % | $СП_{cp}$ |
|----------------------------------|------------|--------------|
| 5 | 72 ± 1 | — |
| 10 | 64 ± 1 | 680 ± 20 |
| 15 | 61 ± 1 | 680 ± 20 |
| 20 | 58 ± 1 | 660 ± 20 |
| 25 | 57 ± 1 | 680 ± 20 |
| 30 | 56 ± 1 | 700 ± 20 |

Проведенное ранее сравнение динамики уменьшения выхода продуктов делигнификации древесины осины 15%-ной НУК при использовании конвекционного нагрева (100 °С) и под воздействием МВИ [10] позволило нам сделать вывод об интенсификации процессов деструкции компонентов древесины в условиях микроволнового нагрева. Несмотря на более жесткие условия делигнификации при воздействии МВИ, сильное ускорение деструкции лигнина и легкогидролизуемых полисахаридов, наблюдаемое в условиях проведенного эксперимента, позволило сократить продолжительность выделения целлюлозы, уменьшив глубину ее деструкции.

Оптимальная продолжительность получения целлюлозы под воздействием МВИ для двух видов древесины составила 20–30 мин. Образцы, полу-

ченные под воздействием МВИ при продолжительности обработки 30 мин, имеют такой же выход, что и целлюлоза, выделяемая 15%-ным раствором НУК в течение 1 ч с использованием конвекционного нагрева при 100 °С (табл. 3). Однако за счет уменьшения продолжительности воздействия раствора НУК на целлюлозное волокно образцы, полученные с применением микроволнового нагрева, имеют более высокие значения $СП_{cp}$. Образцы полученной целлюлозы характеризуются высокими значениями СК, что свидетельствует о сохранении упорядочения в кристаллических областях в условиях делигнификации под воздействием МВИ. При этом поперечные размеры кристаллитов соответствуют литературным данным для полиморфа целлюлозы I [11, с. 79].

Таблица 3

Характеристики целлюлозы, полученной под воздействием МВИ (продолжительность обработки 15%-ной НУК — 30 мин)

| Порода древесины | Выход, % | $СП_{cp}$ | СК | B_{020} , нм |
|------------------|---|---|------|----------------|
| Сосна | 58 ± 1 (57 ± 1) ¹ | 680 ± 20 (400 ± 20) ¹ | 0,64 | 2,5 |
| Осина | 56 ± 1 (56 ± 1) ¹ | 700 ± 20 (500 ± 20) ¹ | 0,64 | 2,4 |

Примечание: ¹ — характеристики целлюлозы, полученной с применением конвекционного нагрева (100 °С, продолжительность обработки 15%-ной НУК — 1 ч).

В ИК-спектрах продуктов делигнификации (рис. 2) присутствуют все полосы, характерные для целлюлозы. Значения полос поглощения не отличаются от значений в ИК-спектре древесной целлюлозы I, описанном в литературе [9, с. 19–25]. Однако спектры целлюлозы, полученной под воздействием МВИ, характеризуются менее симметричной формой полосы в области $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{O-H}}$), а также несколько меньшей интенсивностью полосы 1322 см^{-1} ($\delta_{\text{O-H}}$) по сравнению с полосой 1373 см^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$). С учетом достаточно высокой интенсивности полосы 1434 см^{-1} ($\delta\text{ CH}_2$) данные особенности ИК-спектров не могут свидетельствовать о заметном переходе целлюлозы из природной модификации в модификацию гидратцеллюлозы при делигни-

фикации древесины 15%-ной НУК под воздействием МВИ. Кроме того, форма полосы валентных колебаний гидроксильных групп может быть обусловлена достаточно высоким содержанием гемицеллюлоз в продуктах делигнификации. Помимо значений выхода (см. табл. 2), о наличии остаточных гемицеллюлоз в полученных продуктах свидетельствует поглощение в области $1730\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$), которое также указывает и на окисление гидроксильных групп целлюлозы в процессе обработки древесины растворами НУК под воздействием МВИ. При этом в ИК-спектрах образцов полученной целлюлозы отсутствуют характеристические полосы поглощения фенилпропановых структур лигнина ($1605\text{--}1593$, $1515\text{--}1495$ и $1470\text{--}1460\text{ см}^{-1}$).

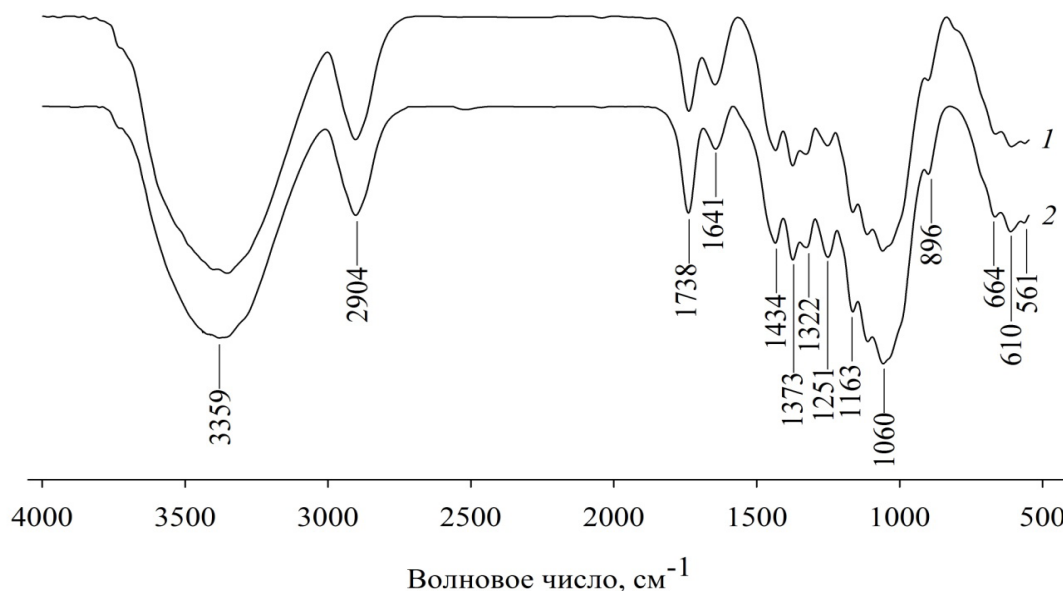


Рис. 2. ИК-спектры целлюлозы, полученной под воздействием МВИ (продолжительность обработки 15%-ной НУК — 30 мин): 1 — целлюлоза из древесины сосны; 2 — целлюлоза из древесины осины

Таким образом, по своим характеристикам продукты делигнификации, полученные при обработке древесины сосны и осины 15%-ной НУК под воздействием МВИ в течение 20–30 мин, соответствуют целлюлозе высокого выхода с низким содержанием остаточного лигнина.

Выводы

1. Определены оптимальные условия делигнификации древесины сосны и осины НУК под воздействи-

ем МВИ, соответствующие получению целлюлозы высокого выхода с низким содержанием остаточного лигнина.

2. Показано, что применение МВИ позволяет интенсифицировать делигнификацию древесины растворами НУК и сократить продолжительность процесса получения целлюлозы в 2–3 раза, уменьшая ее деструкцию.

Библиографический список

1. Технология целлюлозы: в 3 т. Т 3 : Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы / Н.Н. Непенин, Ю.Н. Непенин. — М., 1994.

2. Туманова Т.А. Физико-химические основы отбелки целлюлозы. — М., 1984.

3. Jääskeläinen A.S., Tapanila T., Poppius-Levlin K. Carbohydrate Reactions in Peroxyacetic Acid Bleaching // Journal of Wood Chemistry and Technology. — 2000. — Vol. 20, no. 1.
4. Количественный химический анализ растительного сырья. — М., 1976.
5. Кушнир Е.Ю., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г. Приготовление надуксусной кислоты для делигнификации растительного сырья // «Мәңгілік ел» — Қазақстан білімі мен ғылымын жаңғыртудың уәждемесі» атты «Аманжолов оқулары-2014»: Халық ғыл.-тәжір. конф. материалдарының жинағы. 2-бөлім. — Өскемен, 2014.
6. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. — СПб., 1999.
7. Диагностические признаки древесины и целлюлозных волокон, применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности СССР. — Петрозаводск, 1976.
8. Суревич В. Древесина как сырье для производства целлюлозы // Химия древесины. — 1983. — № 6.
9. Методы исследования древесины и ее производных / под ред. Н.Г. Базарновой. — Барнаул, 2013.
10. Кушнир Е.Ю., Аутлов С.А. Влияние микроволнового излучения на процесс делигнификации древесины осины надуксусной кислотой // Труды молодых ученых Алтайского государственного университета : материалы XXXVI научной конференции. — Вып. 6. — Барнаул, 2009.
11. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) : пер. с англ. — М., 1988.