

Ц Б К

Pulp

еллюлоза

Paper

умага

Board

артон

04 [2014]

- Итоги и планы...
- От корреспондентов "ЦБК":
Архангельск; Сясьстрой; Селенгинск;
SFT group; "Кондопога".
- Обзор Рынка: бумажные мешки; товарная
целлюлоза; тарный картон.
- За I квартал '2014: статистика.
- Наука и технология: СПб ГТУ РП;
Пермский НИПУ; "Технобум-2".
- Экология: Архангельский ЦБК.
- Автоматизация — Каменская БКФ.
- Новости от зарубежных поставщиков:
BASF; Feltre Marone; Andritz; NSK; Metso.
- В 10-й раз: семинар в Архангельске.
- Приглашает РосУпак '2014...
- Сто лет назад.

Исследование процесса экстракции арабиногалактана из щепы древесины лиственницы¹

Э. Л. Аким, Ю. Г. Мандре,
А. Д. Сергеев, А. В. Брисюк,
А. А. Таразанов, Н. В. Виноградов,
М. В. Коваленко, Л. Г. Махотина,
Ю. Н. Заяц, Н. Я. Рассказова

Проект «Лиственница», информация о котором достаточно широко распространилась в Российской и в мировой научно-технической литературе [1-4], имеет традиционную информационную поддержку журнала «Целлюлоза. Бумага. Картон».

В предыдущих статьях, описывающих результаты исследований, проведенных в рамках выполнения проекта «Лиственница», были представлены некоторые результаты теоретических и фундаментальных исследований [5-10], рассматривающих проблемы биорефайнинга лиственницы. Впервые установлен факт существования арабиногалактана в древесине не в изолированном виде, а в виде находящихся в жидком состоянии

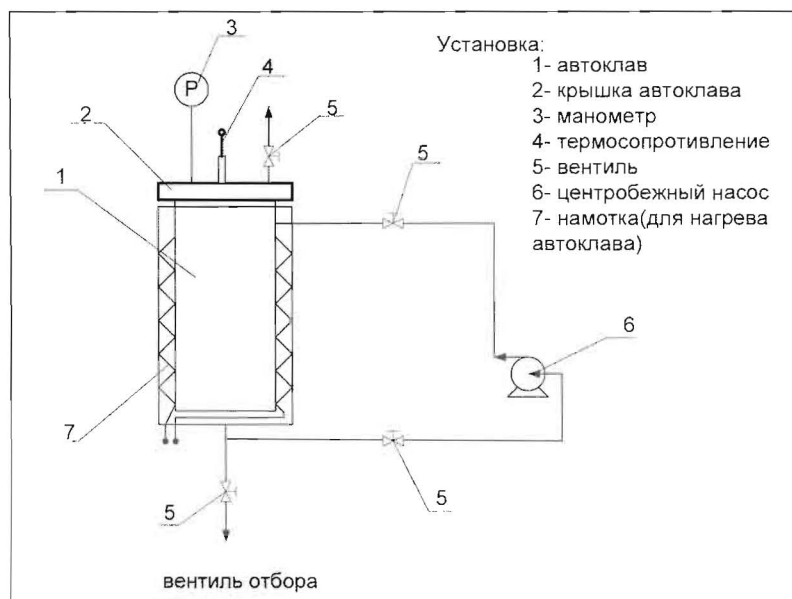


Рис. 1. Схема автоклава для проведения водной экстракции.

аква-комплексов арабиногалактана – комплексов «арабиногалактан-вода». Эта особенность структуры лиственницы позволяет извлекать (экстрагировать) арабиногалактан

из древесной щепы лиственницы перед собственно варкой.

Параллельно проводились технологические исследования, которые позволили создать промышленную техно-

¹Проект "Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины лиственницы (с выводом на мировые рынки нового вида товарной целлюлозы)" вышел победителем открытого публичного конкурса по отбору организаций на право получения субсидий на реализацию комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства в целях государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций реального сектора экономики (Постановление Правительства РФ № 218). Инициатором проекта выступило ОАО "Группа "Илим". Партнером по комплексному проекту создания высокотехнологичного производства является "Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров". Проект "Лиственница" осуществляется при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Минобрнауки России).

логию и осуществить патентную защиту инновационных технических решений, разработанных при выполнении данного проекта (всего свыше 15-ти патентов РФ).

Одно из таких решений – способ получения сульфатной целлюлозы из древесины лиственницы, включающий водную экстракцию щепы и последующую варку. Интересно отметить, что в настоящее время водные обработки древесины при повышенной температуре (гидротермические обработки) рассматриваются как самостоятельное направление биорефайнинга, применимое для всех пород древесины [13].

Как известно, в древесине лиственницы гемицеллюлозы представлены в основном водорастворимым полисахаридом арабиногалактаном (АГ). Причем его содержание, в зависимости от части ствола, может колебаться от 5 до 30 %. При проведении сульфатной варки древесины лиственницы (или ее смесей с другими породами) важнейшей новой стадией является извлечение арабиногалактана из древесины лиственницы перед варкой. Это необходимо для того, чтобы выровнять состав щепы разных пород и, за счёт этого, добиться сходных условий варки и степени химической обработки щепы.

Предлагаемая статья посвящена исследованию процесса водной экстракции арабиногалактана из щепы древесины лиственницы как первой стадии технологического процесса.

Было проведено несколько серий опытов при разной начальной температуре воды – она составляла 50°C и 95°C и при собственно экстракции – 120°C. После закрытия крышки автоклава включали нагрев и поднимали температуру до 120°C, при которой и проводили экстракцию. Отбор проб проводился на протяжении всей экстракции, через равные интервалы времени.

В лабораторных условиях контроль процесса экстракции, как правило, осуществляется путем измерения концентрации веществ, переходящих в раствор. Этот прямой метод, однако, дает

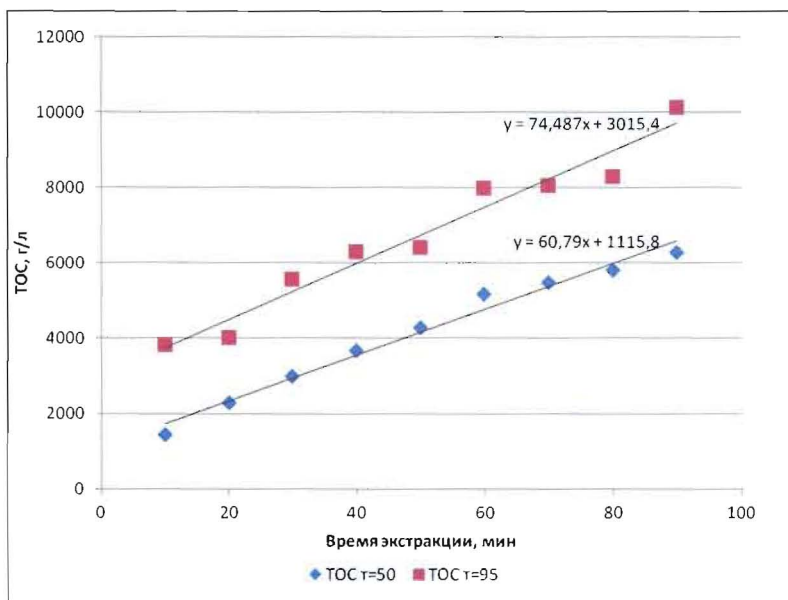


Рис. 2. Зависимость массовой концентрации общего углерода (ТОС) от продолжительности экстракции при начальной температуре 50 и 95 °C.

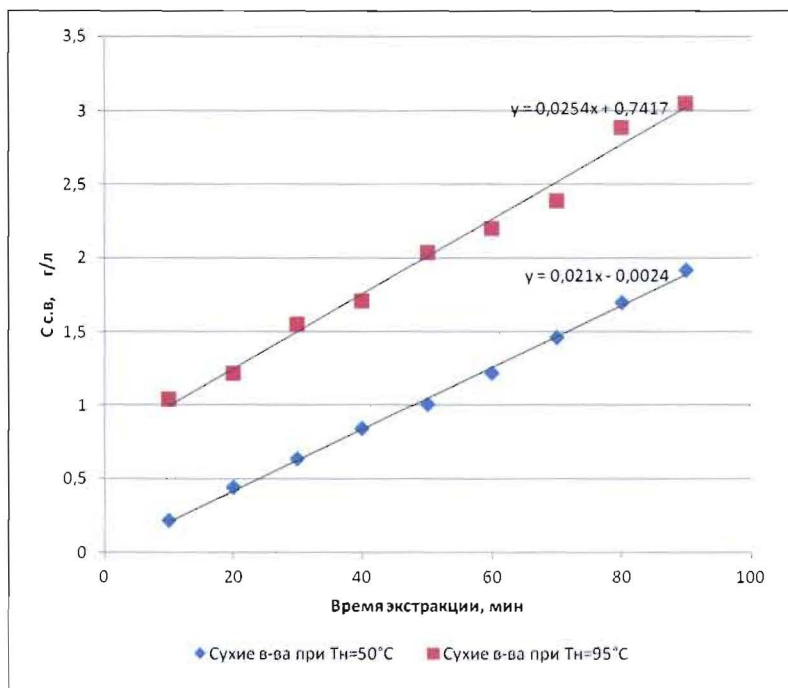


Рис. 3. Зависимость концентрации сухих веществ от продолжительности экстракции при начальной температуре 50 и 95°C.

информацию только об общем количестве перешедших в раствор веществ. Кроме того, он недостаточно пригоден при промышленном осуществлении процесса экстракции.

Косвенные методы контроля процесса экстракции арабиногалактана из щепы древесины лиственницы (или ее смеси с другими породами) базируются на измерении физико-химических свойств экстракта. Они к тому же позволяют получить дополнительную информацию о механизме происходящих процессов. Соответственно, в данной работе были выбраны параметры, по которым можно контролировать процесс экстракции, при котором из щепы древесины в раствор переходит не только большое количество экстрактивных веществ лиственницы, но и ряд кислых продуктов экстракции, а также легко омыляемых компонентов древесины всех пород.

На рис. 2 и 3 показана зависимость увеличения содержания в экстракте общего органического углерода и содержания сухих веществ в зависимости от времени при различной начальной температуре экстракции. Из графика видно, что даже при полуторачасовой экстракции кривые не вышли на асимптоту. Это означает, что в промышленном производстве даже при осуществлении противоточной экстракции при экономически оправданных габаритах установки и расходе воды на процесс полное извлечение водорастворимых органических веществ (в нашем случае в основном АГ) трудно достижимо.

На рис. 4 показано изменение pH экстракта в зависимости от продолжительности экстракции при различной начальной температуре. Результаты, представленные на рис. 2 и 3, были подтверждены и при проведении экстракции в промышленных условиях.

Понижение pH с течением времени (рис. 4) обуславливается тем, что в раствор переходят кислоты, которые имеются в древесине и/или образуются в процессе экстракции (в большинстве

t, мин	T° C	ТОС г/л	УЭП мСм*см ⁻¹ в-в	С с.в г/л	КП мг-экв/л	D	pH
0	95	н/о	98	н/о	н/о	н/о	н/о
10	102,7	3844	151	1,04	-47,0	0,162	4,59
20	114,6	4015	217	1,22	-51,5	0,184	4,13
30	120,4	5584	286	1,55	-52,3	0,223	4,08
40	119,7	6294	362	1,71	-59,0	0,229	4,06
50	119,9	6419	408	2,04	-62,0	0,295	4,04
60	119,9	8003	439	2,2	-69,5	0,303	4,02
70	119,6	8065	498	2,39	-73,0	0,347	4,01
80	120,2	8294	520	2,89	-78,6	0,414	3,98
90	120,0	10140	552	3,05	-75,8	0,460	3,95

В таблице приняты следующие сокращения:

ТОС – Массовая концентрация общего органического углерода, г/л;

УЭП – электропроводность См*см⁻¹;

С с.в – содержание сухих веществ, г/л;

КП – катионная потребность, мг-экв/л;

D – оптическая плотность.

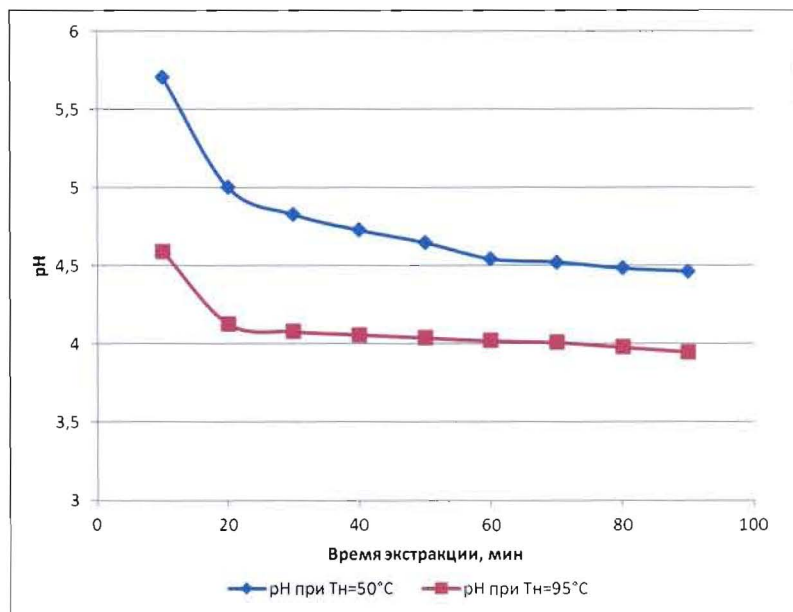


Рис. 4. Зависимость pH от продолжительности экстракции при начальной температуре 50 °C и 95 °C.

своем эти кислоты представлены, как правило, муравьиной и уксусной кислотой). При этом, по-видимому, имеет место процесс автокатализа и образуется ацетатная буферная система.

В лабораторных условиях измерялись также электропроводность, оптическая плотность и катионная потребность экстракта.

Данные представлены в таблице.

Как уже говорилось, для вовлечения запасов лиственницы в производство целлюлозы без ухудшения «технологичности» процесса и значительного ухудшения качества готовой продукции, необходимо введение в технологический процесс стадии удаления АГ из щепы перед варкой. Для производства товарного АГ одна из основных задач – получение возможно более высокой концентрации экстракта. В противном случае выпаривание или другой метод сгущения становятся слишком энергоёмкими. Однако задача увеличения концентрации экстракта АГ вступает в противоречие с задачей как можно более полного извлечения его из щепы перед варкой. Разрешить эту проблему можно, введя вторую стадию экстракции АГ из щепы черным щелоком. При этом, исходя из данных рис. 3, будет также проходить нейтрализация кислых продуктов, присутствующих в щепе, остаточной щелочью черного щелока. Таким образом, введение второй ступени экстракции, кроме увеличения степени извлечения АГ, приведет также к снижению расхода белого щелока на варку.

В настоящее время, несмотря на высокий интерес к АГ для применения в качестве пищевых и/или кормовых добавок (к кормам в птицеводстве и животноводстве), многотоннажный рынок АГ еще не сформирован. В связи с этим можно пока ограничиться экстракцией АГ черным щелоком и при этом использовать существующую систему регенерации, не увеличивая гидравлическую нагрузку на выпарную станцию, создавая дополнительные экологические проблемы.

Как указывалось выше, в рамках выполнения проекта «Лиственница» были разработаны различные варианты технологии. Одно из новых решений – способ получения сульфатной целлюлозы из древесины лиственницы, включающий водную экстракцию щепы и последующую варку, отличающийся тем, что экстракцию щепы проводят в две ступени, причем в ка-

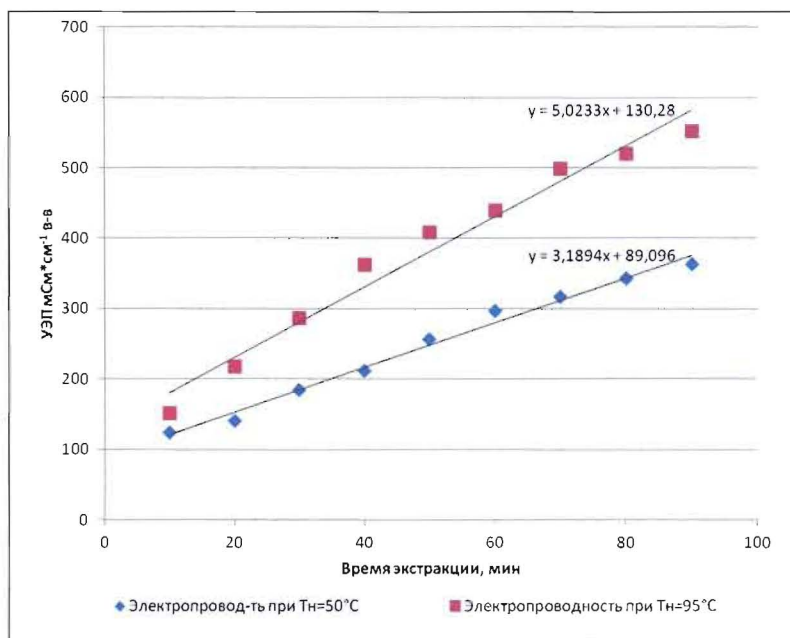


Рис. 5. Зависимость электропроводности от продолжительности экстракции при начальной температуре 50 и 95 °C.

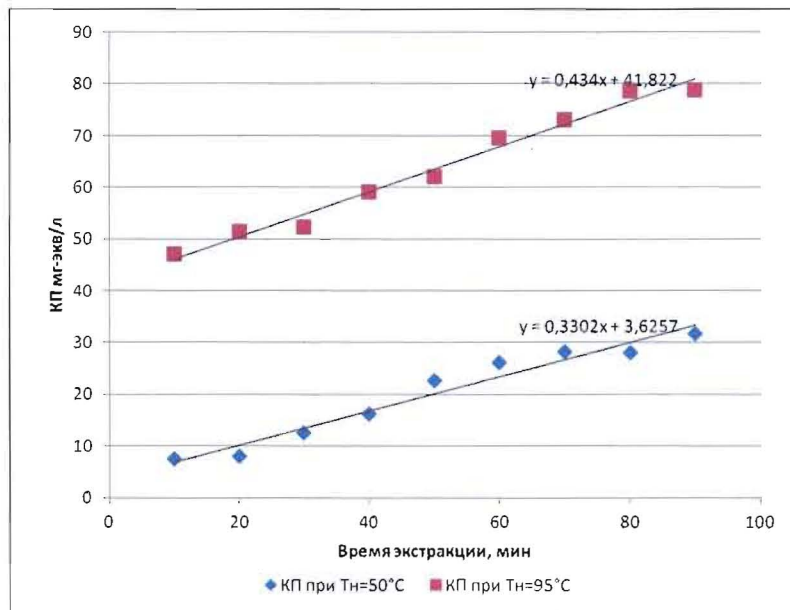


Рис. 6. Зависимость катионной потребности от продолжительности экстракции.

честве экстрагента на второй ступени используют черный щелок [11-12]. Важнейшее преимущество данного

способа – его гибкость, позволяющая на одной технологической линии осуществлять производство как

двух целевых продуктов (целлюлозы и арабиногалактана), так и одного, только целлюлозы. Это позволяет производить любые количества товарного продукта (целлюлозы из лиственницы или ее смесей с другими породами), не дожидаясь формирования крупнотоннажного рынка арабиногалактана. При таком решении водный экстракт направляют на утилизацию в существующую систему регенерации или экстракт от второй ступени смешивают с черным щелоком и подают в систему регенерации варочных химикатов.

Таким образом, разработаны разные варианты технологии, включающие предварительную экстракцию как водой, так и черным щелоком или в две ступени – водой и черным щелоком.

В то же время, использование в качестве экстрагента черного щелока позволяет эффективно использовать содержащуюся в нем остаточную щелочь для нейтрализации кислых продуктов и, благодаря этому, сократить общий расход активной щелочи на варку. При этом, в зависимости от содержания лиственничной щепы в подаваемом на варку древесном сырье, можно направленно менять содержание в экстрагенте (черном щелоке) активной щелочи путем введения заданных количеств белого щелока. Предварительная экстракция черным щелоком арабиногалактана из капиллярно-пористой структуры щепы нивелирует различия в свойствах щепы лиственницы и сосны.

Как уже указывалось выше, по изменению значения pH может быть определено не только изменение кислотно-основных свойств системы, но и наличие буферности в системе. Как известно, два основных природных буфера (ацетатный и карбонатный) дают pH 5,8 и 10,6 (соответственно плюс-минус одна единица pH). И если при водной экстракции система переходит в область ацетатного буфера, то при экстракции черным щелоком – в область карбонатного буфера. О формировании таких буферных систем мож-

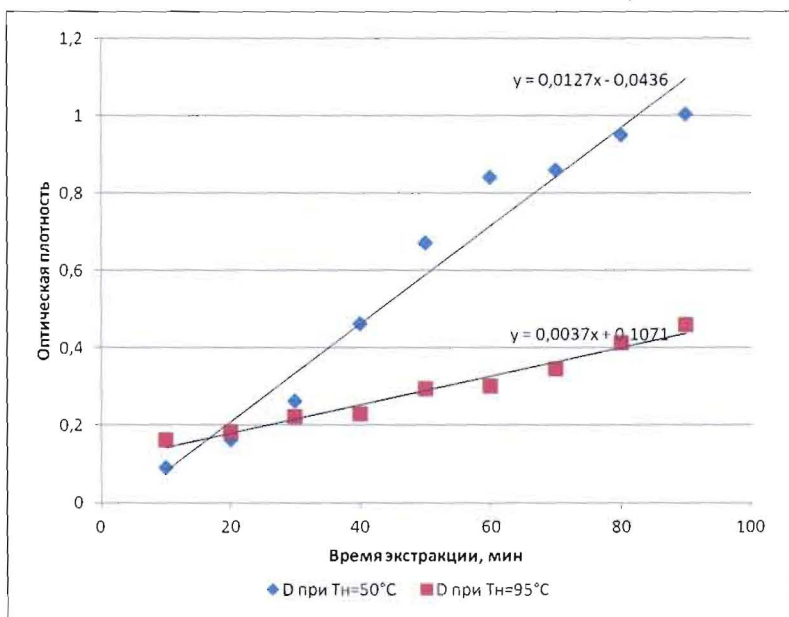


Рис. 7. Зависимость оптической плотности от продолжительности экстракции при начальной температуре 50°C и 95°C .

но судить по установлению постоянного значения pH в ходе экстракции.

Как видно из графиков, представленных на рис. 3-6, все зависимости значений параметров от продолжительности экстракции (кроме pH) являются линейными, что позволяет сделать заключение о наличии однозначной связи между всеми параметрами и содержанием сухих веществ, перешедших в экстракт.

С течением времени экстракции значения параметров возрастают. Повышение катионной потребности и ТОС свидетельствует о переходе в раствор органических веществ. Повышение электропроводности свидетельствует о переходе в раствор ионов различных солей и хромофорных групп.

При совместном анализе всех полученных графиков можно сделать вывод, что выбранные методы дают достаточно полную картину прохождения процесса экстракции из щепы древесины лиственницы. Кроме того, они показывают, что при изменении на-

чальной температуры экстракции происходит изменение не только кинетики процесса, но и механизма всего комплекса происходящих последовательно-параллельных реакций. В пользу этого предположения свидетельствует более интенсивная окраска экстрактов, полученных при более низкой начальной температуре экстракции (рис. 7).

Проведенные исследования показывают, что применяемые методы позволяют контролировать протекание процесса экстракции во времени. Использование современных приборов для проведения анализов позволяет получать данные не только в аналоговом, но и в цифровом виде, который может быть преобразован в стандартный сигнал, доступный для обработки с помощью контроллеров и интеграции его в системы автоматического управления. Полученный таким образом сигнал может служить командой для систем автоматического управления для прекращения процесса экстракции по достижению определенных значений

параметров (или сигнализировать об аварии или неправильном ходе процесса при отклонении данных параметров от нормы).

Некоторые из этих показателей возможно измерять «on line», т. е. непосредственно по месту установки датчика на технологической линии (рН, электропроводность, оптическая плотность, катионная потребность и ТОС), другие анализы могут быть выполнены в лабораторных условиях в течение нескольких минут, что позволяет персоналу достаточно оперативно контролировать процесс и, при необходимости, корректировать его.

Выводы

1. Водная экстракция АГ может рассматриваться как одно из самостоятельных направлений гидротермической обработки древесины, являющегося перспективным направлением биорефининга древесины, что особенно интересно для лиственницы сибирской, содержащей до 30 % водорастворимого компонента – арабиногалактана.

2. При водной предварительной экстракции арабиногалактана при получении сульфатной целлюлозы из древесины лиственницы происходит снижение рН водного экстракта, обусловленное переходом в раствор кислот, имеющихся в древесине и/или образующихся в процессе экстракции. Для сокращения расхода щелочи при сульфатной варке целесообразно осуществлять предварительную экстракцию АГ не водой, а черным щелоком, остаточная щелочность которого не только нейтрализует кислые продукты экстракции, но и препятствует проходу автокаталитических процессов, переводя систему в область карбонатной буферной системы.

3. При изменении начальной температуры экстракции происходит изменение не только кинетики процесса, но

и механизма всей совокупности происходящих последовательно-параллельных реакций. В пользу этого предположения свидетельствует более интенсивная окраска экстрактов, полученных при более низкой начальной температуре экстракции.

4. Наличие однозначной корреляционной зависимости между концентрацией сухих веществ, массовой концентрацией общего углерода (ТОС) и электропроводности экстракта позволяет рекомендовать метод электропроводности для оперативного контроля процесса экстракции.

Список литературы:

1. «The Global Forest Sector: Changes, Practices, and Prospects», Ed. E. Hansen, R. Panwar, R. Vlosky. / Taylor & Francis Group, 2014, NY, 462 p., ISBN: 978-1-4398-7927-6.

2. «THE RUSSIAN FEDERATION FOREST SECTOR OUTLOOK STUDY TO 2030». Food and Agriculture Organization UN, Rome, 2012, 84 p.

3. «Инновационные технологии в российском лесном секторе – путь к «зеленой» экономике». Европейская экономическая комиссия Организации Объединенных Наций, Нью-Йорк и Женева, 2012. 78 стр.

4. «Innovative technology in the Russian Forest Sector – The way to the «green» economy». United Nations Economic Commission for Europe, UNITED NATIONS, New York and Geneva, 2012, ISBN: 978-92-1-117059-7. 58p.

5. Чуйко В. А., Аким Э. Л. «Актуальные проблемы инновационного развития целлюлозно-бумажной промышленности России», Ж. «Целлюлоза. Бумага. Картон.», № 8, стр. 3-9, 2010.

6. Херберт П., Аким Э. «Тенденции глобальных рынков ЦБП и проект «Лиственница». «Целлюлоза. Бумага. Картон.», № 6, стр. 3-9, 2011.

7. Аким Э. Л., Молотков Л. К., Сапрыкина Н. Н., Коваленко М. В., Мандре Ю. Г., Махотина Л. Г., Сергеев А. Д., Виноградов Н. В. Проект «Лиственница». Электронно-микроскопические

исследования анатомического строения древесины лиственницы. Ж. «Целлюлоза. Бумага. Картон.», № 7, 2011, стр. 26-31.

8. Аким Э. Л., Молотков Л. К., Сапрыкина Н. Н., Коваленко М. В., Мандре Ю. Г., Махотина Л. Г., Сергеев А. Д., Виноградов Н. В., Заяц Ю. Н. «Проект «Лиственница». Электронно-микроскопические исследования арабиногалактана в древесине лиственницы». Ж. «Целлюлоза. Бумага. Картон.», № 10, 2011, стр. 2-8.

9. Аким Э. Л., Коваленко М. В., Мандре Ю. Г., Сергеев А. Д., Заяц Ю. Н. «Проект «Лиственница» и проблемы бесхлорной отбелки». Ж. «Целлюлоза. Бумага. Картон.», № 1, 2012, стр. 36-40.

10. Аким Э. Л., Абрамов И. Н., Коваленко М. В., Сазонова Н. А. «Размол как путь направленного изменения физико-механических свойств композиционных материалов на основе целлюлозы из лиственницы». Ж. «Целлюлоза. Бумага. Картон.», № 6, 2012, стр. 38-44.

11. Аким Э. Л., Мандре Ю. Г., Сергеев А. Д., Коваленко М. В. «Способ получения сульфатной целлюлозы из древесины лиственницы», Патент РФ № 2477346, от 10.03.2013.

12. Аким Э. Л., Мандре Ю. Г., Коваленко М. В., Сергеев А. Д., Махотина Л. Г., Мазитов Л. А. «Способ экстракции щепы лиственницы», Патент РФ № 2475576, от 20.02.2013.

13. Thomas E. Amidon, Shijie Liu. «Water-based woody biorefinery.» Biotechnology Advances 27 (2009) 542–550.

14. Аким Э. Л., Кутателадзе Е. С., Язгур (Рассказова) Н. Я. «Эфиры целлюлозы», Владимир, 1969, стр. 178-186.

15. Аким Э. Л., Мандре Ю. Г., Иванов Ю. С., Коваленко М. В., Пондарь С. И., Заяц Ю. Н., Сергеев А. Д. «Технология сульфатной варки. Конкурентоспособность периодической и непрерывной варки в условиях реконструкции предприятий». Ж. «Целлюлоза. Бумага. Картон.», 2011, № 4, стр. 52-59.