

А. Р. Аблаев, И. А. Храмова, И. З. Гайфуллина,
М. В. Харина, В. М. Емельянов

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИДРОЛИЗ БЕРЕЗОВОГО ОПИЛА СЕРНИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Ключевые слова: березовый опил; кислотный гидролиз; редуцирующие вещества; сернистая кислота; установка высокотемпературного гидролиза с тепловым аккумулятором.

Исследовано влияние концентрации сернистой кислоты, температуры, гидромодуля и длительности обработки на выход и концентрацию редуцирующих веществ при высокотемпературном гидролизе березового опила. Максимальная концентрация редуцирующих веществ в гидролизате достигнута при температуре 250 °С, концентрации сернистой кислоты 1,77 и 2,0 % масс.

Key words: birch sawdust; acid hydrolysis; reducing substances; sulfurous acid; equipment for high temperature hydrolysis with heat accumulator.

The influence of sulfurous acid concentration, temperature, solid to liquid ratio and time of treatment on the reducing substances yield and concentration during high temperature hydrolysis of birch sawdust was investigated. The highest concentration of reducing substances is achieved by hydrolysis of birch sawdust with 1,77 and 2,0 % wt.

Введение

Благодаря обилию, низкой стоимости и высокому содержанию углеводов (60-70% от абсолютно сухого вещества сырья), близкому к содержанию углеводов в зерновых культурах, лигноцеллюлозная биомасса является привлекательным сырьем для деполимеризации и биоконверсии с получением топлива и ценных химических продуктов.

Основными ресурсными источниками растительной биомассы являются: древесина, отходы от ее заготовки и переработки, сельскохозяйственные, а также бытовые отходы. Многоотходной ресурсной базой лигноцеллюлозосодержащего сырья в России являются отходы лесозаготовок, которые составляют 40-60 % заготавливаемой древесины, используемые пока только на 20 % [1]. На 1 м³ вывезенной из леса древесины приходится до 500 кг отходов биомассы в виде пней, ветвей, древесной зелени, некондиционной древесины [2]. Далее древесное сырье теряется при лесопилении, деревообработке и химической переработке.

По приближенным оценкам, суммарное годовое количество отходов лесопромышленного комплекса составляет свыше 200 млн м³. Образующиеся отходы лесозаготовок в России используются не в полной мере, лишь частично в основном в целлюлозно-бумажной и лесной промышленности. В России могут использоваться отходы переработки лиственных пород древесины, в первую очередь березовый опил, так как существует развитая инфраструктура сбора и переработки данного вида сырья на ЦБК и фанерных заводах, а также серьезная проблема утилизации отходов этих производств.

Для биоконверсии лигноцеллюлозной биомассы целлюлозу и связующие гликаны необходимо гидролизовать в мономерные сахара. Одним из перспективных путей получения углеводов из растительной биомассы является гидролиз слабыми кислотами. Однако применяемая кислота должна быть регенерирована с целью минимизации воздействия на окружающую среду, а также по экономическим соображениям. Перспективность применения сернистой кислоты в качестве гидролизующего агента для

переработки растительного сырья была ранее продемонстрирована на примере пшеничной соломы, отрубей и свекловичного жома [3-5]. Показана более высокая эффективность сернистой кислоты при гидролизе пшеничной соломы по сравнению с серной и возможность её регенерации за счет тепла, запасенного в гидролизате, то есть рециркуляции раствора сернистой кислоты после гидролиза путем поглощения потока отгоняемого сернистого газа.

Целью работы являлось изучение влияния гидромодуля, температуры, концентрации сернистой кислоты и длительности обработки березового опила на выход редуцирующих веществ.

Экспериментальная часть

В работе использовали березовый опил, полученный на ОАО «Зеленодольский лесозавод». Березовый опил предварительно высушивали при 102°С в течение 2 ч для доведения до равновесной влажности.

Кислотный гидролиз растительного сырья осуществляли сернистой кислотой концентрацией 0,6-2,5 % масс. на лабораторной установке с тепловым аккумулятором оригинальной конструкции с периодической загрузкой сырья [6].

Гидролизуемое сырье загружали в капсулы, выполненные из нержавеющей стали 12Х18Н10Т объемом 30 мл, вставляемые в ячейки теплового аккумулятора. Давление в гидролизере измеряли манометром ДМ-90 (0-2,5 МПа). Поддержание температуры осуществляли путем нагрева теплового аккумулятора с помощью нагревательного элемента. Регулирование температуры осуществляли измерителем-регулятором ТРМ 210.

Содержание редуцирующих сахаров определяли методом Макэна-Шоорля [7]. Погрешность определения содержания редуцирующих веществ в гидролизатах составила ± 0,53 % масс.

Обсуждение результатов

Проведенные нами ранее исследования кинетических закономерностей гидролиза березового опила при гидромодуле 1:3,5 в диапазоне температур 180-250°С и концентрации сернистой кислоты

0,6, 1,18 и 2,5 % масс показали, что наибольшая концентрация редуцирующих веществ в гидролизатах березовых опилок при исследуемых параметрах процесса наблюдалась при температурах 240 и 250 °C [8].

С целью определения оптимальной дозировки сернистой кислоты, обеспечивающей максимальную концентрацию редуцирующих веществ в гидролизате проведены исследования кинетики гидролиза березового опила сернистой кислотой в широком диапазоне концентраций при температурах 240 °C и 250 °C (рис. 1, 2).

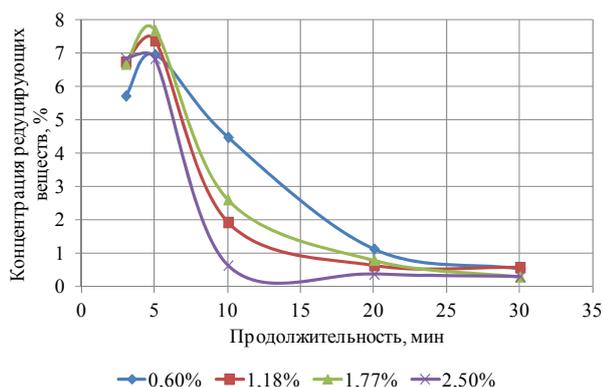


Рис. 1 - Изменение концентрации редуцирующих веществ в процессе гидролиза березового опила при температуре 240 °C и варьировании концентрации сернистой кислоты

Из данных, представленных на рисунке 1, следует, что при температуре гидролиза 240 °C увеличение концентрации сернистой кислоты до 2,5 % приводит к росту скорости распада сахаров. При этом наблюдается сокращение времени, необходимого для достижения максимальной концентрации редуцирующих веществ в гидролизатах до 3 мин. Повышение концентрации сернистой кислоты до 2,5 % ведет к снижению концентрации редуцирующих веществ в гидролизатах.

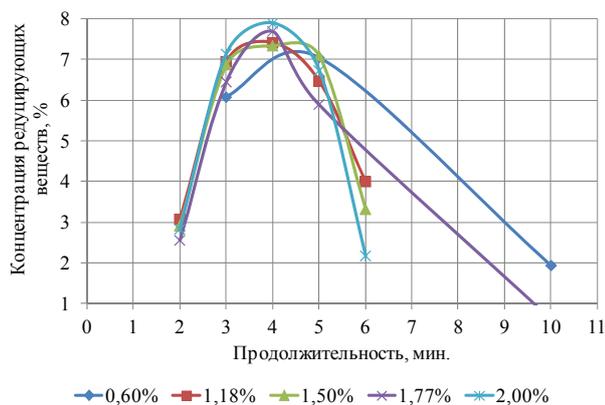


Рис. 2 - Изменение концентрации редуцирующих веществ в процессе гидролиза березового опила при температуре 250 °C и варьировании концентрации сернистой кислоты

Исследование кинетики гидролиза березового опила при температуре 250 °C показало, что максимальная концентрация редуцирующих веществ в

гидролизатах при применении сернистой кислоты 1,18-2,0 % масс. составляла 4 мин. Как следует из представленных графиков, что увеличение концентрации сернистой кислоты до 2,0 % масс. приводит к незначительному повышению концентрации редуцирующих веществ в гидролизате по сравнению с применением 1,77 % масс. сернистой кислоты. Поэтому наиболее целесообразным и достаточным является применение сернистой кислоты концентрацией 1,77 % масс.

Важным при гидролизе является снижение гидромодуля с целью повышения концентрации редуцирующих веществ и уменьшения объема сточных вод. Имеющиеся в литературе сведения о влиянии гидромодуля на эффективность и скорость гидролиза неоднозначны. Отмечается, что уменьшение величины гидромодуля приводит к снижению константы скорости гидролиза. Это связывают с влиянием зольных элементов и концентрации углеводов внутри частиц сырья на каталитическую активность кислот [9]. Однако исследование гидролиза целлюлозы 0,5% серной кислотой при 200 °C показало, что снижение гидромодуля до 2 не влияет на выход редуцирующих веществ и скорость гидролиза [10]. Приведенные данные подтверждают необходимость исследования влияния гидромодуля на скорость гидролиза и выход редуцирующих веществ при обработке березового опила сернистой кислотой.

С целью определения оптимальных условий проведен гидролиз березового опила 1,77 % масс. сернистой кислотой при температуре 250 °C при варьировании гидромодуля от 1:3 до 1:5 (рис. 3).

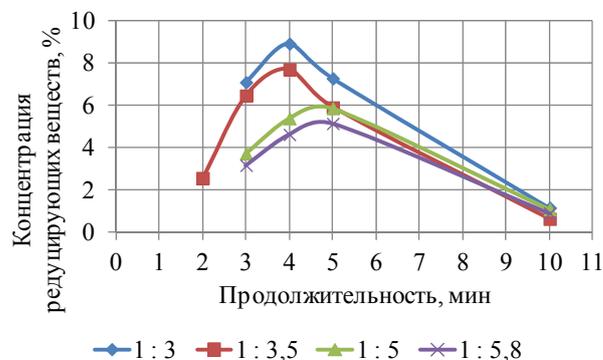


Рис. 3 - Изменение концентрации редуцирующих веществ при гидролизе березового опила раствором сернистой кислоты концентрацией 1,77 % масс при температуре 250 °C и разным гидромодуле

Повышение гидромодуля до 1:5 и 1:5,8 привело к снижению скорости гидролиза березового опила, по сравнению с гидромодулем 1:3 и 1:3,5.

Оставшуюся после гидролиза твердую фракцию отделяли центрифугированием на лабораторной автоматической центрифуге с охлаждением Rotina 380R (Германия) при скорости вращения ротора 2000 об/мин в течение 15 минут. Полученный после центрифугирования осадок, содержащий лигноцеллюлозу, дополнительно промывали четырехкратным объемом дистиллированной воды, нагретой до 90 °C в течение 10 мин с целью извлечения ос-

тавшихся в сырье сахаров. Данная обработка позволила дополнительно увеличить выход редуцирующих веществ. Выход редуцирующих веществ при гидролизе березового опила раствором сернистой кислоты концентрацией 1,77 % масс при температуре 250 °С и разным гидромодуле приведен на рис. 4.

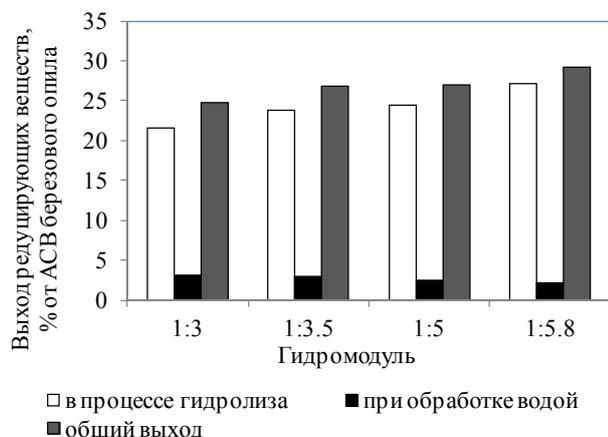


Рис. 4 - Выход редуцирующих веществ при гидролизе березового опила раствором сернистой кислоты концентрацией 1,77 % масс при температуре 250°C и разным гидромодуле

Наибольший выход редуцирующих веществ достигнут при гидромодуле 1:3,5, 1:5 и 1:5,8 и составил 26,8 %, 27,0 % и 29,2 % соответственно.

Выводы

Обработка березового опила 1,77 % масс. сернистой кислотой при температуре 250 °С, гидромодуле 1:3 в течение 4 мин позволяет получать гидролизаты с концентрацией редуцирующих веществ до 8,9 %, что будет способствовать снижению энер-

гетических и приведенных затрат при их дальнейшем использовании в микробиологической промышленности. Оставшаяся после гидролиза твердая фракция, представляющая собой целлюлозу, может быть подвергнута дальнейшему ферментативному гидролизу.

Литература

1. Б. Н. Кузнецов, С. А. Кузнецова, В. Е. Тарабанько, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), XL VIII, 3, 67-70, (2004)
2. D. W. Templeton, Cellulose, 16, 4, 621-639 (2009)
3. Нуртдинов Р. М. , Автореф. дисс. канд. техн. наук, Казань.: ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский университет», Казань, 2012. 20 с.
4. М. В. Харина, В. М. Емельянов, Вестник Казанского технологического университета, 18, 191-193 (2013)
5. М. В. Харина, В. М. Емельянов, Вестник Казанского технологического университета, 19, 209-211 (2013)
6. И. В. Шагивалеев , С. Г. Мухачев , В. М. Емельянов, М. В. Харина , А. Р. Аблаев , А. С. Понкратов, Вестник Казанского технологического университета, 3, 182-183 (2014)
7. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеев, Г. А. Корольченко, Г. В. Богданова Практикум по химии углеводов. Высшая школа, Москва, 1973. 204 с.
8. А.Р. Аблаев, М. В. Харина, И.А. Храмова, В.М. Емельянов, И.З. Гайфуллина. XIII Международная конференция молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии» (15-17 апреля 2014 г.) сб. тез. докладов. - Казань: Изд-во «Отечество», 2014. - С. 48
9. Scheper T., Tsao G. T. Recent progress in bioconversion of lignocellulosics. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Berlin. 1999. 280 p.
10. Корольков И. И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. □ М.: Лесная промышленность, 1990. □ 272 с.

© **А. Р. Аблаев** – соискатель каф. Химической кибернетики ФГБОУ ВПО «КНИТУ», aablaev@gmail.com; **И. А. Храмова** – к.т.н., доцент каф. Химической кибернетики ФГБОУ ВПО «КНИТУ», innakhramova@rambler.ru; **И. З. Гайфуллина** – студент ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **М. В. Харина** – к.т.н., ассистент каф. Химической кибернетики ФГБОУ ВПО «КНИТУ», somariya@mail.ru; **В. М. Емельянов** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической кибернетики ФГБОУ ВПО «КНИТУ», emelianov@front.ru.

© **A. R. Ablav** – external PhD student of Chemical cybernetics department of Kazan National Research Technological University, aablaev@gmail.com; **I. A. Khramova** – PhD in Chemical sciences, associate professor of Chemical cybernetics department of Kazan National Research Technological University, innakhramova@rambler.ru; **M. V. Kharina** – PhD in Technical Sciences, assistance lecturer of Chemical cybernetics department of Kazan National Research Technological University, somariya@mail.ru; **I. Z. Gaifullina** – student of Chemical cybernetics department of Kazan National Research Technological University; **V. M. Emelianov** – Doctor of Technical Science, professor, head of Chemical cybernetics department of Kazan National Research Technological University, emelianov@front.ru.