

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630*813.11.863:66.047.76

Б.Д. ЛЕВИН, В.М. РАЧИНСКАЯ, П.Г. РОМАНЧЕНКО

Красноярская государственная технологическая академия

Левин Борис Давидович родился в 1935 г., окончил в 1958 г. Сибирский технологический институт, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химической технологии древесины Красноярской государственной технологической академии. Имеет более 60 печатных работ в области процессов и аппаратов химической и биохимической технологии.



Рачинская Валентина Николаевна родилась в 1943 г., окончила в 1964 г. Красноярский государственный педагогический институт, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Проблемной лаборатории Красноярской государственной технологической академии. Имеет более 30 научных работ в области термической переработки древесного сырья.



Романченко Павел Григорьевич родился в 1966 г., окончил в 1989 г. Сибирский технологический институт, начальник смены АО «Сибволокно» (г. Зеленогорск). Имеет 7 печатных работ в области сушки продуктов химической переработки древесины.



ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ НА СТРУКТУРУ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА*

Получены зависимости удельного объема, площади поверхности и среднего диаметра пор гидролизного лигнина от условий сушки в неподвижном слое и конвективной сушилке с перемешиванием материала при изменении температуры от 20 до 225 °С.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки, грант 2F0075.

The dependence of specific volume, surface area and mean diameter of hydrolytic lignin pores have been derived in relation to the drying conditions in the fixed bed and convective dryer with material mixing at the temperature increased up from 20 to 225 °C.

Одним из наиболее обременительных многотоннажных отходов при химической переработке древесины является гидролизный лигнин. Вывозимый в основном в отвалы он губительно влияет на экологическую обстановку в районах расположения гидролизных заводов. В то же время он может служить исходным материалом для получения дешевого и перспективного сорбента. При этом его характеристики существенно зависят от условий получения вообще и сушки в частности, причем наиболее существенным фактором является температура сушки, которая влияет на интенсивность испарения влаги, продолжительность обезвоживания, величину напряжений, возникающих в порах частиц при порообразовании.

Нами экспериментально исследовано влияние температуры сушки на изменение пористой структуры гидролизного лигнина, который подвергали обезвоживанию до воздушно-сухого состояния в неподвижном слое, а также в конвективной сушилке с перемешиванием материала. Диапазон температур 20...225 °C.

Поведение параметров структуры в процессе сушки изучали с помощью полученных экспериментальным путем на автоматической вакуумной объемной установке изотерм адсорбции азота. В качестве эталона использовали опытную изотерму азота на непористом образце. Распределение пор по размерам рассчитывали с помощью моделей цилиндрических несвязанных пор (модель Де-Бюра – Брукгофа).

Изотермы адсорбции для всех исследованных образцов лигнина имеют петлю гистерезиса. Точки перегиба на графиках $V = f(P/P_s)$ (где V – объем сорбированного азота, P – давление, P_s – давление насыщения) лежат в диапазоне значений $P/P_s = 0,4...0,5$.

На рис. 1 представлены графики десорбционных зависимостей интегрального объема пор от их диаметра d для лигнина, высушенного в неподвижном слое. При всех температурных режимах свободный объем складывается в основном из пор диаметром $(25...800) \cdot 10^{-10}$ м. Четко прослеживается и влияние температуры t . Увеличение t от 20 до 225 °C вызвало увеличение интегрального объема пор от $77,7 \cdot 10^{-6}$ до $195,6 \cdot 10^{-6}$ м³/кг. При этом диапазон значений диаметров, сохраняющихся в материале пор, остается неизменным и лежит в пределах $(31,5...1639,6) \cdot 10^{-10}$ м.

Более строгое представление о вкладе пор того или иного диаметра в интегральный объем можно получить при анализе кривых распределения на рис. 2. Характер линий при всех режимах остается идентичным. Наибольшую долю свободного объема составляют мезопоры размером $(130...630) \cdot 10^{-10}$ м, причем с повышением температуры наблюдается некоторое смещение максимума кривых распределения в сторону больших диаметров пор.

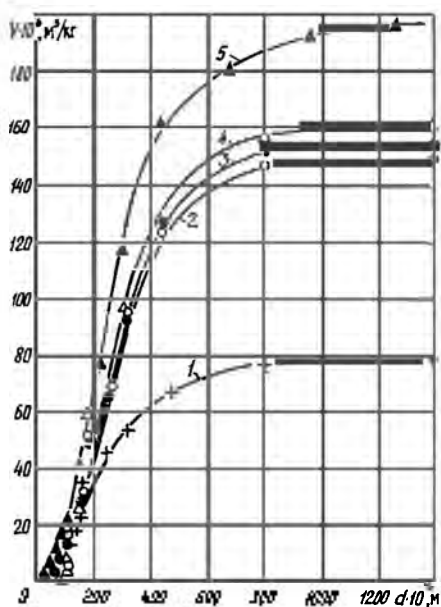


Рис. 1. Зависимость интегрального объема пор V гидролизного лигнина, высушенного в неподвижном слое, от их диаметра d при различных значениях t : 1 – $t = 20 \dots 25$ °C; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 225 °C

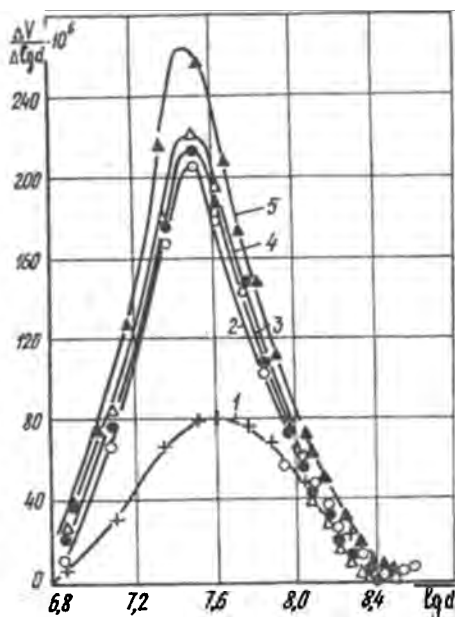


Рис. 2. Кривые распределения дифференциального объема пор гидролизного лигнина, высушенного в неподвижном слое при различных значениях t (Номера кривых совпадают с приведенными на рис. 1.)

Аналогичные результаты получены на образцах гидролизного лигнина, высушенного в барабанной сушилке, однако численно показатели пористости оказались ниже. При сушке в неподвижном слое интегральный объем пор при температурах 150 и 225 °C соответственно составил $154,8 \cdot 10^{-6}$ и $195,6 \cdot 10^{-6}$ м³, при сушке с перемешиванием материала и тех же температурах – $105,1 \cdot 10^{-6}$ и $156,8 \cdot 10^{-6}$ м³/кг.

Наиболее вероятной причиной расхождения значений V , а также смещения максимума кривых распределения дифференциального объема пор, отмеченного выше, являются условия обезвоживания. При перемешивании материала в барабане твердая фаза распределяется в газовом потоке, частицы лигнина обдуваются со всех сторон. В этих условиях поверхность межфазового контакта больше, а сопротивление выходу образующихся паров меньше, чем в неподвижном слое твердых частиц. В результате давление водяного пара в порах неподвижного материала и его перепад больше, что и обуславливает расхождение значений V .

Сказывается на размерах пор и температурный режим сушки лигнина. С увеличением t и движущей силы теплообмена темп испарения влаги и давление паров в толще материала нарастают, что отражается на диаметре пор.

Характер и взаимное расположение зависимостей $S = f(d)$ (S – площадь поверхности пор) согласуются с графиками $V = f(d)$, представленными на рис. 1, 2.

Верхнее значение диаметра пор, доля которых в интегральной площади поверхности является решающей, равно $800 \cdot 10^{-10}$ м. Существенное влияние на S оказывает температура сушки. С ростом t от 20 до 225 °С площадь поверхности пор увеличивается от 17,3 до 35,2 м²/кг, т.е. в 2 раза.

Характер изменения удельной поверхности пор при сушке с перемешиванием слоя при различных режимах сохраняется, однако S (аналогично объему пор) численно меньше, чем при сушке в неподвижном слое. Наибольший вклад вносят поры диаметром $(80...400) \cdot 10^{-10}$ м, т.е. те, которые составляют в основном свободный объем частиц.

На рис. 3 даны графические зависимости интегральных объемов мезо- и макропор гидролизного лигнина как функции температуры сушки. За верхнюю границу размеров мезопор условно принят диаметр 100 нм. Идентичный характер имеют зависимости $S = f(d)$.

Как видно из рис. 3, с повышением температуры обезвоживания гидролизного лигнина V растет независимо от способа сушки частиц. Объем и площадь поверхности макропор весьма малы несмотря на их кратное увеличение с ростом t . При повышении t от 20 до 225 °С объем макропор возрастает от $0,001 \cdot 10^{-3}$ до $0,014 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, площадь их поверхности – от 35 до 550 м²/кг.

Эти показатели для мезопор значительно выше: V возрастает от $0,076 \cdot 10^{-3}$ до $0,182 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, S – от $17,2 \cdot 10^3$ до $34,6 \cdot 10^3$ м²/кг.

При конвективной сушке с перемешиванием материала в температурном интервале 150...220 °С эти показатели для макропор практически те же: V возрастает от $0,003 \cdot 10^{-3}$ до $0,004 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, S – от 78 до 106 м²/кг. Соответствующие характеристики мезопор несколько ниже: $V = (0,102...0,153) \cdot 10^{-3}$ м³/кг, $S = (19,9...25,9) \cdot 10^3$ м²/кг.

Интегральные объемы и площади поверхности пор, а также их средние диаметры, как функции условий сушки материала, помещены в таблице. Из приведенных результатов следует, что все три структурные характеристики зависят от температуры процесса.

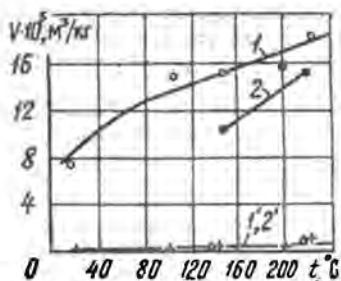


Рис. 3. Зависимость объема пор гидролизного лигнина от условий процесса: 1, 1' – сушка в неподвижном слое; 2, 2' – конвективная сушка с перемешиванием слоя; 1, 2 – объем мезопор; 1', 2' – макропор

**Структурные характеристики гидролизного лигнина
при различных условиях сушки**

Вариант сушки	Температура сушки, °С	Поверхность пор $S \cdot 10^{-3}, \frac{м^2}{кг}$	Объем пор $V \cdot 10^{-3}, \frac{м^3}{кг}$	Диаметр пор d , нм
Воздушная	20...25	<u>13,8172</u>	<u>0,0759</u>	<u>21,9868</u>
		17,2787	0,0777	17,9796
В неподвижном слое	100	<u>22,9717</u>	<u>0,1476</u>	<u>25,6930</u>
		27,4406	0,1497	21,8210
То же	150	<u>22,2760</u>	<u>0,1490</u>	<u>26,7637</u>
		26,6963	0,1548	23,1880
«	200	<u>22,1389</u>	<u>0,1554</u>	<u>28,0699</u>
		26,8612	0,1621	24,1356
Конвективная с перемешиванием слоя	150	<u>14,8964</u>	<u>0,0985</u>	<u>26,4564</u>
		19,1243	0,1051	21,9890
То же	220	<u>21,5076</u>	<u>0,1500</u>	<u>27,9013</u>
		25,9646	0,1568	24,1583

Примечание. В числителе приведены значения характеристик для адсорбции, в знаменателе – для десорбции.

С ростом t от 20 до 225 °С диаметр пор возрастает от 17,98 до 22,24 нм, интегральный объем пор – от $0,0777 \cdot 10^{-3}$ до $0,1956 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, интегральная площадь поверхности – от $17,28 \cdot 10^3$ до $35,18 \cdot 10^3$ м²/кг, т. е. V увеличивается в 2,5 раза, S – в 2,0 раза, диаметр – в 1,2 раза. При этом во всех испытанных образцах лигнина микропоры отсутствуют, макропоры составляют очень малую долю, а основным структурным элементом частиц являются мезопоры, параметры которых особенно чувствительны к условиям обезвоживания материала.

Сравнение показателей структуры, полученной при конвективной сушке, с характеристиками лигнина, обезвоженного в неподвижном слое, показывает, что перемешивание и обдув материала при сушке никаких преимуществ для развития пористости не дают.

На микроскопическом уровне структура древесины любой породы представляет собой капиллярно-пористое тело, центрами сорбции в котором являются практически все ОН-группы целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина [5, 10]. В нецеллюлозных полисахаридах ими могут служить также карбоксильные, карбонильные и ацетильные группы, в лигнине, кроме спиртовых и фенольных, – метоксильные, карбонильные и карбоксильные.

В гидролизной промышленности под лигнином понимают все компоненты растительного сырья, оставшиеся после завершения варки нерастворимыми; основным из них является полимеризованный природный лигнин клеточных стенок древесины, отличающийся в структурном отношении нерегулярным строением и сильной разветвленностью.

В действительности состав технического лигнина непостоянен. Он содержит 15...30 % непрогидролизированных полисахаридов, 2...10 % неотмытых моносахаров, 5...15 % лигногуминовых веществ [11]. Поэтому структура его частиц не может быть истолкована однозначно и представляет собой сложный фрагмент, состоящий из отдельных элементов клеточной стенки древесины, состав и строение которых обусловлены сырьевыми и технологическими факторами гидролиза. Следствием этого является большая, по сравнению с лигнином Класона [1], сорбционная способность технического лигнина. Так, в соответствии с данными Кристенсена и Кесли [12], для целлюлозы она составляет 4 %, для гемицеллюлоз – 37 %, для лигнина – лишь 16 %.

Согласно результатам работ [3, 7–9], система непостоянных капилляров клеточной стенки, являющихся основным носителем адсорбционных свойств, при адсорбции возрастает до максимума вблизи предела насыщения, а при десорбции сжимается до полного исчезновения. В действительности картина явлений, протекающих внутри скелета гидролизного лигнина при его сушке, значительно сложнее. Параллельно с выводом влаги происходит изменение размеров пор, в результате чего при соответствующем сближении и возникновении благоприятных условий между возможными центрами сорбции возникают водородные связи, наличие которых в лигнине подтверждено результатами исследований его ИК-спектров [6]. При их появлении усиливается усадка материала, снижаются объем, радиус и площадь поверхности пор.

Полученные при сушке гидролизного лигнина в различных условиях результаты, с одной стороны, являются подтверждением существующих взглядов на механизм протекающих в материале процессов, а с другой – доказательством того, что выбором метода и режима обезвоживания можно существенно воздействовать на структурные характеристики лигнина в целях приближения их значений к оптимальным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина. - М.: Лесн. пром-сть, 1964.- 864 с. [2]. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость.- М.: Мир, 1984.- 310 с. [3]. Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой.- Новосибирск: Наука, СО АН СССР, 1989.- 216 с. [4]. Лигнин / Г.Ф. Закис, З.Н.Крейцберг, Л.Н.Можейко и др. // Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии.- Рига: Зинатне, 1972.- С.136-242. [5]. Муращенко Н.Ф., Эриньш П.П. Процессы сорбции, диффузии и набухания в древесных клеточных стенках // Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии.- Рига: Зинатне, 1972.- С.243-246. [6]. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы.- М.: Лесн. пром-сть, 1978.- 368 с. [7]. Одинцов П.Н. Сорбция паров воды купроксам-лигнином и биолигнином // Изв. АН ЛатвССР.- 1957.- № 12.- С.113-117. [8]. Одинцов П.Н. Строение клеточной стенки трахеид древесины ели и его влияние на процессы набухания, гидролиза и адсорбции: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.- Рига,1956.- 52 с. [9]. Одинцов П.Н., Эриньш П.П. Субмикроскопическая капиллярность древесины, хо-