

УДК 662.638

The use of Soluble Products of Wood Oxidative Catalytic Delignification as Binders for Obtaining Fuel Briquettes

**Irina G. Sudakova^a, Natalia V. Garyntseva^a,
Andrey V. Petrov^a and Boris N. Kuznetsov^{a,b*}**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*^bSiberian Federal University
79 Svobodniy, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 20.12.2014, received in revised form 08.01.2015, accepted 20.02.2015

The functional composition of soluble products of aspen and fir woods catalytic delignification by H₂O₂ in a medium of dilute acetic acid was studied by FTIR method. Soluble products have a high content of oxygenated functional groups and their thermal treatment at 160 °C for 2 hours makes it possible to obtain a binding agent with viscosities relevant industrial resins used for the production of wood-panel materials. The optimum technological parameters for obtaining the wood fuel briquettes with high strength characteristics with the use of soluble delignification products were established: the binder content in the press-mass – 40-50 % wt .; pressing temperature – 90 °C; compaction pressure – 13 MPa.

Keywords: fir and aspen wood, oxidative delignification, soluble products, binding properties, wood fuel briquettes.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: bnk@icct.ru

Использование растворимых продуктов окислительной каталитической делигнификации древесины в качестве связующих для получения топливных брикетов

**И.Г. Судакова^а, Н.В. Гарынцева^а,
А.В. Петров^а, Б.Н. Кузнецов^{а,б}**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

*^бСибирский федеральный университет
Россия, 660036, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Методом ИКС изучен функциональный состав растворимых продуктов каталитической делигнификации древесины осины и пихты H_2O_2 в среде разбавленной уксусной кислоты. Растворимые продукты имеют высокую долю кислородсодержащих функциональных групп, и их термическая обработка при 160 °С в течение 2 ч дает возможность получать связующее с показателями вязкости, соответствующими промышленным смолам, применяемым для производства древесных плитных материалов. Определены оптимальные технологические параметры получения древесных топливных брикетов с высокой прочностью при использовании растворимых продуктов делигнификации: содержание связующего в пресс-массе 40–50 % мас.; температура прессования 90 °С; давление прессования 13 МПа.

Ключевые слова: древесина пихты и осины, окислительная делигнификация, растворимые продукты, связующие свойства, древесные топливные брикеты.

Введение

При заготовке, механической и химической переработке древесины образуется огромное количество древесных отходов, загрязняющих окружающую среду [1]. Традиционным направлением утилизации древесных отходов является их сжигание [2].

Чтобы горение древесных отходов происходило эффективно, они должны иметь определенный фракционный состав для обеспечения необходимого контакта с кислородом воздуха. Кроме того, размеры и форма древесных топлив должны обеспечивать возможность механизации и автоматизации их подачи в топку. С этой целью используют технологии прессования предварительно измельченных древесных отходов [2, 3].

Твердые прессованные биотоплива получают в виде пеллет и брикетов. Потребительские свойства брикетированных топлив могут быть существенно улучшены при использовании связующих веществ [4].

Большинство стандартов в различных странах запрещают использование связующих для изготовления брикетов (пеллет), поскольку содержат жесткие экологические требования по вы-

бросам (диоксид углерода, оксиды серы и азота, сажа и другие токсичные газы) при сжигании, а также по количеству золы и ее плавкости [5]. Но применение природных, экологически чистые, связующих позволит улучшить технологические характеристики твердого биотоплива и даст возможность расширить сырьевую базу для его получения. В качестве таких связующих может быть использован природный полимер – лигнин. Лигнин, представляющий собой нерегулярный полимер ароматического строения, уже давно является объектом исследований, направленных на разработку способов его утилизации [6].

Однако технические лигнины (например гидролизный лигнин) обладают менее эффективными связующими свойствами по сравнению с традиционными смолами (фенолоформальдегидными) из-за более высокой степени конденсации и пониженного содержания поверхностных реакционноспособных групп [7].

Для повышения связующих свойств лигнина и лигноцеллюлозной биомассы в процессе прессования используют различные методы их активации: взрывной автогидролиз [8], химическую модификацию [9] и механоактивацию [10].

Каталитическая делигнификация древесины пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода» при 120-130 °С позволяет получать целлюлозу с высоким выходом и низким содержанием в ней остаточного лигнина [11]. Основным компонентом растворимых продуктов является лигнин, имеющий пониженную молекулярную массу и отличающийся повышенной реакционной способностью по сравнению с промышленными лигнинами.

В работе [12] установлено, что низкомолекулярные лигнины, полученные в процессе окислительной каталитической делигнификации древесины, могут быть использованы в качестве связующих при получении твердых биотоплив. Однако выход таких лигнинов невелик (около 9,5 % мас.). Можно полагать, что образующиеся наряду с лигнином другие растворимые продукты (например, сахара, органические кислоты) могут также обладать связующими свойствами после соответствующей термической обработки.

Целью данной работы стало изучение возможности использования растворимых продуктов окислительной каталитической делигнификации древесины пихты и осины в качестве связующих при получении древесных топливных брикетов.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие стружки древесины осины (*Pópulus trémula*) и пихты сибирской (*Abies sibirica*) средней стволовой части (фракция 2,5–5 мм), произрастающих в Красноярском крае. Определение химического состава древесины пихты и осины проводили по стандартным методикам [13]. Данные об их составе отражены в табл. 1.

Делигнификацию древесины осуществляли в стеклянном реакторе с постоянным перемешиванием при температуре 100 °С, продолжительности 4 ч и жидкостном гидромодуле 10 при атмосферном давлении. В составе реакционной смеси начальная концентрация пероксида водорода составляла 4 % мас. для древесины осины и 6 % мас. для древесины пихты, а содержание уксусной кислоты – 25 % мас. В качестве катализатора использовали диоксид титана в количестве 1 % от навески исходной древесины. Полученный целлюлозный продукт отделяли от лигнинсодержащего раствора вакуумным фильтрованием. Фильтрат без промывных вод кон-

Таблица 1. Химический состав различных видов древесного сырья (% мас. от а.с.д)

Вид сырья	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
Пихта	50,3	28,9	15,4
Осина	46,3	19,9	24,5

центрировали на ротационном испарителе. Концентрированный лигнинсодержащий раствор подвергали нагреванию при температуре 100–110 °С до полного удаления уксусной кислоты и в дальнейшей работе использовали для получения связующих веществ.

Регистрацию ИК-спектров растворимых продуктов делигнификации древесины пихты и осины осуществляли на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (фирма Bruker, Германия). Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программ OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде тонких пленок между пластинами бромистого калия.

Вязкость растворимых продуктов делигнификации древесины пихты и осины измеряли на лабораторном вискозиметре «Реокинетика 2М», предназначенном для измерения стационарного значения относительной вязкости. В качестве контрольной жидкости применяли касторовое масло ($\sqrt{\rho\eta} = 30,7$) [15]. Величину вязкости исследуемого раствора рассчитывали по формуле

$$\eta_{\text{ж}} = [Z_{\text{отн.}} \times (\sqrt{\rho\eta})_{\text{к.}}]^2 \times 1/\rho_{\text{ж}},$$

где $Z_{\text{отн.}} = \Delta U_{\text{ж}}/\Delta U_{\text{к}}$, а $\Delta U_{\text{ж}} = U_{\text{ж}} - U_0$ и $\Delta U_{\text{к}} = U_{\text{к}} - U_0$.

U_0 , $U_{\text{к}}$ и $U_{\text{ж}}$ – напряжение при колебании зонда в воздухе, касторовом масле и в исследуемом растворе соответственно. Плотность лигнинсодержащих растворов определяли весовым методом в пикнометрах [13].

Термообработку образцов растворимых продуктов делигнификации древесины пихты и осины проводили нагреванием в фарфоровых чашках на песочной бане при варьировании температуры от 120 до 160 °С. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение 2 ч.

Древесные топливные брикеты получали механическим смешением при температуре 160 °С лигнинсодержащего раствора и древесного наполнителя (опилки сосны фракционного состава < 2,5 мм с влажностью 1,2 % мас.), взятых в соотношении 10-50 : 90-50, с последующим прессованием при удельном давлении 13 МПа и температуре 90 °С. После прессования древесный композит выдерживали в пресс-форме до полного остывания.

Полученные образцы древесных прессованных материалов оценивали по плотности и прочности при сжатии. Физико-механические характеристики определяли по стандартным методикам согласно ГОСТ 11368–89 «Массы древесные прессовочные. Технические условия».

Результаты и обсуждение

ИК-спектры растворимых продуктов делигнификации осины и пихты представленных образцов практически идентичны, наблюдается лишь небольшой сдвиг частот отдельных полос поглощения (рис. 1, 2).

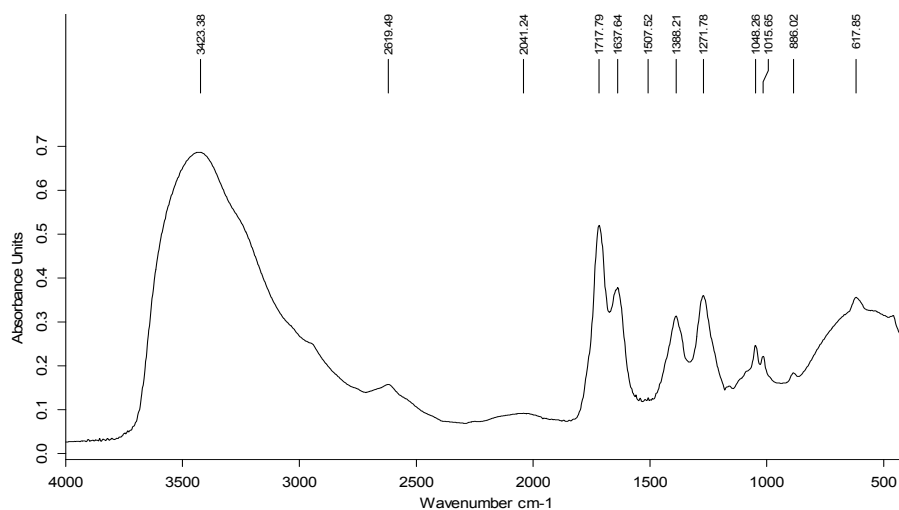


Рис. 1. ИК-спектр растворимых продуктов делигнификации древесины осины

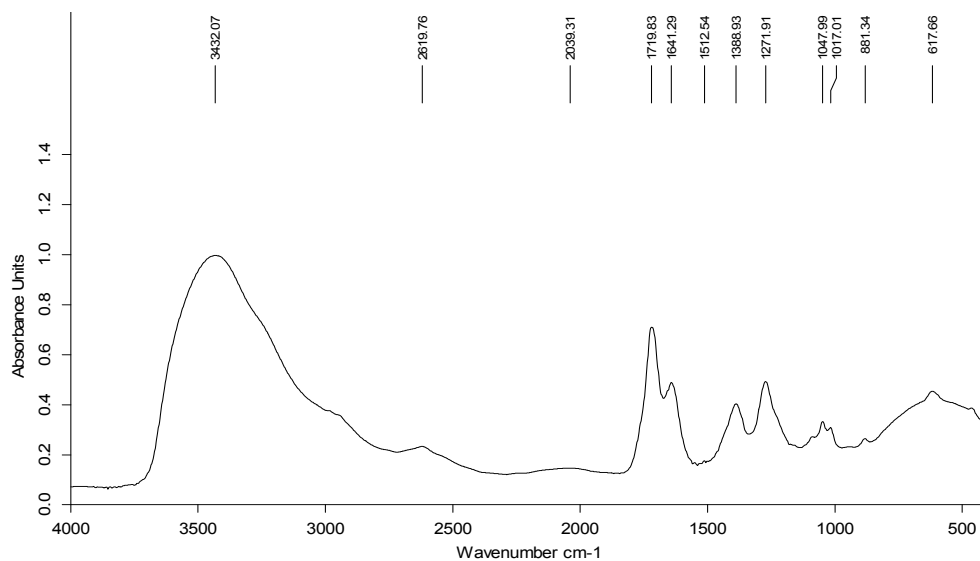


Рис. 2. ИК-спектр растворимых продуктов делигнификации древесины пихты

Для обоих спектров характерно наличие широкой полосы поглощения с максимумами в области $3460\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, свидетельствующей о присутствии алифатических и фенольных гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи.

Наличие интенсивной полосы при 1720 см^{-1} ($\nu\text{ C=O}$) и полосы при 1225 см^{-1} ($\sigma\text{ C-O}$) указывает на присутствие в составе исследуемых образцов сложных эфиров карбоновых кислот.

В области $1070\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания C-O -связей, характерные для первичных и вторичных спиртовых гидроксильных групп.

В области $900\text{--}750\text{ см}^{-1}$ наблюдаются деформационные колебания C-H -связей ароматического кольца различной степени и характера замещения.

Наличие полосы поглощения при 860 см^{-1} в спектре пихты также свидетельствует о присутствии гваяцильных соединений. Сирингильные соединения имеют полосу поглощения около 830 см^{-1} , которая проявляется в спектре растворимых веществ фракционирования древесины осины [15-17].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высоком содержании в лигнин-содержащих растворах реакционноспособных кислородсодержащих функциональных групп, что позволяет использовать их в качестве связующих при производстве древесных топливных брикетов.

Вязкость является основной реологической характеристикой для смол, используемых в качестве связующих при производстве древесных прессованных материалов. Для получения матрицы (в композите) требуется, чтобы связующие вещества обладали заданной консистенцией (вязкостью), обеспечивающей образование тонкой пленки на поверхности наполнителя, что достигается разными способами – нагреванием, растворением, эмульгированием и т. п.

Изучено влияние термообработки на вязкость растворимых продуктов делигнификации древесины пихты и осины (табл. 2).

Наличие в растворимых продуктах делигнификации фрагментов деструкции лигнина с низкой молекулярной массой с различными реакционноспособными кислородсодержащими функциональными группами, а также сахаров из гемицеллюлоз способствует, по-видимому, протеканию химических реакций с образованием более высокомолекулярных полимеров, что и приводит к возрастанию вязкости растворов.

Для исследований связующих свойств использовали растворимые продукты делигнификации древесины пихты и осины, термообработанные при $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Изучено влияние содержания лигнинсодержащих растворов на плотность и прочность на сжатие получаемых древесных топливных брикетов (табл. 3).

Как следует из полученных данных, при содержании связующих на основе лигнинсодержащих растворов пихты и осины 10-30 % мас. брикеты имеют невысокие показатели прочности при сжатии (2...15 МПа), что значительно ниже требуемых показателей древесных прессовочных масс. При повышении содержания связующего в пресс-массе до 50 % мас. прочность брикетов возрастает. Максимальную прочность при сжатии (27 МПа) имеют образцы прессованных материалов, полученные с использованием связующего на основе лигнинсодержащего раствора пихты.

Таблица 2. Влияние температуры обработки на вязкость растворимых продуктов делигнификации древесины

Температура термообработки, $^\circ\text{C}$	Вязкость, МПа/с	
	Пихта	Осина
Без термообработки	3,7	1,9
120	12,19	9,42
140	23,99	24,37
160	65,73	63,79

Таблица 3. Физико-механические характеристики древесных композитов со связующим на основе лигнинсодержащих растворов делигнификации древесины пихты и осины

Концентрация связующего, %	Пихта		Осина	
	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа
10	0,8815	3	0,7851	2
30	1,0541	15	1,0376	13
40	1,1096	22	1,1026	19
50	1,1195	27	1,1097	22

При увеличении содержания связующих на основе лигнинсодержащих растворов пихты и осины в пресс-массе от 10 до 30 % мас. плотность древесных композитов повышается на 20 %. Дальнейшее увеличение содержания связующего в пресс-массе до 50 % мас. приводит к повышению плотности древесных брикетов лишь на 5 %. По-видимому, при содержании связующего в древесном композите 40–50 % мас. в данных условиях прессования происходит наиболее полное взаимодействие между связующим и наполнителем.

Водостойкость прессованных материалов – одна из основных характеристик древесных композитов. Полученные связующие на основе лигнинсодержащих растворимых продуктов делигнификации древесины пихты и осины имеют невысокие показатели водостойкости. Вероятно, содержание в лигнинсодержащих растворах полисахаридов (до 9 % мас.) и растворимой целлюлозы, а также высокое содержание реакционных групп низкомолекулярного лигнина способствуют увеличению водопоглощения древесных топливных брикетов. Поэтому для увеличения водостойкости топливных брикетов со связующим на основе лигнинсодержащих растворимых продуктов необходимо применение гидрофобизирующих добавок к пресс-массе или водостойких упаковочных материалов.

Заключение

С использованием метода ИКС установлено наличие высокого содержания кислородсодержащих функциональных групп в составе растворимых продуктов каталитической делигнификации древесины пихты и осины пероксидом водорода в среде разбавленной уксусной кислоты при 100 °С и атмосферном давлении.

Термообработка растворимых продуктов делигнификации древесины пихты и осины при 160 °С в течение 2 ч позволяет получать связующие вещества с вязкостью, которая соответствует промышленным смолам, применяемым при производстве древесных композиционных материалов.

Определены оптимальные технологические параметры получения древесных топливных брикетов с высокой прочностью при использовании растворимых продуктов делигнификации древесины: содержание связующего в пресс-массе 40–50 % мас., температура прессования 90 °С, давление прессования 13 МПа.

Список литературы

1. Гелес И.С. Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилизации. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 499 с. [Geles I.S. Wood raw materials – a strategic framework and reserve civilization. Petrozavodsk: Korelskiy Scientific Center of RAS. 2007. 499 p. (in Russ.)].
2. Сальников А.Л., Мучоно Р., Ряднов А.И., Давыдова С.А., Беспалова О.Н. К вопросу о производстве биопеллет в России // *Естественные науки*. 2011. №3 (36). С. 90-97. [Salnikov A.L., Muchono R., Ryadnov A.I., Davidov S.A., Bepalova O.N. To the issue of biopellets manufacturing in Russia. *Natural Sciences* 2011. №3 (36), С.90- 97. (in Russ.)].
3. Севастьянов, С.Н. Биоэнергетика. Древесные (топливные) гранулы // *Вестник ОГУ*. 2009. № 10 (104). С. 133-138. [Sevastyanov, S.N. Bioenergy. Wood (fuel) granules. *Vestnik OSU* 2009. Vol.10 (104), С.133-138. (in Russ.)].
4. Lin Q., Chen N., Bian L., Fan M. Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2012. Vol. 34. С.11–17.
5. Кручинина Е.В., Заходякин Г.В. Стратегическое планирование цепи поставок в производстве биотоплива из отходов гидролизного лигнина с использованием компьютерных средств моделирования // *Успехи в химии и химической технологии* 2011. Т. XXV, № 13 (129)/ С. 7-10. [Kruchinina E.V., Zahodyakin G.V. Strategic planning of the supply chain in the production of biofuels from waste hydrolytic lignin using computer modeling tools. *Successes in chemistry and chemical technology* 2011. Vol. XXV, 13(129), С. 7-10. (in Russ.)]
6. Дейнеко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // *Химия растительного сырья*. 2012. №1. С. 5-20 [Deyneko I.P. Disposal of lignins: achievements, problems and prospects. *Chemistry of plant raw materials* 2012. Vol.1, С.5-20. (in Russ.)]
7. Ghaffar S.H., Fan M. Lignin in straw and its applications as an adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2014. Vol. 48. С. 92–101.
8. Веприкова Е.В., Чунарев Е.Н., Щипко М.Л., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Исследование связующих свойств автогидролизованной древесины осины // *Химия растительного сырья*. 2012. № 4. С. 49-54. [Veprikova E.V., Chunarev E.N., Shchipko M.L., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Investigation of binding properties of autohydrolyzed aspen wood. *Chemistry of plant raw materials* 2012. Vol.4. С. 49-54. (in Russ.)].
9. Gosselink Richard J.A., van Dam J. E. G., de Jong Ed. Effect of periodate on lignin of wood adhesive application // *Holzforschung* 2011. Vol. 65 (2). P. 155-162.
10. Евдокимов Н.В., Александров А.В. Разработка технологии брикетирования древесных отходов с использованием связующей композиции на основе механоактивированного гидролизного лигнина // *Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика*. 2014. № 2–3 (7-3). P. 65-68. [Evdokimov N.V., Aleksandrov A.V Development of technology for briquetting wood waste using the binder composition on the basis of mechanically hydrolytic lignin. *Actual research directions of the XXI century: Theory and Practice* 2014. № 2–3 (7-3). P. 65-68. (in Russ.)].
11. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В. Каталитические методы переработки древесины в целлюлозу с низким содержанием лигнина // *Целлюлоза. Бумага*.

Картон 2007. № 12. С. 27-30. [Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V. Catalytic methods for recycling wood pulp with a lower lignin content. Cellulose. Paper. Cardboard 2007. №12. P.27-30. (in Russ.)].

12. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Celzard A., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M., Petrov A.V. Binding properties of lignins obtained at oxidative delignification of wood and straw // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2011. Vol. 1(4). P. 3-10.

13. Оболенская А. В., Ельницкая З.П., Леонович А.А Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 321с [Obolenskaya A.V., El'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose М.: Publishing House Ecology, 1991. 321p. (in Russ.)]

14. Кей Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: Гос. Изд. Физмат. литературы, 1962. 247 с. [Kay J., Lebi T. Tables of physical and chemical constants. М.: State. Publishing House of. Physical and mathematical References, 1962. 247p. (in Russ.)]

15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1964. 590 с. [Bellamy, L. Infrared spectra of complex molecules. Moscow: Publishing House of Foreign Literature, 1964. 590p. (in Russ.)]

16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с. [Gordon, A., Ford R. Sputnik chemist. М.: Publishing House «Mir», 1976. 542 p. (in Russ.)]

17. Методы исследования древесины и ее производных / Под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2002. 160 с.[Methods of wood and its derivatives. Under Ed. N.G. Bazarnova. Barnaul: Publishing House of the Alt.SU, 2002. 160p. (in Russ.)]