

УДК 676.164

Свойства энтеросорбентов, полученных из автогидролизованной коры березы

Е. В. ВЕПРИКОВА¹, С. А. КУЗНЕЦОВА^{1,2}, Н. В. ЧЕСНОКОВ^{1,2}, Б. Н. КУЗНЕЦОВ^{1,2}¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск 660036 (Россия)E-mail: veprikova2@mail.ru²Сибирский федеральный университет,
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

(Поступила 09.04.12; после доработки 11.05.12)

Аннотация

Исследована предварительная активация коры березы водяным паром в условиях взрывного автогидролиза. Установлено, что в результате предварительной обработки сорбционная активность полученных энтеросорбентов по метиленовому синему и желатину существенно возрастает. Сопоставлены свойства энтеросорбентов из автогидролизованного луба и бересты коры березы. Определены условия активации коры березы взрывным автогидролизом, позволяющие получать энтеросорбенты, которые по величине сорбции метиленового синего и желатина превосходят промышленный энтеросорбент “Полифепан”.

Ключевые слова: кора березы, луб, береста, взрывной автогидролиз, энтеросорбент

ВВЕДЕНИЕ

Отходы древесной коры, которые образуются при заготовке древесины, представляют собой ценное возобновляемое сырье для получения продуктов различного практического назначения – удобрений, кормовых добавок, дубильных веществ, сорбентов и др. Наиболее перспективным направлением утилизации коры березы считается получение биологически активных веществ (бетулина, антоцианидиновых красителей и др.) [1–4]. Из луба и коры березы были получены энтеросорбенты, которые по своим свойствам не уступают промышленному аналогу марки “Полифепан” из гидролизного лигнина [5, 6]. Интерес к энтеросорбентам в современной медицине постоянно растет благодаря возможности использовать их для удаления токсинов различной природы. В настоящее время большое внимание уделяется разработке способов модификации известных энтеросорбен-

тов, обеспечивающих увеличение их сорбционной активности и селективности [7, 8].

Цель данной работы – изучение влияния предварительной активации березовой коры водяным паром в условиях взрывного автогидролиза на сорбционные свойства получаемых энтеросорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения энтеросорбентов использовали измельченную воздушно-сухую кору березы (остаточная влажность 6.5%), содержащую (35±1)% бересты. Фракционный состав исходного сырья приведен на рис. 1.

Образцы березовой коры с содержанием бересты (25±1)% получали удалением (отсевом) из исходной коры фракции 5–7 мм, состоящей только из бересты. Образцы, содержащие (50±1) и (70±1)% бересты, готовили путем введения в исходное сырье дополни-

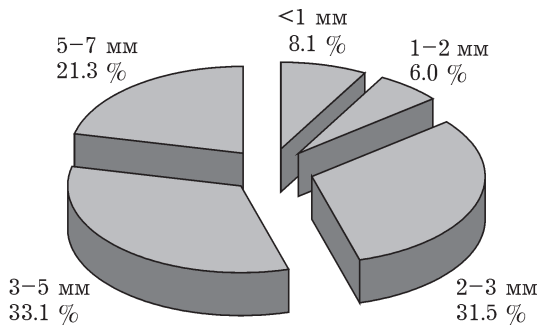


Рис. 1. Фракционный состав коры березы.

тельного количества бересты с размером частиц 2–3 мм.

Предварительную активацию исходного сырья осуществляли в процессе взрывного автогидролиза на установке, описанной в работе [9]. Температуру варьировали в интервале 130–190 °С, давление водяного пара – от 2.5 до 4.0 МПа, продолжительность обработки – от 30 до 120 с. Сброс давления в реакторе после завершения активации производили с помощью шарового крана в течение 1 с для создания эффекта “взрыва”.

Воздушно-сухую активированную кору березы использовали для получения энтеросорбентов по схеме, представленной на рис. 2.

Разделение автогидролизованной коры березы на луб и бересту осуществляли флотацией в воде в аппарате 2. Подачу активированной коры в аппарат 2 и реактор 3 производили из бункера-дозатора 1. Для получения энтеросорбентов воздушно-сухие автогидролизированные образцы коры, луба и бересты обрабатывали раствором 2 % NaOH в реакто-

ре 3 при температуре (70±5) °С, гидромодуле 5 и перемешивании в течение 1 ч. По окончании процесса раствор щелочи отделяли на фильтре 4, энтеросорбент трижды промывали водой в реакторе (5). Условия промывки водой: температура (20±2) °С, гидромодуль 4, перемешивание, продолжительность каждой промывки 40 мин. Энтеросорбент отделяли от промывных вод фильтрацией. Остатки щелочи в энтеросорбенте нейтрализовали раствором 1 % HCl в реакторе-нейтрализаторе 6 и затем промывали водой в реакторе 5 по методике, описанной в работе [5]. Образцы энтеросорбентов сушили при (50±5) °С 7 и измельчали 8 до размера частиц менее 250 мкм.

Сорбционную активность энтеросорбентов определяли по маркерным веществам, традиционно используемым для характеристики таких материалов: по йоду (A_{I_2} , ГОСТ 6217–74), метиленовому синему (A_{MC} , ТУ 6-09-29–76) и желатину ($A_{жел}$). Сорбцию желатина (при pH 6.5) проводили по методике, описанной в работе [10].

Все представленные в работе результаты (в пересчете на абсолютно сухую массу (а. с. м.) сорбента) являются усредненным значением трех измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по сорбционной активности энтеросорбентов, полученных из активированных взрывным автогидролизом образцов коры березы, луба и бересты, приведены в табл. 1.

Видно, что по величине сорбции метиленового синего энтеросорбенты, полученные

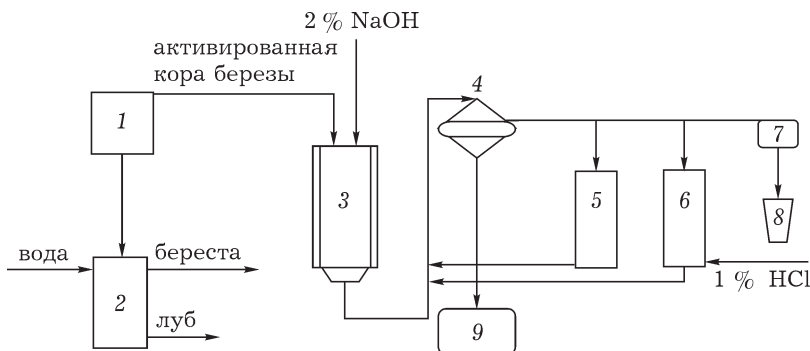


Рис. 2. Схема получения энтеросорбентов: 1 – бункер-дозатор; 2 – аппарат для флотации; 3 – реактор щелочной обработки; 4 – фильтр; 5 – реактор для промывки водой; 6 – реактор-нейтрализатор; 7 – сушилка; 8 – измельчитель; 9 – сборник фильтратов.

ТАБЛИЦА 1

Влияние активации коры березы, луба и бересты взрывным автогидролизом на свойства полученных энтеросорбентов. Содержание бересты в коре березы (25±1) %

| Исходное сырье | Условия активации | Сорбционные свойства | | |
|----------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|----------------------|
| | | $A_{\text{МС}}$, мг/г | $A_{\text{желл}}$, мг/г | A_{I_2} , % |
| Кора березы | 150 °С, 4,0 МПа, 60 с | 126.9±2.8 | 68.5±2.4 | 29.8±1.2 |
| Луб | 150 °С, 4,0 МПа, 60 с | 97.0±2.1 | 38.1±1.5 | 22.2±0.9 |
| Береста | 150 °С, 4,0 МПа, 60 с | 52.1±1.4 | 75.3±2.8 | 34.1±1.4 |
| Кора березы | 170 °С, 2,5 МПа, 60 с | 124.8±2.6 | 53.8±1.7 | 28.5±1.3 |
| Луб | 170 °С, 2,5 МПа, 60 с | 134.8±3.2 | 38.1±1.2 | 24.1±1.2 |
| Береста | 170 °С, 2,5 МПа, 60 с | 52.8±2.1 | 104.8±3.1 | 32.6±1.5 |
| Кора березы | 220 °С, 2,5 МПа, 30 с | 118.3±2.7 | 68.6±2.6 | 25.1±1.2 |
| Луб | 220 °С, 2,5 МПа, 30 с | 129.7±3.3 | 39.1±2.2 | 21.4±0.8 |
| Береста | 220 °С, 2,5 МПа, 30 с | 67.5±2.6 | 121.5±3.7 | 27.7±1.3 |
| Кора березы | Без активации | 59.8±2.2 | 45.5±1.9 | 27.8±1.2 |
| Луб | « « | 58.3±2.2 | 40.6±1.8 | 25.7±1.1 |
| Береста | « « | 56.7±2.1 | 48.8±2.1 | 35.9±1.3 |

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3: $A_{\text{МС}}$, $A_{\text{желл}}$, A_{I_2} – сорбционная емкость по метиленовому синему, желатину, йоду соответственно (в пересчете на а. с. м. сорбента).

из автогидролизованной коры березы и луба, примерно вдвое превосходят образцы из исходной коры. Сорбция желатина энтеросорбентами из автогидролизованной коры березы в 1.2–1.5 раза выше по сравнению с образцом из исходной коры. Энтеросорбенты из исходного и автогидролизованного луба имеют примерно одинаковые значения сорбционной емкости по желатину (в пределах 40 мг/г). Более существенное возрастание сорбционной емкости по желатину (более чем в 2 раза) наблюдается для энтеросорбентов, полученных из бересты, автогидролизованной при температуре 220 °С, давлении пара 2.5 МПа в течение 30 с.

Предварительная активация взрывным автогидролизом практически не влияет на сорбционную активность энтеросорбентов, полученных из коры березы, луба и бересты, в отношении йода.

Известно, что сорбция йода из водного раствора используется для оценки наличия микропор размером до 1 нм [12]. Следовательно, наблюдаемое возрастание сорбции метиленового синего энтеросорбентами, полученными из автогидролизованной коры и луба березы, при сохранении величины сорбционной активности по йоду может быть связано с увеличением в их пористой структуре количества пор с размером более 1 нм.

Таким образом, предварительная активация коры березы взрывным автогидролизом

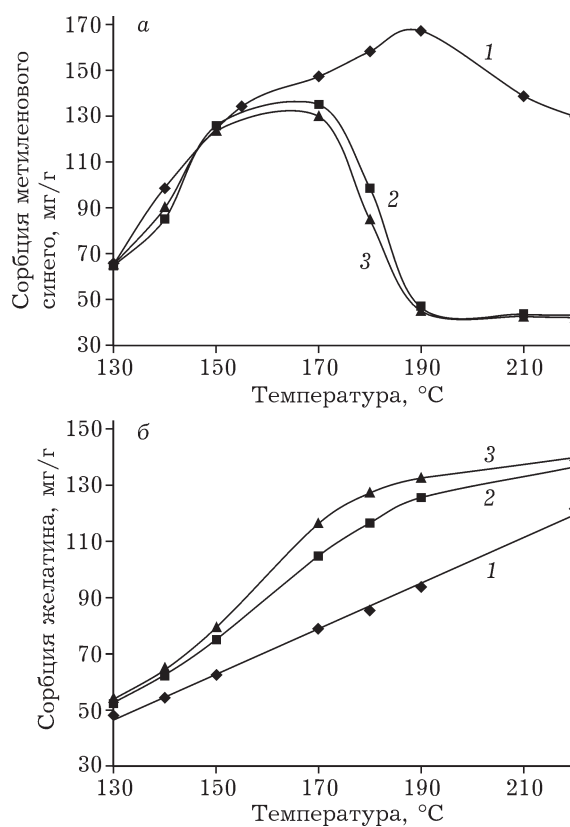


Рис. 3. Влияние температуры взрывного автогидролиза луба коры березы на сорбционную активность полученных энтеросорбентов по метиленовому синему (а) и желатину (б). Давление пара 2.5 МПа; продолжительность обработки, с: 30 (1), 60 (2), 120 (3).

оказывает различное влияние на сорбционную активность по метиленовому синему и желатину энтеросорбентов, полученных из ее составляющих (луба и бересты). Существенное увеличение сорбции метиленового синего наблюдается только для сорбентов, полученных из автогидролизованного луба. Увеличение сорбции желатина характерно для энтеросорбентов, полученных из автогидролизованной бересты. Сорбционная емкость по желатину для энтеросорбентов из луба не превышает 39.1 мг/г, а по метиленовому синему для энтеросорбентов из активированной бересты – 67.5 мг/г.

Вариация условий предварительного автогидролиза (температуры, давления водяного пара и продолжительности обработки) оказывает различное влияние на сорбционную активность энтеросорбентов, полученных из луба и бересты коры березы. Зависимость от температуры взрывного автогидролиза величины сорбции метиленового синего энтеросорбентами, полученными из активированного луба, имеет экстремальный характер (рис. 3, а).

Максимальное значение сорбции метиленового синего достигается для энтеросорбента из луба, активированного автогидролизом при температуре 190 °С в течение 30 с. Увеличение продолжительности активации луба приводит к уменьшению сорбции энтеросорбентом метиленового синего при температурах выше 170 °С. Например, увеличение продолжительности автогидролиза луба при 190 °С с 30 до 60 с сопровождается снижением сорбции метиленового синего в 3.6 раза.

Сорбция желатина энтеросорбентами из активированной бересты возрастает как с повышением температуры, так и с увеличением продолжительности взрывного автогидролиза (см. рис. 3, б).

Наибольшее увеличение сорбции желатина наблюдается для энтеросорбентов, полученных из бересты, которая была автогидролизована в течение 60–120 с. Наиболее высокой сорбционной емкостью по желатину (139.8 мг/г) обладает энтеросорбент, полученный из бересты, активированной при 220 °С в течение 120 с.

Изучено влияние давления водяного пара в процессе активации луба и бересты коры березы на сорбцию метиленового синего и

желатина полученными энтеросорбентами. В случае активации луба и бересты при температуре 190 °С в течение 30 с наблюдается четкая зависимость сорбционных свойств полученных энтеросорбентов от давления пара (рис. 4).

Изменение давления пара в процессе взрывного автогидролиза оказывает различное влияние на сорбционные свойства энтеросорбентов, полученных из луба и бересты коры березы. Так, повышение давления пара в процессе активации от 2.5 до 4.0 МПа приводит к снижению сорбционной активности энтеросорбента из луба по метиленовому синему примерно на 32 % и к повышению сорбции желатина энтеросорбентом из бересты на 33 %.

На основании анализа полученных экспериментальных данных определены оптимальные условия процесса взрывного автогидролиза, которые обеспечивают максимальные значения сорбции метиленового синего для энтеросорбента из луба и сорбции желатина для энтеросорбента из бересты березы: 190 °С, 2.5 МПа, 30 с для луба и 220 °С, 4.0 МПа, 120 с для бересты.

В табл. 2 сопоставлены данные по сорбционной активности энтеросорбентов, полученных из луба, бересты, коры березы, и промышленных энтеросорбентов “Полифепан”.

Энтеросорбент из коры березы, активированной взрывным автогидролизом при 190 °С и давлении пара 2.5 МПа в течение 30 с, превосходит “Полифепан” по сорбции метиленового синего и желатина в 2.5 и 1.5 раза соответственно. Энтеросорбент из луба по сорбции метиленового синего превосходит “Поли-

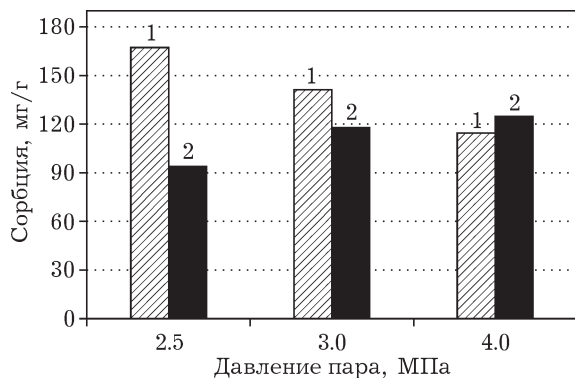


Рис. 4. Влияние давления пара в процессе активации луба и бересты при 190 °С в течение 30 с на сорбционные свойства полученных энтеросорбентов: 1 – сорбция метиленового синего энтеросорбентами из луба; 2 – сорбция желатина энтеросорбентами из бересты.

ТАБЛИЦА 2

Сравнительные характеристики энтеросорбентов из автогидролизovaných коры березы, луба, бересты и их промышленных аналогов. Содержание бересты в коре березы (25±1) %

| Энтеросорбенты | Условия активации | Сорбционные свойства | | |
|---------------------------|------------------------|----------------------|------------------|---------------|
| | | A_{MC} , мг/г | $A_{жел}$, мг/г | A_{I_2} , % |
| Кора | 190 °С, 2.5 МПа, 30 с | 148.2±3.1 | 53.6±2.3 | 24.1±1.2 |
| Луб | 190 °С, 2.5 МПа, 30 с | 167.3±3.4 | 37.7±1.7 | 22.6±0.9 |
| Береста | 190 °С, 2.5 МПа, 30 с | 60.7±2.1 | 93.8±3.2 | 28.5±1.2 |
| Кора | 220 °С, 4.0 МПа, 120 с | 45.3±1.7 | 67.1±3.1 | 24.4±1.4 |
| Луб | 220 °С, 4.0 МПа, 120 с | 43.1±1.3 | 38.5±2.8 | 21.4±1.5 |
| Береста | 220 °С, 4.0 МПа, 120 с | 47.5±1.6 | 146.9±4.7 | 28.7±1.8 |
| Полифепан, ООО “Экосфера” | – | 56.8±2.3 | 34.8±1.4 | 26.5±1.2 |
| Полифепан, АО “Сайнтэк” | – | 57.1±2.2 | 35.6±1.5 | 29.2±1.3 |

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

фепан” и сопоставим с ним по сорбции желатина. Энтеросорбент из автогидролизованной бересты характеризуется большей сорбционной активностью по желатину, нежели “Полифепан”, что позволяет использовать его для эффективного выведения токсинов белковой природы.

В табл. 3 представлены данные по сорбционной активности энтеросорбентов из коры березы с разным содержанием бересты, активированной при температуре 190 °С, давлении пара 2.5 МПа и продолжительности 30 с.

Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением содержания бересты в исходном сырье сорбционная активность энтеросорбентов по желатину возрастает. В то же время при этом сорбция метиленового синего уменьшается и сопоставима с сорбцией метиленового синего на промышленных образцах “Полифепана” (см. табл. 2).

Таким образом, повышение сорбции желатина, моделирующего белковые токсины,

энтеросорбентами из активированной в условиях взрывного автогидролиза коры березы может быть достигнуто за счет увеличения температуры, давления водяного пара и продолжительности активации, а также содержания бересты в исходном сырье. Очевидно, что повышение содержания бересты в исходном сырье требует меньших затрат, нежели изменение условий процесса активации березовой коры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что предварительная активация коры березы взрывным автогидролизом позволяет существенно увеличить сорбционную активность энтеросорбентов по метиленовому синему и желатину.

Определены условия взрывного автогидролиза коры березы и величина содержания бересты в сырье, которые обеспечивают сочетание высокой сорбции этих маркеров энтеросорбентом: температура 190 °С, давление пара 2.5 МПа, время обработки 30 с; содержание бересты около 25 %. Такой энтеросорбент по сорбционной емкости по отношению к метиленовому синему и желатину превосходит промышленный энтеросорбент “Полифепан” в 2.5 и 1.5 раза соответственно.

Установлено, что увеличение содержания бересты в исходном сырье – эффективный способ повышения сорбционной активности полученных энтеросорбентов в отношении желатина.

ТАБЛИЦА 3

Влияние содержания бересты в исходном сырье на свойства энтеросорбентов

| Содержание, мас. % | Сорбционная активность, мг/г | |
|--------------------|------------------------------|-----------|
| | A_{MC} | $A_{жел}$ |
| 25±1 | 148.2±3.1 | 53.6±2.3 |
| 35±1 | 86.7±2.8 | 58.8±2.5 |
| 50±1 | 74.2±2.6 | 70.4±3.1 |
| 70±1 | 56.9±2.1 | 80.9±3.3 |

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кислицин А. Н. // Химия древесины. 1994. № 3. С. 3–28.
- 2 Пат. 2074867 РФ, 1997.
- 3 Толстиков Г. А., Флехтер О. Б., Шульц Э. Э. // Химия уст. разв. 2005. Т. 13, № 1. С. 1–30.
- 4 Кузнецова С. А., Левданский В. А., Кузнецов Б. Н., Щипко М. Л., Рязанова Т. В., Ковальчук Н. М. // Химия уст. разв. 2005. Т. 13, № 3. С. 401–409.
- 5 Пат. 2311954 РФ, 2007.
- 6 Пат. 2389498 РФ, 2010.
- 7 Пьянова Л. Г. // Химия уст. разв. 2011. Т. 20, № 1. С. 113–122.
- 8 Николаев В. Г. // Вестн. проблем биологии и медицины. 2007. № 4. С. 7–17.
- 9 Веприкова Е. В., Терещенко Е. А., Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н. // Экология и пром-сть России. 2011. № 3. С. 16–20.
- 10 Маркелов Д. А., Ницак О. В., Геращенко И. И. // Хим.-фарм. журн. 2008. Т. 42, № 7. С. 30–33.
- 11 Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э., Леман И. Основы биохимии / под ред. Ю. А. Овчинникова. М.: Мир, 1981. Т. 2. 726 с.
- 12 Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды Л: Химия, 1982. 168 с.
- 13 Гравитис Я. А. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 3–21.