

## NÉHÁNY CELLULÓZ KINYERÉSI MÓDSZER VIZSGÁLATA HAZAI XILITMINTÁKON

Írta: SIPOS SÁNDOR

A *xilit*, fiatal barnaszén jól látható fás szerkezettel, amely nagy mennyiségben található hazánkban a Mátra vidékén, a Dunántúlon Herend, Várpalota környékén, különösen nagy mennyiségben fordul elő az NDK-ban a kelet-elbai vidékeken és a Lengyel Népköztársaságban. VAN KREVELEN [1] a *xilit* elnevezés helyett a *fa-lignit* elnevezést tartja helyesebbnek, amelynél a fa morfológiai fás szerkezete még jól látható. Közép-Európában gyakoribb a *xilit* elnevezés.

A xilitek cellulóztartalmának kivonásával többen foglalkoztak. Az eljárások nagy része abból az alap gondolatból indult ki, hogy ezeket a fás szerkezetű termékeket, a fához hasonlóan lehet feldolgozni.

E. PREU és J. DIETZE [2] a fa lúgos feltáráshoz hasonló módszerrel végzett cellulóz-kivonást, amelynek során azt tapasztalták, hogy a kapott cellulóz mennyisége nagymértékben függ a feltárás körülményeitől. A minőséget illetően morfológiai vizsgálatokat végeztek, amely egyes esetekben porszerű, más esetekben szemmel is jól látható szálás szerkezetű cellulózt eredményezett. A morfológiai vizsgálaton túl azonban a cellulóz szerkezetét nem vizsgálták.

E. PREU kísérleteket végzett xilitekből történő cellulóz kinyerésére ugyancsak a fa technológiájából ismert szulfitos eljárással, ez azonban nem vezetett eredményre. Erről tudósít munkájában R. BEISCHLAG is [3].

Ebben az összefüggésben jelentek meg G. KOWALSKI és ROSINSKY [4] munkái, akik xilitikus barnaszének cellulóztartalmának fizikai vizsgálatával foglalkoztak.

A fent említett módszerek és azok eredményei alapján kezdtem meg hazai *xilit* mintákon vizsgálataimat. Munkám során először lúgos feltárást végeztem, majd a fa technológiájában használatos, de xilitek cellulóztartalmának kinyerésére még nem ismeretes más módszerek alkalmazási lehetőségeit vizsgáltam meg. Nevezetesen a klórdioxid- és salétromsavval történő feltárási módszerek körülményeit határoztam meg az adott hazai minták esetében. Végezetül az azonos mintákból kiindulva, a különböző módszerek által szolgáltatott cellulóz mennyiségi és minőségi összehasonlítása alapján az alkalmazott módszerek összehasonlítására nyílt lehetőség.

A vizsgálatokat a következő három lelőhelyről származó mintán végeztem el:

1. *Ecséd*. Felszíni fejtésből kiválasztott szép fás szerkezetű egyedi darab, a telep pleisztocén képződmény.
2. *Gyöngyös-Visonta*. Jelenleg fejtés alatt levő bányájából származó, átlagos fás szerkezetű pleisztocén korú minta.
3. *Herend*. Ugyancsak mélyművelésű, a telep alsó rétegéből származó átlagos fás szerkezetű miocén minta.

Cél volt először a próbák közül kiválasztani a cellulóz kinyerésére legalkalmasabbat, miután előzőleg említett kutatók, továbbá PREU és LISSNER [5]

is arról tudósított, hogy hasonló morfológiai szerkezetű kiindulási anyagok igen eltérő kémiai összetétellel rendelkezhetnek.

A kiválasztás céljából E. HÄGGLUND [6] szerint a próbákon teljes hidrolízist hajtottam végre és a kapott glükózt SCHOORL- és REGENBOGEN [7] módszerével jodometriásan határoztam meg. Az eredmények az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat

M i n t a	Hidrolizált rész glükózként meghat. %-ban	A hidrolízis maradéka %-ban
Ecséd	53,87	45,43
Gyöngyös-Visonta	11,14	87,00
Herend	33,5	47,1

A magas 53,87%-os glükóz rész természetesen nem tekinthető tisztán a cellulóz hidrolíziséből kapott glükóz mennyiségének, miután más anyagok pl. a hemicellulózok is glükózra hidrolizálnak.

Először a legnagyobb cellulóztartalommal rendelkező ecsédi xiliten végeztem el a vizsgálatokat, majd összehasonlító adatok nyerése céljából a többi próbán is.

PREU és DIETZE szerint az ecsédi xiliten V2A autoklávban alkálikus feltárást hajtottam végre különböző hőmérsékleten, változó lúgkoncentráció és főzési idő mellett. A feltárások során kapott cellulóz a körülményektől függően igen változó mennyiségű és minőségű volt. A kapott eredmények a 2., illetőleg 3. táblázatban láthatók.

A 2. számú táblázat mutatja az ecsédi xilit lúgos feltárást 2 n NaOH-al 2 órás főzési idő mellett különböző hőmérsékleten.

A maradék mennyisége 150° C-os hőmérsékletig inhomogén, így további vizsgálatra nem alkalmas. 160° C feletti feltárást során homogén termékhez jutottam, amely világosbarna szálak szerkezetű. A maradék mennyisége a hőmérséklet emelésével állandóan csökken, 190° C-nál már jelentéktelen mennyiségű. Vizsgálva a 160, 170 és 180° C-nál kapott feltárási maradékot, tapasztalható, a hőmérséklet emelésével a cellulóztartalom növekedése és ezzel párhuzamosan a kísérő szennyezés csökkenése. Természetes, hogy a kiindulási teljes anyagmennyiségre vonatkoztatott cellulóztartalom a feltárást során történő lebomlás következtében csökken.

A 3. táblázat mutatja az ecsédi xilit lúgos feltárást 1 n NaOH-val 2 órás főzési idő mellett különböző hőmérsékleten.

Alacsonyabb lúgkoncentráció mellett 160° C-on, valamint ennél alacsonyabb hőmérsékleti értékeknél a feltárást inhomogén termék képződésére vezet. Ezen értékek ezért a táblázatban nem szerepelnek. 170 és 180° C mellett eredményes a folyamat, míg 190° C-on éppen úgy, mint más lúgkoncentráció mellett ebben az esetben is a maradék jelentéktelen mennyiségű. Ez tehát azt bizonyítja, hogy ezen a hőmérsékleten (általában 12 at. nyomás felett) függetlenül

2. táblázat

Főzési hőmérséklet °C	Maradék %-ban	Maradék cellulóz-tartalma %-ban	Kísérő szennyezés %-ban	Összanyagra számított cellulóz mennyisége %-ban
100	98,4 inhomogén	—	—	—
130	76 inhomogén	—	—	—
150	63 inhomogén	—	—	—
160	53,91	91,77	7,03	45,52
170	40,9	93,43	5,41	37,35
180	25,87	94,51	4,42	22,5
190	jelentéktelen mennyiség	—	—	—

3. táblázat

Főzési hőmérséklet °C	Maradék %-ban	Maradék cellulóz-tartalma %-ban	Kísérő-szennyezés %-ban	Összanyagra számított cellulóz mennyisége %-ban
160	67,4 inhomogén	—	—	—
170	47,8	91,44	8,4	43,6
180	38,05	98,84	1,49	34,6
190	jelentéktelen mennyiség	—	—	—

a lúg koncentrációjától a cellulóz teljesen lebomlik. A maradék mennyisége és minősége, valamint a szennyezés jelenléte hasonló lefutást mutat a 2. táblázat adataival. Kiemelhető ezen belül 180° C mellett a maradék igen magas cellulóz-tartalma, amelyet aránylag kismértékű szennyezés kísér.

Összehasonlítva a 2. és 3. táblázat adatait tapasztalhatjuk, hogy *nagyobb lúgkoncentráció mellett alacsonyabb hőmérsékleten nyerhető megközelítőleg olyan termék, amelyet kisebb lúgkoncentráció esetén magasabb hőmérsékleten nyerünk.*

(Lásd a 2. táblázat 160 és 170° C-os hőmérsékleténél és a 3. táblázat 170 és 180° C-os hőmérsékletéhez tartozó eredményeket.)

*Alacsonyabb lúgkoncentrációnál a feltárás eredménytelen, töményebb lúg esetén viszont a cellulóz erősen roncsolódik.*

Egy kiválasztott lúgkoncentráció és hőmérséklet mellett növelve a főzés idejét 2 órától 4, ill. 8 órára a következők tapasztalhatók: 4 órás főzés során a kapott termék mennyisége kis mértékben csökken a 2 órás feltárás során kapott termék mennyiségéhez viszonyítva, amely súlycsökkenés főleg a szennyezések oldódásának következménye. Ilyen körülmények között tehát tisztább cellulóz nyerhető. 8 órás főzés során a csökkenés lényeges, a szennyezések mellett már jelentős mennyiségű cellulóz lebomlása következik be.

Osszehasonlító adatok nyérése céljából a 4. sz. táblázatban különböző lelőhelyről származó mintákon a megadott körülmények között elvégzett feltárás során kapott eredményeket foglaltam össze.

4. táblázat

Leelőhely	Feltárási körülmények	A maradék mennyisége %-ban	A maradék cellulóztart. %-ban	A kísérő szennyezés %-ban	Összanyagra számított cell. tart. %-ban
Herend	1 n NaOH 170° C 2 óra	20,5	82,00	14,19	16,85
Gyöngyös-Visonta	2 n NaOH 170° C 2 óra	20,00	52,00	41,4	10,4
Gyöngyös-Visonta	1 n NaOH 170° C 2 óra	22,00	50,8	48,3	11,2

Mint a teljes hidrolízisből megállapítást nyert, a fenti minták cellulóztartalma lényegesen kisebb. A feltárási körülmények megválasztását a cellulóz később tárgyalandó vizsgálatai indokolták.

Az ecsedi tapasztalatokból látható volt ezeknek a mintáknak magas szennyezettsége, amelynek eredményeképpen a nyert cellulóz színe sötétbarna, szemben az előző feltárások világosabb színével.

A fa technológiájából ismeretes a cellulóztartalomnak klór-dioxiddal való kinyerése, amelyet vörös bükkfából E. SCHMIDT [8] valósított meg. Az általa alkalmazott eljárás természetesen nem hozott kielégítő eredményt a xiliteknél. Feladat volt a megfelelő körülmények (klórdioxid koncentráció, feltárási idő, stb.) kiválasztása.

A klór-dioxid előállítására E. SCHMIDT [9, 10], valamint koncentrációjának meghatározására [11] szerint történt.

A vizsgálatokat ecsedi mintákon végeztem el. *A klórdioxid oldat koncentrációjának tág határok közötti változtatása során a 0,2%-os oldat koncentráció mellett a feltárási idő megállapítása állandó próba kivétellel történt és tapasztalt legtisztább (99,4%-os tisztaságú) hófehér terméket szolgáltatja.* A kapott cellulóz minőségének későbbi vizsgálata során is megállapítást nyert, hogy ez a koncentráció a cellulózt csak elhanyagolható mértékben támadja meg, mi-

alatt a kísérő anyagok teljes oxidációja megy végbe. A kiválasztott koncentráció mellett a feltárási idő megállapítása állandó próba kivétellel történt és a legalkalmasabb időtartam szobahőmérsékleten állandó keverés mellett 5 napnak bizonyult.

A herendi xilit 15%-os kitermelést 97%-os tisztasági fokú terméket, a gyöngyös-visontai 9,9%-os kitermelést 96%-os tisztasági fokú terméket eredményezett ezzel az eljárással a fenti körülmények között.

Ugyancsak a fa technológiájából ismeretes a salétromsavas feltárást, amely híg savval atmoszférikus nyomáson néhány órás főzést alkalmaz, majd ezt követően egy híg lúgos mosást. Ecsédi mintán elvégezve ezt az eljárást a kapott cellulóz mennyisége az előzőekhez viszonyítva feltűnően kevés (11%), minősége szemmel láthatóan igen silány, törékeny, porszerű. Míg ez a módszer a fa feldolgozása során eredményesen alkalmazható, jelen esetben a cellulóz nagymértékű lebomlását, illetve átalakulását eredményezi.

A herendi mintánál 4%-os, a gyöngyös-visontainál mindössze 2,8%-os kitermelést kaptam. Ez az eljárás tehát a xilitek esetében cellulóz kinyerésére nem alkalmas.

Az 5. sz. táblázatban az alkalmazott eljárások és az általuk szolgáltatott eredmények szerepelnek a különböző módszerek összehasonlítása céljából.

5. táblázat

Alkalmazott eljárás	Ecsédi minta		Herendi minta		Gyöngyös-visontai minta	
	Cell. tart. %-ban	Szennyezés %-ban	Cell. tart. %-ban	Szennyezés %-ban	Cell. tart. %-ban	Szennyezés %-ban
Lúgos	45,52	7,03	16,85	14,19	11,2	48,3
Klórdioxidos	40,00	elhanyagolható	15,00	2,5	9,9	3,00
Salétromsavas	11,00	elhanyagolható	4,00	elhanyagolható	2,8	elhanyagolható

A lúgos eljárás adatai közül a maximális cellulózhozam szerepel.

Az 5. táblázat adataiból megállapítható, hogy ugyanazon mintából a legmagasabb cellulózhozamot az optimális körülmények között végrehajtott lúgos feltárást biztosítja, ugyanakkor a termék szennyezettsége is legmagasabb, számértékileg jelentős. További feladat megállapítani, hogy a legmagasabb cellulózhozamnak milyen mechanikai, illetőleg szerkezeti tulajdonságok felelnek meg.

A klórdioxidos eljárás mennyiségileg valamivel kisebb kitermeléssel jár, szennyezettségi foka az előzőekkel szemben minimális. Minősége szemmel láthatóan előnyösebb.

A salétromsavas eljárásnál igen lényeges a mennyiség csökkenése. Az így kapott termék bár tiszta, szemmel látható tulajdonságai az előzőekkel szemben a legelőnytelenebbek.

A külső tulajdonságok alapján legelőnyösebbnek tekinthető a klórdioxidos eljárás. Ennek igazolására a kapott termékekkel további vizsgálatokat végeztem.

## IRODALOM

- [1] KREVELEN, D. W. VAN, SCHUYER, J.: Coal science, Amsterdam, London, New York, Princepton, 99, 1957.
- [2] PREU, E., DIETZE J.: Freib. Forsch. H. A. 148, 50, 1959.
- [3] BEYSCHLAG, R.: Braunkohle 37, 193, 1938.
- [4] KOWALSKI, G., ROSINSKY, ST.: Freib. Forsch. H. A. 119, 22, 1959.
- [5] PREU, E., LISSNER, A.: Freib. Forsch. H. A. 148, 50, 1959.
- [6] HÄGGLUND, E.: Holzchemie Z. Aufl. S. 225, Leipzig, 1939.
- [7] SCHOORL, REGENBOGEN,: Z. anal. Chem. 56, 191, 1917.
- [8] SCHMIDT, E.: Cellulosechemie 12, 201, 1932.
- [9] SCHMIDT, E.: Ber. Dtsch. Chem. Gesellsch., 56, 23, 1923.
- [10] SCHMIDT, E.: Ber. Dtsch. Chem. Gesellsch., 68, 542, 1935.
- [11] SCHMIDT, E.: Ber. Chem. Gesellsch., 54, 1860, 1921.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСКОЛЬКИХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ВИДОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО КСИЛИТА

*Ш. Шипош*

Автор сделал исследование для получения целлюлозы трёх вида ксилита, происходящего из различного местонахождения Венгрии. При щелочном выявлении в автоклаве автор испытывал, что условия выявления сильно воздействуют на количество и качество полученной целлюлозы. Автор рассматривал так же и условия выявления целлюлозного содержания ксилита с двуокисью-хлора и азотной кислотой. Наконец сравнивал примененные методы на основе количественного и качественного сравнения одинаковых видов целлюлозы, полученной с различными способами.

## EINIGE UNTERSUCHUNGEN ZUR GEWINNUNG VON ZELLULOSE AUS UNGARLÄNDISCHEN XILITPROBEN

Von

*S. Sipos*

Von dem Verfasser wurde die xilitproben drei verschiedener ungarländischer Fundstellen untersucht, der erfuhr bei dem alkalischen Aufschluss, dass die Bedingungen des Aufschlusses die Menge und die Qualität der erhaltenen Zellulose sehr beeinflussen. Ferner untersuchte er die Bedingungen der Zellulosegewinnung mit Klordioxyd und Salpetersäure. Endlich verglich er mit verschiedenen Methoden erhaltene Zellulose aus der Hinsicht der Menge und Qualität.