

HERMINA KRACH, DONATA KRUTUL

## BADANIA KRAJOWYCH ODPADÓW ROŚLINNYCH (ŁĘTY CHMIELOWE, SŁOMA, ŁUSKI RZEPAKOWE I INNE) JAKO SUROWCÓW DO PRODUKCJI FURFUROLU

W Polsce wykorzystanie odpadów roślinnych obejmuje głównie prze-  
rób odpadów drewna iglastego i liściastego. Pozostaje jeszcze wiele  
roślin, które nie są całkowicie zużytkowane, np. z chmielu użytko-  
wane są tylko szyszki, natomiast łęty są bezużytecznym odpadem,  
z którym nie wiadomo co począć, najczęściej są spalane. Z innych  
roślin, prócz łęt chmielowych, które mogłyby być w pełni zużytko-  
wane można wymienić: słomę lnu, trzcinę, łodygi tytoniu i inne.

Cennym surowcem, który można otrzymać z wymienionych odpa-  
dów roślinnych jest furfurol. Pod względem chemicznym jest to niena-  
sycony, aromatyczny aldehyd, bardzo aktywny chemicznie. Aldehyd  
ten może mieć szerokie zużytkowanie, np. jako doskonały rozpuszczal-  
nik wielu substancji, jako bardzo dobry surowiec do wyrobu mas  
plastycznych, włókien syntetycznych i innych syntetycznych polime-  
rów. Furfurol otrzymuje się przede wszystkim z niskocząsteczkowych  
węglowodanów, a zwłaszcza z pentozańców.

W Polsce furfurol produkują jedynie Zakłady Przemysłu Garbar-  
skiego w Bydgoszczy z pozostałej struzki dębowej po ekstrakcji garb-  
ników, w ilości 900 ton rocznie. Wydaje się, że ten cenny produkt po-  
winien być podstawowym surowcem w syntezie żywic sztucznych,  
klejów i innych, jak to jest w ZSRR. Odpady roślinne, aby mogły  
być dobrym surowcem do wyrobu furfurolu, muszą się odznaczać  
następującymi zaletami:

- 1) zawierać pentozańców nie mniej niż 15—20%, z wydajnością fur-  
furolu nie niższą niż 55—60% wydajności teoretycznej;
- 2) surowiec powinien być zlokalizowany na niewielkich obszarach  
w większych ilościach, przy minimalnych wydatkach na jego transport;
- 3) surowiec powinien mieć niską cenę i w miarę możliwości powi-  
nien być wykorzystany kompleksowo.

W omawianej pracy zajęto się punktem 1 i 2 problemu zużytko-  
wania odpadów roślinnych i częściowo je opracowano. Dalsze opra-  
cowania wytypowanego problemu będą przedmiotem następnych prac.

Tabela 1

## Wytypowane rośliny i ich uprawa na terenie Polski

Rodzaj roślin	Lata						Uwagi
	1961		1962		1963		
	uprawa w ha	plon w tonach	uprawa w ha	plon w tonach	uprawa w ha	plon w tonach	
Chmiel	2 272	5 680	2 321	5 702	2 516	6 042	Wydajność z ha ok. 25 q Uprawa chmielu wzrasta
Rzepak	125 503	298 067	225 568	563 920	259 158	647 895	Wydajność z ha ok. 25 q
Len słoma	—	—	95 859	287 577	85 060	255 180	Wydajność z ha ok. 25 q
Trzcina	22 200	18 000	22 200	48 000	22 200	48 000	Średnia wydajność z ha ok. 4 tony
Tytoń	—	—	30 968	46 452	34 429	51 643	Wydajność z ha ok. 15 q łodyg. Uprawa tytoniu wzrasta

W tabeli 1 zestawiono wytypowane rośliny, z których części odpadowe mogły by być zużytkowane w przerobie na furfurol oraz podano ich uprawę na terenach Polski. Uprawa chmielu stale w Polsce wzrasta, gdyż zapotrzebowanie przemysłu piwowarskiego na szyszki chmielu rozszerza się, łąty natomiast, jako uciążliwy odpad, zostają niewykorzystane. Z tabeli 1 widać, że uprawa rzepaku jest w Polsce bardzo wysoka, użytkuje się jednak tylko nasienie do produkcji oleju i pozostałe łuski jako pokarm dla bydła. Uciążliwym odpadem jest natomiast słoma rzepakowa, która poddana została badaniu na zawartość hemiceluloz. W tabeli zestawiono jeszcze len, trzcinę i tytoń, z których słoma lnu oraz trzcina mają możliwości przerobu, Trzcinę poddano badaniom, jakkolwiek jest ona obecnie całkowicie przerabiana mechanicznie. Duże są jednak możliwości zwiększenia jej uprawy wg Komitetu Drobnej Wytwórczości, który w tym celu podjął badania. W przyszłości trzcina mogła by stać się surowcem nie tylko do przerobu na furfurol ale i na celulozę.

Rozmieszczenie upraw wytypowanych roślin w poszczególnych województwach zestawiono w tabeli 2. Z tabeli wynika, że największa uprawa chmielu (3750 ton) przypada na województwo lubelskie, rzepaku (84 321 ton) na woj. bydgoskie, lnu (37 158 ton) na woj. olsztyńskie, a tytoniu (14 055 ton) na woj. lubelskie.

Biorąc pod uwagę rozmieszczenie upraw w województwach, pobrano próby odpadów roślinnych z następujących terenów: 1) łąty chmielu z woj. lubelskiego (Puławy); 2) słomę rzepaku z woj. warszawskiego (Wolica); 3) słomę rzepaku z woj. koszalińskiego (Białogard); 4) słomę lnu z woj. białostockiego; 5) łodygi tytoniu z woj. lubelskiego.

Tabela 2

## Uprawa wytypowanych roślin w poszczególnych województwach Polski

Rodzaje roślin	Chmiel		Rzepak		Len — siłoma		Tytoń					
	1962		1962		1962		1962					
	upra- wa w ha	plon w ton. w ha	upra- wa w ha	plon w ton. w ha	upra- wa w ha	plon w ton. w ha	upra- wa w ha	plon w ton. w ha				
Województwa												
Warszawa	—	—	12807	32067	15130	37825	6709	20127	266	399	363	544
Bydgoszcz	—	—	23407	58500	27101	67752	5629	16287	1618	2426	1936	2904
Poznań	220	550	19219	48047	23914	59785	8597	25791	—	—	—	—
Łódź	295	232	11951	29880	16094	40235	1316	3948	—	—	—	—
Kielce	199	500	5603	14000	10000	25000	—	—	7100	10650	8403	12604
Lublin	1417	3542	17952	44880	22326	55815	260	780	9113	13669	9370	14055
Białystok	—	—	3116	7790	4363	10907	1645	34935	4929	7393	5197	7795
Olsztyn	—	—	11830	29570	12673	31682	12997	37491	177	265	216	324
Gdańsk	—	—	14295	35737	14379	35947	4382	13146	362	543	428	642
Koszalin	—	—	12686	31707	16512	41280	10587	31761	—	—	—	—
Szczecin	—	—	27228	68070	25927	64817	3927	11771	—	—	—	—
Zielona Góra	—	—	12468	31170	11824	29560	8374	25122	54	81	95	142
Wrocław	210	535	25282	63205	23543	58875	11823	35469	410	615	591	883
Opole	153	382	14831	37077	16564	41410	7048	21144	226	541	308	462
Katowice	—	—	4339	10847	4935	12337	843	2529	50	95	65	97
Kraków	—	—	2633	6582	3541	8852	523	1587	5281	7321	5943	8914
Rzeszów	27	67	703	1757	8778	21945	2144	6432	1382	2073	1514	2271

Wytypowane odpady poddano badaniom na zawartość ogólną hemiceluloz oraz zawartość pentozanów, które w głównej mierze przyczyniają się do otrzymania odpowiedniej ilości furfurołu.

Tabela 3

Oznaczenie ogólnej zawartości hemiceluloz w odpadach roślinnych w procentach

Rodzaj rośliny	Działanie							
	1% NaOH				10% KOH			
	próby							
	1	2	3	średn.	1	2	3	średn.
Łęty chmielu	27,70	27,70	27,60	27,70	44,95	44,97	44,96	44,96
Słoma rzepaku woj. warszawskie	34,40	34,23	34,49	34,37	49,70	49,79	49,45	49,62
Słoma rzepaku woj. koszalińskie	45,28	45,20	41,25	43,91	62,52	61,36	63,63	62,50
Słoma lnu woj. białostockie	26,59	25,74	26,54	26,29	38,43	38,58	38,63	38,54
Trzcina	35,77	35,54	35,86	35,56	51,63	52,62	52,95	52,60
Tytoń	58,77	60,30	58,90	58,84	69,51	69,69	69,75	69,65

Tabela 4

Oznaczanie zawartości pentozanów i furfurołu w procentach

Rodzaj rośliny	Oznaczanie wilgotności w %				Zawartość pentozanów w %				Zawartość furfurołu w %			
	próba			Średnio	próba			Średnio	próba			Średnio
	1	2	3		1	2	3		1	2	3	
	Łęty chmielu	5,63	5,76	5,69	5,69	15,78	16,60	16,30	16,45	8,39	8,73	8,67
Słoma rzepaku woj. warszawskie	5,84	5,64	5,69	5,66	20,28	20,56	20,47	20,49	10,79	10,93	10,89	10,87
Słoma rzepaku woj. koszalińskie	8,34	8,50	8,43	8,43	20,47	20,45	20,46	20,46	10,89	10,88	10,88	10,88
Słoma lnu woj. białostockie	10,36	10,30	10,37	10,37	10,47	16,17	16,41	16,40	8,77	8,60	8,73	8,69
Trzcina	6,49	6,48	—	6,48	24,59	24,53	24,24	24,45	13,08	13,06	12,89	13,01
Łodygi tytoniu	6,95	6,83	6,88	6,89	10,06	9,87	10,53	10,15	5,33	5,85	5,61	5,39

Przeprowadzone badania zestawiono w tabelach 3 i 4. Ogólną zawartość hemiceluloz (tabela 3) oznaczono na drodze ekstrakcji 1% roztworem wodorotlenku sodu przez 1 godz. pod chłodnicą zwrotną i 10% roztworem wodorotlenku potasu przez 3 godz. pod chłodnicą zwrotną.

Rozpuszczalność surowca ( $R$ ) obliczono z wzoru:

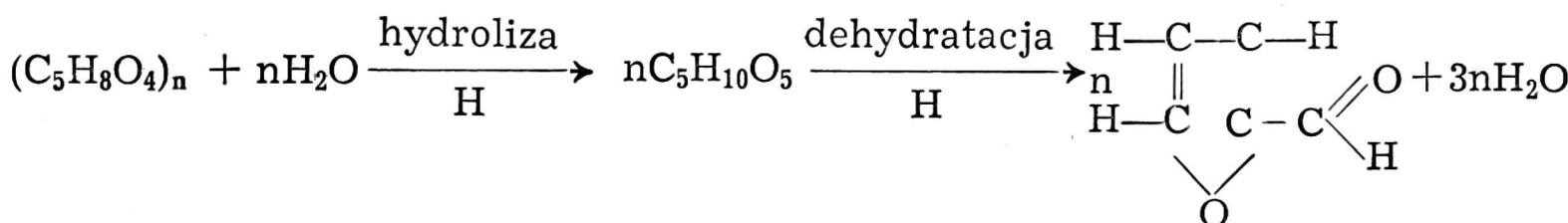
$$R = \frac{n \cdot s - a}{n \cdot s} \cdot 100 [\%]$$

gdzie:

- $a$  — ciężar pozostałości po wysuszeniu w gramach;
- $n$  — ciężar próbki surowca użytej do oznaczania w gramach,
- $s$  — zawartość substancji suchej w surowcu w procentach.

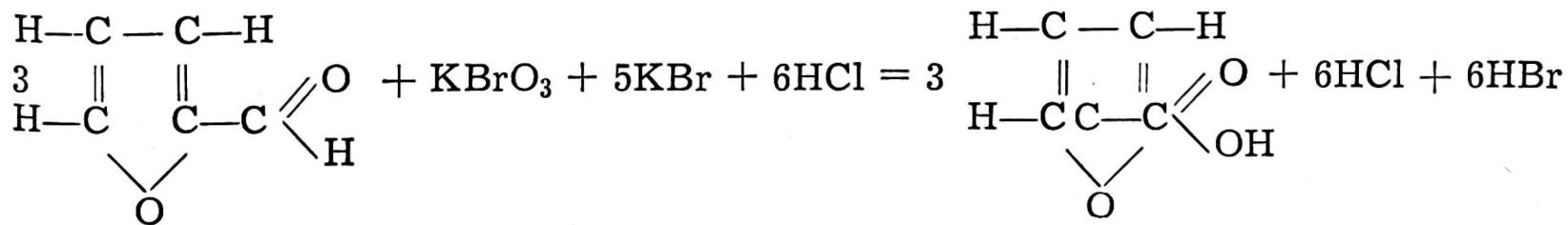
Oznaczenie to pozwala ocenić czy surowiec jest bogaty czy ubogi w niskocząsteczkowe węglowodany, które w odpowiednich warunkach mogą przejść w furfurol lub jego pochodne. Zawartość hemiceluloz w badanym materiale okazuje się wysoka, dochodzi do 58,84% w przypadku ekstrakcji łądy tytoniu 1% roztworem NaOH, a 69,65% w przypadku ekstrakcji 10% roztworem KOH.

Zawartość pentozanów (tabela 4) oznaczono w surowcu roślinnym w oparciu o właściwości przechodzenia pod wpływem gorącego kwasu mineralnego, poprzez pentozy w furfurol według reakcji:



Na tej drodze oznaczoną ilość wytworzonego furfurolu przelicza się na równoważną ilość pentozanów.

Reakcję przeprowadza się na łaźni olejowej przy użyciu 12% kwasu solnego. Oddestylowujący furfurol oznaczono metodą miareczkowania, która polega na utlenieniu furfurolu do kwasu furano-karboksyłowego pod działaniem bromianu i bromku potasowego według reakcji:



kwas furano-karboksyłowy

Nadmiar dodanego mianowanego roztworu bromianu i bromku oznacza się zadając destylat jodkiem potasu i odmiareczkuje wydzielony jod roztworem tiosiarczanu sodowego wobec skrobi jako wskaźnika.

Ilość oddestylowanego furfurolu ( $F$ ) oblicza się z wzoru:

$$F = \frac{(c - d) \cdot 5 \cdot 0,00096 \cdot 100 \cdot 100}{n \cdot s} [\%] \text{ gdzie:}$$

*c* — ilość 0,02 n roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego na zmiareczkowanie ślepej próby w mililitrach;

*d* — ilość 0,02 n roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego na zmiareczkowanie badanej próby w mililitrach;

*n* — ciężar próbki surowca pobranej do oznaczania w gramach;

*s* — zawartość substancji suchej w procentach;

0,00096 — liczba gramów furfurołu, której odpowiada 1 ml 0,02 n roztworu bromkowo-bromianowego.

Ponieważ surowiec badany zawierał stosunkowo duże ilości hemiceluloz, w czasie hydrolizy i dehydratacji powstały produkty uboczne, takie jak hydroksymetylofurfurol, metylofurfurol. Oba te związki mogą powodować błędy w oznaczeniach, dlatego otrzymany destylat poddawano powtórnej destylacji z 13% kwasem solnym, w czasie której hydroksymetylofurfurol i metylofurfurol ulegają rozkładowi.

Procentową zawartość pentozanów w surowcu obliczono mnożąc wartość ustaloną dla furfurołu przez współczynnik stechiometryczny 1,375.

Z tabeli 4 wynika, że tylko łądygi tytoniu wykazują niską zawartość pentozanów (10, 15%), niższą od wymaganych w założeniach. Pozostałe odpady nadają się do przerobu na furfurol. Najwyższą zawartość pentozanów (24,25%) wykazuje trzcina. Zawartość furfurołu kształtuje się w każdym przypadku zadowalająco w stosunku do zawartości pentozanów.

Dalsze prace wykażą czy wydajność furfurołu w przerobie technicznym będzie opłacalna.

### Wnioski

Z przeprowadzonych badań można wysnuć następujące wnioski:

1. Uprawa wytypowanych roślin wzrasta w Polsce z roku na rok, można więc brać pod uwagę przerób ich odpadów.

2. Rozmieszczenie wytypowanych roślin w poszczególnych województwach wskazuje na możliwość utworzenia ośrodków przerobu odpadów w większych ilościach.

3. Przebadane rośliny wykazują (oprócz łądyg tytoniu) odpowiednią zawartość pentozanów, mogą być więc przerabiane na furfurol.

### LITERATURA

1. Modrzejewski K., Olszewski J., Rutkowski J.: Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym. Łódź, 1961.
2. Chmielarstwo. Praca zbiorowa. Warszawa, 1961.
3. Przegląd Papierniczy, nr 11, 1964, s. 368—377.
4. Siergiejeva W. N., Domburg G. E.: Obrazowanie furfuroła i metody jego połączenia. Izd. Ak. Nauk Łotwińskiej SSR. Ryga, 1962.
5. Szur A. M.: Furfurol i jego narодноchozajstwiennie znaczenie Gos. izd. w Mołdawii, 1958.