

УДК 66.091.676.677.728

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ОТХОДОВ НЕКОТОРЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ИЗ НИХ СОЛЕЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Я.И.Рустамов, Ш.Г.Мамедова, Г.Я.Рустамова

*Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
e-mail: ipoma@science.az*

Предложена принципиальная технологическая схема и аппаратура процесса облагораживания некоторых природных целлюлозосодержащих отходов. Показано, что из исследованных сырьевых материалов более выгодными являются облагороженные отходы х/о заводов. Содержание α -целлюлозы в хлопковых отходах после их обработки составляет 93-95 %, что удовлетворяет требованию для получения из них стандартного продукта.

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлозы, целлюлоза, макромолекулы, хлопковые отходы.

Целлюлоза является одним из основных компонентов природных растительных материалов и относится к группе полиэфирных полимеров [1-3]. По расположению в элементарном звене макромолекулы гидроксильных групп существуют α , β и γ конформации целлюлозы. Высокоцеллюлозосодержащими растительными материалами являются древесина, хлопок, солома, отходы хлопкоочистительных заводов, бумажные отходы и т.д. В указанных материалах содержится различное количество α -целлюлозы, и после доведения до стандарта они пригодны для синтеза из них солей карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и других производных целлюлозы.

Синтезу натрий-КМЦ посвящено большое число статей, монографий, изобретений и патентов [4-12]. Но в этих работах исходным сырьем для синтеза натрий-КМЦ являются дорогостоящие вискозная и хлопковая целлюлозы, ресурсы которых ограничены. Поэтому с точки зрения экономики и экологии замена указанных сырьевых материалов отходами природных целлюлозосодержащих материалов, а также отходами хлопкоочистительных (х/о) заводов безусловно актуальна, поскольку использование указанных отходов в качестве сырья не только расширяет сырьевые ресурсы при синтезе натриевой, калиевой и аммониевой солей КМЦ, но и намного улучшает экологию окружающей среды.

Однако получение солей КМЦ из отходов создает определенные проблемы, связанные с низким содержанием в них α -целлюлозы и низкой скоростью процесса, а также невозможностью получения из них однородного продукта [13-15]. В связи с этим при получении солей КМЦ из указанных отходов появляется необходимость их предварительного облагораживания.

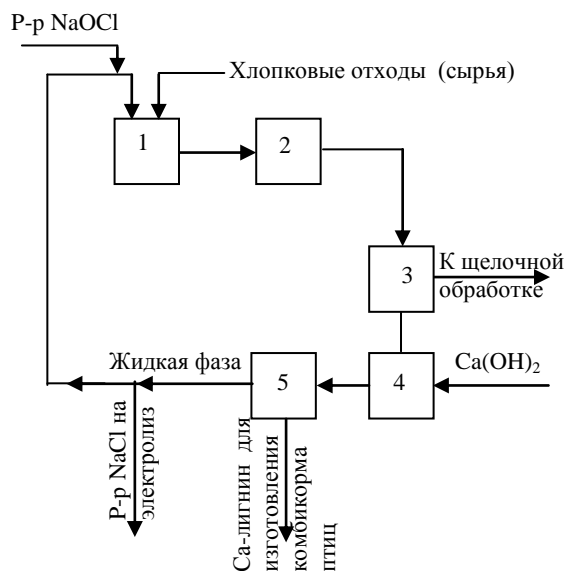
Цель данной работы заключается в разработке научных основ и технологической системы процесса облагораживания отходов целлюлозосодержащих материалов для синтеза из них солей КМЦ.

В связи с этим нами предложена непрерывно действующая, экологически чистая, замкнутая технологическая система процесса облагораживания отходов, принципиальная схема которой представлена на рисунке.

Необходимо отметить, что все аппараты, используемые на рисунке, являются стандартными, поэтому они показаны схематично (см. каталог стандартных аппаратов). Для предварительного облагораживания отходов нами был использован 1-4 %-ный водный раствор гипохлорита натрия. После смешения в режимных соотношениях отходов с водным раствором гипохлорита натрия и нагревания до 70°C в смесителе 1 отходы поступают в шнековый аппарат 2, где происходит процесс их облагораживания с участием атомарного кислорода

при постоянном перемешивании и непрерывном движении к выходу. При указанной температуре с непрерывным перемешива-

нием время облагораживания отходов изменяется в интервале 5-10 минут.



Принципиальная технологическая схема стадии облагораживания отходов целлюлозосодержащих материалов: 1 – смеситель-нагреватель; 2 – шнековый аппарат; 3 – двухвалковый отжимный аппарат; 4 – нейтрализатор; 5 – вакуумный фильтр.

Обработанные отходы, после отжима в аппарате 3, непрерывно поступают в систему синтеза солей КМЦ. При этом жидкая фаза после нейтрализации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в аппарате 4, фильтрации в аппарате 5 и восстановления недостающих количеств в ней гипохлорита натрия и воды возвращаются в аппарат 1 для повторного использования. По мере достижения концентрации NaCl в жидкой фазе 5.0÷10.0 % избыточное

его количество из цикла передается в производство хлора и каустической соды по электрохимическому методу. Кальциевая соль лигниновых кислот из аппарата 5 передается на изготовление комбикорма для птиц [16].

Показатели природных целлюлозосодержащих материалов до и после их облагораживания приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание α -целлюлозы в природных целлюлозосодержащих материалах до и после их облагораживания.

№ п/п	Название материалов	Содержание α -целлюлозы в расчете на сухой материал, масс.%	
		в природных материалах	после их облагораживания
1	Древесина	48-50	94-96
2	Хлопок	89-91	94-98
3	Отходы х/о заводов	85-86	93-95
4	Солома	34-45	95-97
5	Отходы бумаги	25-31	90-91

Как видно из данных таблицы 1, после облагораживания во всех перечисленных материалах содержание α -целлюлозы достигает значений выше 90%, что достаточно для получения из них различных солей КМЦ. Из перечисленных в таблице 1 природных сырьевых материалов с точки зрения экономики и экологии более выгодными являются облагороженные отходы х/о заводов.

Следует отметить, что хлопковые отходы состоят примерно из 90 % мелких хлопковых частиц и 10 % сухих частиц корбочек.

Для сравнения, важные показатели отходов х/о заводов до и после их облагораживания, а также показатели традиционного сырьевого материала вискозной целлюлозы приведены в таблице 2.

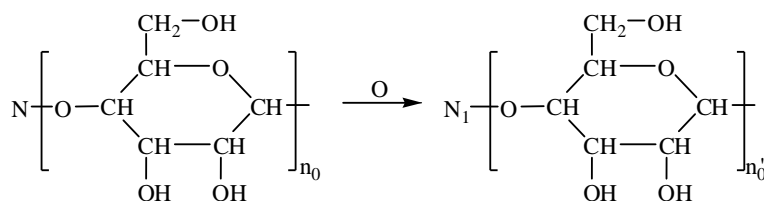
Таблица 2. Некоторые показатели сырьевых материалов, предназначенных для синтеза солей карбоксиметилцеллюлозы.

№ п/п	Сырьевые материалы	Средние молекулярные массы	Степень полимеризации	Коэффициент массопроводности, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Содержание α -целлюлозы, %	Цвет
1	Вискозная целлюлоза	150000	926	$2.03 \cdot 10^{-2}$	95	белый
2	Отходы хлопкоочистительных заводов без предварительной обработки	500000	3086	$1.25 \cdot 10^{-5}$	85-86	темно-коричневый
3	Отходы хлопкоочистительных заводов после предварительной обработки	140000	864	$0.69 \cdot 10^{-2}$	93-95	белый

Анализ данных, приведенных в таблице 2, показывает, что при предварительной обработке хлопковых отходов происходит распад макромолекулы α -целлюлозы и в результате этого их молекулярная масса с 500000 (M_0) снижается до 140000 ($M_{об}$), а коэффициент массопроводности повышается в 10^3 раза. При этом коэффициент распада макромолекулы хлопковых отходов составляет

$$K_p = \frac{M_0}{M_{об}} = \frac{500000}{140000} \approx 3.6.$$

Наблюдается сближение степени полимеризации обработанных отходов х/о заводов и вискозной целлюлозы, что является положительным показателем. Содержание α -целлюлозы в хлопковых отходах после их обработки составляет 93-95 %, что удовлетворяет требованию для получения из них стандартного продукта. Общая химическая реакция распада макромолекулы α -целлюлозы происходит по следующему уравнению:



В общем виде, исходя из вышеприведенной реакции распада α -целлюлозы, может быть написано следующее выражение:

$$N \cdot n_0 = N_1 \cdot n'_0 \quad \text{или} \quad N_1 = \frac{N \cdot n_0}{n'_0}$$

Здесь, M_0 – молекулярная масса исходной α -целлюлозы;

$M_{об}$ – молекулярная масса α -целлюлозы после облагораживания;

n_0 и n'_0 – число элементарных звеньев в макромолекуле α -целлюлозы до и после обработки раствором гипохлорита натрия соответственно;

N – число макромолекул α -целлюлозы до облагораживания;

N_1 – число макромолекул α -целлюлозы после облагораживания.

Коэффициенты массопроводности целлюлозосодержащих материалов были определены на лабораторной установке, описание и схема которой представлены в работе [17].

Коэффициент распада макромолекулы α -целлюлозы, исходя из вышеуказанных уравнений, можно рассчитать также следующими выражениями:

$$K_p = \frac{N_1}{N} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{n_0}{n'_0}$$

Для проверки правильности методов

расчета K_p достаточно равенство результатов следующих выражений:

$$\frac{M_o}{M_{об}} = \frac{N_1}{N} = \frac{n_o}{n'}$$

Таким образом, можно отметить, что разработанный способ облагораживания позволяет заменить дорогостоящую вискозную целлюлозу хлопковыми отходами при синтезе солей карбоксиметилцеллюлозы. Предложенная схема облагораживания отходов позволяет осуществить непрерывную подачу их в очередную стадию суммарного процесса синтеза солей карбоксиметилцеллюлозы.

В заключение необходимо отметить, что в результате замены традиционных сырьевых материалов отходами х/о заводов при получении солей КМЦ по непрерывной

технологии могут быть достигнуты следующие экономические, экологические и технологические эффекты:

- улучшение экологии среды в результате утилизации отходов х/о заводов;
- получение экономического эффекта от исключения дорогостоящих сырьевых материалов;
- улучшение качества готового продукта за счет стабилизации производства в результате осуществления процесса по непрерывной технологии;
- расширение сырьевых ресурсов путем использования отходов х/о заводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. Л.: Химия. 1974. 205 с.
2. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.: Химия. 1961. 711 с.
3. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука. 1988. 295 с.
4. Абдулхаева М.М., Сарымсаков А.А., Наджимутдинов Ш.Н. // Узбекский химический журнал. 1985. № 4. С.34.
5. Абдулхаева М.М. Автореферат дис. канд. хим. наук Ташкент: ИХФП АН Узб.Р., 1993. 27 с.
6. А.с. № 737404 СССР. 1980. Б.И. № 20.
7. Вихорьева Г.А., Роговина С.З. // Тезисы докладов VI Всесоюзной Конференции по физической химии целлюлозы. Минск, 22-25 Октябрь. 1990. С.246.
8. Григорьева Р.А., Давыдова В.И. // Химическая промышленность. 1998. № 11. С. 42.
9. Каталевская Н.Б., Прокофьева М.В., Мекнько В.Ю. // Химия древесины. 1987. № 4. С. 71.
10. А.с. № 1193121 СССР. 1985. Б.И. № 43.
11. Патент № 960010 Аз.Р. 1996.
12. Патент № 960011 Аз.Р. 1996.
13. Орловская Г.М., Грибова С.Н. и Бытенский В.Я. // Журнал прикладной химии. 1973. Т.46. № 10. С.2290.
14. Рустамов Я.И., Карамамедов Г.А., Джафаров А.П. // Химическая промышленность. 1997. № 9. С.606.
15. Патент № 2012564 РФ.1994. Б.И. № 9.
16. Патент. 50-28981 Япония. 1976. РЖХим., Т.21. П.35.
17. Рустамов Я.И., Карамамедов Г.А., Самедова Т.А. // Iranian Polimer Jurnal. 2001. № 2. Р.91.

**KARBOKSİMETİLSELLÜLOZUN DUZLARININ SİNTEZİ ÜÇÜN MÜXTƏLİF
SELLÜLOZA TƏRKİBLİ TƏBİİ MATERIAL TULLANTILARININ KONDİSİYA
PROSESİNİN TEXNOLOJİ ƏSASLARI**

Y.İ.Rüstəmov, Ş.Q.Məmmədova, G.Y.Rüstəмова

Müxtəlif sellüloza tərkibli təbii material tullantılarının kondisiyası üçün texnoloji sistemin və aparatların prinsipial sxemi təklif olunmuşdur. Tədqiq olunan materiallardan pambıq zavodlarının tullantılarının emalı daha əlverişlidir. Onların tərkibində α -sellülozanın miqdarı 93-95%-ə çatır, bu da onlardan standart məhsul almaq üçün tələblərə cavab verir.

**TECHNOLOGICAL PRINCIPLES OF THE PROCESS OF WASTES UPGRADING OF SOME
CELLULOSE-CONTAINING NATURAL MATERIALS FOR SYNTHESIS OF RELATED
CARBOXYMETHYLCELLULOSE SALTS**

Ya.I.Rustamov, Sh.G.Mamedova, G.Ya.Rustamova

The principal technological scheme and apparatus of the process of upgrading of some natural cellulose-containing wastes has been proposed. The laboratory experiments of potassium and ammonium salts of carboxymethylcellulose preparation have been carried out. Optimal variants of the said processes and interrelation between parameters of decay reaction of macromolecule of α -cellulose have been determined. It revealed that the said salts can be used for capsulation of granules of mineral fertilizers as new generation of capsule-forming polymers.