

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 661.728.2

***Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, О.А. Носкова***

Хакимова Фирдавес Харисовна родилась в 1938 г., окончила в 1965 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Пермского государственного технического университета. Имеет более 140 научных трудов в области теории и технологии целлюлозы.



### **ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПОРОШКА ИЗ ХЛОПКОВОЙ И ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Приведена принципиальная технологическая схема получения целлюлозного порошка из хлопковой и древесной целлюлозы, оптимизированы условия гидролиза целлюлозы соляной и азотной кислотами, исследованы процессы ее промывки и сушки, определены основные физико-химические свойства порошковой целлюлозы и характеристики сточных вод.

порошковая целлюлоза, кислотный гетерогенный гидролиз, промывка и сушка целлюлозы, сточные воды.

Порошковая целлюлоза – продукт, получаемый деструкцией волокнистого сырья, – обладает свойствами, несколько отличными от волокнистой целлюлозы. Эти свойства целлюлозного порошка интересуют в последние годы специалистов различных отраслей промышленности, работающих как над созданием новых производств, так и над совершенствованием имеющихся технологий. Спрос на данный вид продукта в последние годы постоянно возрастает.

Наиболее распространенным способом получения порошковой целлюлозы является кислотный гетерогенный гидролиз.

Наши исследования были направлены на разработку технологии получения порошковой целлюлозы, ориентированной на использование в пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности.

В качестве исходного сырья были выбраны хлопковая целлюлоза и древесная вискозная целлюлоза. Порошковую целлюлозу получали методом кислотного гетерогенного гидролиза по схеме, включающей приготовление гидролизующего раствора, гидролиз целлюлозы, промывку, сушку, диспергирование и сортирование полученного целлюлозного порошка (рис. 1). В качестве деструктирующих агентов были выбраны водные растворы соляной и азотной кислот.

С целью получить целлюлозный порошок требуемого качества (степень полимеризации порошковой целлюлозы не более 250 и максимальный выход) при рациональных и экономичных режимах была проведена оптимизация условий гидролиза волокнистой целлюлозы. Определение оптимальных условий гидролиза осуществляли с помощью математического планирования эксперимента по трехфакторному плану Бокса. Входные параметры плана: температура  $x_1$  и продолжительность  $x_2$  гидролиза, концентрация деструктирующего агента  $x_3$ . Постоянными во всех точках эксперимента были: гидромодуль (15 : 1), условия промывки, сушки, размола и сортирования. Исходные данные для планирования экспериментов представлены в табл. 1.

В качестве выходных параметров выбраны: выход  $y_в$ , степень полимеризации  $y_{с.п}$  и белизна  $y_б$  порошковой целлюлозы.

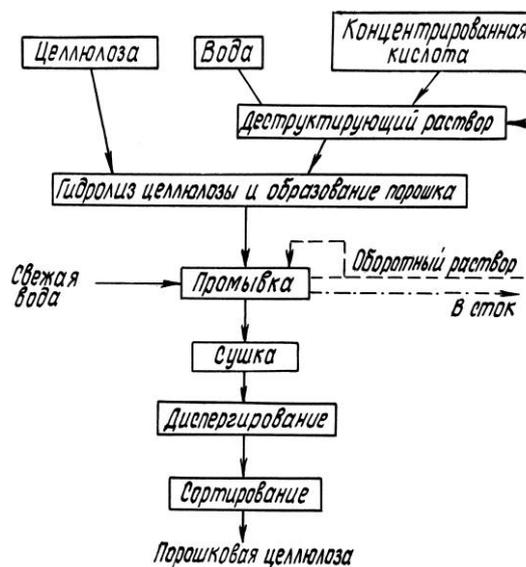


Рис.1. Принципиальная схема получения порошковой целлюлозы

Таблица 1

Характеристики планов	Температура гидролиза $x_1$ , °С	Продолжительность гидролиза $x_2$ , мин	Концентрация деструктирующего раствора $x_3$ , %
Гидролиз древесной вискозной целлюлозы соляной кислотой			
Верхний уровень	120	120,0	10,40
Нижний уровень	60	15,0	0,70
Шаг варьирования	30	52,5	4,85
Основной уровень	90	68,0	5,55
Гидролиз хлопковой целлюлозы соляной кислотой			
Верхний уровень	98	120,0	7,00
Нижний уровень	70	30,0	2,00
Шаг варьирования	14	45,0	2,50
Основной уровень	84	75,0	4,50
Гидролиз хлопковой целлюлозы азотной кислотой			
Верхний уровень	98	120,0	10,00
Нижний уровень	70	30,0	4,00
Шаг варьирования	14	45,0	3,00
Основной уровень	84	75,0	7,00

Уравнения регрессии, связывающие выход  $y_b$  и степень полимеризации  $y_{c.п}$  с переменными факторами гидролитической деструкции вискозной (1), (2) и хлопковой (3), (4) целлюлозы соляной кислотой, а также хлопковой целлюлозы азотной кислотой (5), (6) имеют следующий вид:

$$y_b = 93,52 - 5,52x_1 - 0,94x_2 - 2,85x_3 - 0,64x_1^2 - 1,63x_2^2 + 2,68x_3^2 - 2,04x_1x_2 - 2,19x_1x_3; \quad (1)$$

$$y_{c.п} = 217,81 - 113,00x_1 - 30,00x_2 - 86,00x_3 + 29,69x_1^2 + 24,69x_2^2 + 24,69x_3^2 + 10,63x_1x_2 + 53,13x_1x_3; \quad (2)$$

$$y_b = 94,62 - 3,56x_1 - 1,97x_2 - 2,77x_3 - 1,90x_1^2 - 0,59x_2^2 + 0,67x_3^2 - 1,47x_1x_2 - 0,90x_1x_3; \quad (3)$$

$$y_{c.п} = 224,06 - 39,50x_1 - 35,50x_2 - 53,00x_3 + 0,94x_1^2 + 0,94x_2^2 - 1,56x_3^2 + 20,63x_1x_2 + 11,88x_1x_3; \quad (4)$$

$$y_b = 95,41 - 7,18x_1 - 2,88x_2 - 1,48x_3 - 5,23x_1^2 + 0,79x_2^2 + 0,94x_3^2 - 2,34x_1x_2 - 1,27x_1x_3; \quad (5)$$

$$y_{c.п} = 233,75 - 65,00x_1 - 22,50x_2 - 44,50x_3 + 1,25x_1^2 - 1,25x_2^2 - 1,25x_3^2 + 10,00x_1x_2 + 32,50x_1x_3. \quad (6)$$

На основании уравнений регрессии определены оптимальные технологические режимы получения порошковой целлюлозы (табл. 2).

Таблица 2

Целлюлоза, деструктирующий агент	Температура гидролиза, °С	Продолжительность гидролиза, мин	Концентрация деструктирующего раствора, %
Вискозная, соляная кислота	85	110	4,5
Хлопковая, соляная кислота	80	105	2,8
», азотная кислота	85	85	5,0

Таблица 3

Показатели	Значения показателей для целлюлозы					по ТУ 9199-005-12043303-96
	исходной		порошковой, полученной гидролизом			
	Вискозная	Хлопковая	с HCl	с HNO <sub>3</sub>		
		Вискозная	Хлопковая			
Выход порошковой целлюлозы, % от исходной	–	–	94,0	96,4	96,1	–
Степень полимеризации	750	950	240	247	250	≤ 300
Белизна, %	88,2	88,0	87,4	87,5	87,9	–
Сорбционная способность, мг J <sub>2</sub> /г целлюлозы	62,2	53,5	17,2	13,8	13,8	≥ 10
Водоудержание, %	59,2	31,5	60,1	38,1	37,8	≥ 30
Медное число, г/100 г абс. сухой целлюлозы	1,18	0,16	2,42	2,58	2,94	–
Массовая доля в целлюлозе, %:						
смол и жиров	0,30	Отсутств.	0,31	Отсутств.	Отсутств.	≤ 0,6
зола	0,12	0,12	0,11	0,13	0,12	≤ 0,6
карбонильных групп	0,06	0,01	0,41	0,26	0,28	–
карбоксильных групп	0,41	0,21	0,48	0,24	0,23	–

Нами получены соответствующие образцы порошковой целлюлозы. Данные табл. 3 свидетельствуют, что качественные показатели этих образцов соответствуют ТУ 9199-005-12043303–96 на целлюлозу микрокристаллическую порошковую для пищевой и медицинской промышленности.

Суспензию порошковой целлюлозы, полученную после гидролиза, предлагается перерабатывать по схеме, изображенной на рис. 2, согласно которой отработанный деструктурирующий раствор (ОР–0) после отделения от порошка используется для последующего гидролиза. Часть оборотного раствора после первой ступени промывки (ОР–1) идет для приготовления деструктурирующего раствора, остальное сбрасывается в сток. Обратный раствор после

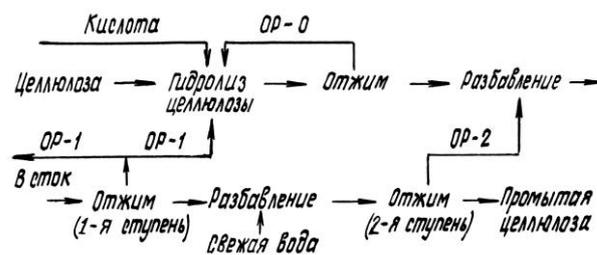


Рис. 2. Принципиальная схема промывки порошковой целлюлозы

второй ступени промывки (ОР–2) полностью поступает для разбавления на первой ступени промывки. Таким образом, разработанная схема промывки целлюлозного порошка позволяет уменьшить количество сточных вод и расход свежей кислоты для приготовления деструктурирующего раствора.

Представленная схема была воспроизведена 10-кратно в лабораторных условиях при получении порошковой целлюлозы из хлопкового сырья с использованием азотной кислоты по оптимальному режиму.

Сточную воду после каждого цикла подвергали нейтрализации известковым молоком. В сточной воде до и после нейтрализации определяли показатели, характеризующие степень загрязненности: химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК<sub>5</sub>), перманганатную окисляемость (ПМК) и цветность. Результаты анализов сточных вод, сбрасываемых при промывке порошковой целлюлозы, приведены в табл. 4.

Наименьшие показатели ХПК, БПК<sub>5</sub>, ПМК, цветности получены для оборотного раствора первого цикла, так как в этом случае для промывки на первой ступени вместо ОР–2 использовали свежую воду. Проведенные нами исследования показали, что с увеличением числа циклов показатели, характеризующие степень загрязненности сточных вод, практически не изменяются. В результате нейтрализации сточных вод происходит снижение содержания трудноокисляемых компонентов (ХПК уменьшается на 25 ... 40 %) и перманганатной окисляемости (на 18 ... 34 %), одновременно содержание легкоокисляемых компонентов возрастает (БПК<sub>5</sub> увеличивается на 14 ... 29 %).

Таблица 4

Порядковый номер цикла	Химическое потребление кислорода	Перманганатная окисляемость	Биохимическое потребление кислорода	Цветность, °ХКШ
	мг О <sub>2</sub> /л			
1	<u>270</u>	<u>20,2</u>	<u>23,8</u>	<u>14</u>
	240	13,4	33,2	13
2	<u>330</u>	<u>43,5</u>	<u>50,4</u>	<u>19</u>
	300	37,1	51,6	19
3	<u>300</u>	<u>43,5</u>	<u>50,0</u>	<u>24</u>
	290	37,0	56,8	24
4	<u>390</u>	<u>39,7</u>	<u>52,4</u>	<u>28</u>
	300	34,9	61,6	28
5	<u>390</u>	<u>35,8</u>	<u>50,0</u>	<u>33</u>
	300	29,8	62,0	30
6	<u>390</u>	<u>33,8</u>	<u>51,2</u>	<u>33</u>
	300	31,2	60,4	33
7	<u>390</u>	<u>33,1</u>	<u>50,4</u>	<u>33</u>
	290	30,8	60,4	30
8	<u>390</u>	<u>32,6</u>	<u>51,2</u>	<u>33</u>
	270	30,6	64,2	33
9	<u>390</u>	<u>32,0</u>	<u>54,4</u>	<u>35</u>
	270	28,8	64,4	33
10	<u>390</u>	<u>30,7</u>	<u>54,4</u>	<u>37</u>
	240	26,6	65,2	36

Примечание. В числителе приведены данные для целлюлозы до нейтрализации, в знаменателе – после нее.

Таблица 5

Показатели	Значения показателей целлюлозы										по ТУ 9199-005-12043303-96
	полученной в цикле										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Выход порошковой целлюлозы, % от исходной	95,5	96,6	95,3	95,4	96,1	95,6	95,9	95,8	96,2	95,4	–
Степень полимеризации	237	237	244	242	238	242	242	247	250	245	≤ 300
Сорбционная способность, мг J <sub>2</sub> /г целлюлозы	13,0	13,8	13,8	12,1	12,1	12,1	12,1	13,8	12,1	12,1	≥ 10
Водоудержание, %	36,7	35,9	35,7	36,6	36,4	39,5	38,6	37,9	38,2	37,5	≥ 30
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	280	287	282	286	280	279	283	287	286	270	–
Белизна, %	87,9	87,8	87,7	87,9	87,2	86,9	87,0	87,0	86,9	87,0	–
pH водной вытяжки	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,5	5,4	5,4	5,0...7,0

Исследовано влияние 10-кратного использования оборотного кислого раствора на качественные показатели порошковой целлюлозы. Как видно из табл. 5, увеличение числа циклов не оказывает влияния на выход порошковой целлюлозы, водоудержание, насыпную плотность. Такие показатели, как степень полимеризации, сорбционная способность и белизна при этом изменяются, но остаются на уровне требований норм ТУ 9199-005-12043303–96 «Целлюлоза микрокристаллическая порошковая».

Исследование сушки порошковой целлюлозы показало, что оптимальной является температура 90 ... 100 °С. Дальнейшее ее повышение приводит к значительному ухудшению свойств порошковой целлюлозы.

Таким образом, разработана технология получения порошковой целлюлозы для пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности требуемого качества с высоким выходом.

Пермский государственный  
технический университет

Поступила 23.10.2000 г.

*F.Kh. Khakimova, T.N. Kovtun, O.A. Noskova*

### **Producing Powder out of Cotton and Wood Pulp**

The principal technological chart for producing pulp powder is provided, the conditions of pulp hydrolysis by hydrochloric and nitric acids are optimized, the washing and drying processes for pulp powder are investigated, its main physicochemical properties and waste water characteristics are determined.

---