

УДК 661.728.2

*Ф.Х. Хакимова, О.А. Носкова*

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОВЫШЕННОГО ВЫХОДА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Исследована возможность получения порошковой целлюлозы из древесной бисульфитной целлюлозы с низкой белизной методом гидролитической деструкции. Для повышения белизны порошковой целлюлозы предложено подвергать отбелке волокнистую целлюлозу до гидролиза либо порошковую целлюлозу после гидролиза, для увеличения выхода – диспергировать отходы сортирования и возвращать их в основной поток.

Ключевые слова: бисульфитная целлюлоза, гидролиз, порошковая целлюлоза, отбелка, сортирование, отходы сортирования, выход, степень полимеризации, белизна.

Целлюлоза в форме порошка в последнее время широко используется в различных отраслях промышленности. В зависимости от требуемых свойств и области применения (пищевая, фармацевтическая, медицинская промышленность, техника, аналитическая химия и др.) порошковая целлюлоза может быть получена различными способами: деструкцией волокнистой целлюлозы кислотами, щелочами, кислыми солями; сухим размолом в мельницах; сочетаниями этих способов.

Наиболее распространенным является кислотный гетерогенный гидролиз. Порошковая целлюлоза, полученная в результате гидролитической деструкции природной целлюлозы, значительно отличается от волокнистой более высокими значениями показателей гигроскопичности и растворимости в щелочи, внутренней удельной поверхности и сорбционной способности.

Ранее на кафедре технологии целлюлозно-бумажного производства Пермского государственного технического университета была разработана технологическая схема получения порошковой целлюлозы, предназначенной для использования в пищевой и фармацевтической промышленности [1]. В качестве исходного волокнистого сырья были использованы хлопковая и древесная сульфитная вискозная целлюлоза, деструктирующих агентов – водные растворы соляной и азотной кислот.

Технологический процесс включает в себя следующие стадии: гидролиз целлюлозы с образованием порошка; промывка порошковой целлюлозы; сушка; диспергирование; сортирование.

Разработанная технология внедрена на одном из предприятий г. Пермь.

Настоящая работа проведена в целях расширения сырьевой базы производства порошковой целлюлозы для пищевой, фармацевтической и

Таблица 1

Показатели	Значения показателей целлюлозы	
	древесной облагороженной	хлопковой
Массовая доля в целлюлозе, %:		
альфа-целлюлозы	90,80	98,00
лигнина	0,95	Нет
смол и жиров	0,61	Нет
зола	0,42	0,12
Белизна, %	62,5	84,0
Степень полимеризации	1200	1300

медицинской промышленности и повышения эффективности использования древесного сырья.

В качестве объекта исследований была выбрана производственная древесная бисульфитная целлюлоза, после варки прошедшая только стадию щелочной обработки без отбелики. Качественные показатели древесной целлюлозы представлены в табл. 1, там же для сравнения приведена характеристика хлопковой целлюлозы, использованной нами ранее для получения порошковой целлюлозы [3].

Из табл. 1 видно, что древесная целлюлоза отличается более низким содержанием альфа-целлюлозы, присутствием лигнина, смол и жиров, более высоким содержанием золы, а также значительно более низкой белизной (62,5 против 84,0 %).

В качестве гидролизующего агента использовали 5 %-й раствор азотной кислоты. Концентрация кислоты и продолжительность обработки (3–4 ч) приняты на основании предварительных исследований. Гидролиз целлюлозы проводили при температуре кипения реакционной смеси.

Под действием водных растворов кислот в процессе гидролитической деструкции происходит разрушение волокон, т.е. целлюлоза теряет волокнистую структуру и превращается в порошок. Основным показателем, характеризующим степень гидролитической деструкции целлюлозы, является степень полимеризации (СП). Поскольку порошковую целлюлозу предполагается использовать в пищевой, фармацевтической и медицинской промышленности, то, кроме СП, были определены следующие показатели: сорбционная способность, белизна, водоудержание, насыпная плотность, фракционный состав.

Результаты гидролиза исследуемой целлюлозы, представленные в табл. 2, показывают, что при использовании в качестве гидролизующего агента азотной кислоты имеет место повышение белизны порошковой целлюлозы по сравнению с исходной волокнистой целлюлозой. Увеличение продолжительности гидролиза способствует дополнительному повышению белизны, но при этом снижается выход порошковой целлюлозы. Одновременно несколько снижается СП, сорбционная способность, водоудержание

Таблица 2

Показатели	Значения показателей порошковой целлюлозы, полученной из целлюлозы			
	древесной		хлопковой	по ТУ 9199-005-1200433303–96
	Вариант 1	Вариант 2		
Выход целлюлозы после гидролиза, %	86,2	85,3	95,8	–
Белизна, %	77,9	80,3	85,2	Белый цвет
Степень полимеризации	252	230	220	≥ 300
Сорбционная способность по йоду, мг J <sub>2</sub> /г целлюлозы	48,4	37,9	13,8	≥ 10
Водоудержание, %	74,3	71,1	38,0	≥ 30
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	144	156	320	
Фракционный состав, %:				
отсортированная фракция	88,8	89,8	99,7	–
отходы	11,2	10,2	0,3	–

Примечания. 1. По варианту 1 продолжительность гидролиза 3 ч, по варианту 2 – 4 ч. 2. Фракционирование проводили на лабораторной установке «Рассев» через шелковое сито с получением отсортированной фракции (частицы с размером менее 315 мкм, прошедшие через сито) и отходов (частицы, оставшиеся на сите).

продукта. Однако увеличение продолжительности гидролиза практически не оказывает влияния на насыпную плотность и фракционный состав порошковой целлюлозы.

Для сравнения в табл. 2 приведены качественные показатели порошковой целлюлозы из традиционного сырья – хлопковой целлюлозы. Деструктурированная до СП = 220 хлопковая целлюлоза отличается от порошковой древесной целлюлозы более высокими значениями выхода, белизны и насыпной плотности и меньшими значениями сорбционной способности и водоудержания.

Порошковая целлюлоза как из древесной, так и из хлопковой целлюлозы (табл. 2) соответствует техническим условиям на целлюлозу микрокристаллическую порошковую, предназначенную для использования в пищевой, фармацевтической и медицинской промышленности. Показатели водоудержания и сорбционной способности порошковой целлюлозы из хлопковой целлюлозы близки к минимальным значениям, приведенными в технических условиях. У порошковой целлюлозы, полученной из древесной целлюлозы, эти показатели выше, но насыпная плотность и белизна ниже.

Отличия качественных показателей порошковой целлюлозы из различного вида сырья объясняются различиями в надмолекулярной структуре, степени чистоты и химическом составе исходного сырья.

Полученная порошковая целлюлоза в соответствии с принятой технологией подвергается сортированию (табл. 2), при этом образуется значительное количество отходов (10 ... 11 %).

Порошковая целлюлоза из древесной целлюлозы повышенного выхода имеет невысокую белизну. Хотя этот показатель строго не регламентируется техническими условиями, однако ряд потребителей предъявляют к нему повышенные требования. С целью улучшить белизну использовали следующие варианты проведения процесса отбелки:

отбелка волокнистой целлюлозы – гидролиз 5 %-й азотной кислотой в течение 3 ч – промывка (вариант I);

гидролиз – промывка – отбелка порошковой целлюлозы – промывка (вариант II).

Для отбелки применяли гипохлорит кальция. Условия отбелки волокнистой и порошковой целлюлозы представлены в табл. 3.

Расход активного хлора на отбелку волокнистой целлюлозы был принят в соответствии с содержанием лигнина в целлюлозе. Продолжительность отбелки контролировали в зависимости от концентрации остаточного хлора в целлюлозной массе. Результаты данной серии опытов приведены в табл. 4, из которой видно, что показатель белизны полученных образцов порошковой целлюлозы не ниже, чем у хлопковой порошковой целлюлозы (см. табл. 2). Порошковая целлюлоза из беленой древесной целлюлозы имеет более высокую сорбционную способность, чем отбеленная порошковая целлюлоза.

Таблица 3

Вариант	Отбеливаемая целлюлоза	Расход активного хлора, %	Продолжительность, ч	Температура, °С	pH
I	Волокнистая	2,0	3	30...35	~7
II	Порошковая	0,5...1,0	1–2	30...35	~7

Таблица 4

Показатели	Значение показателей порошковой целлюлозы, полученной по варианту		
	I	II при расходе на отбелку активного хлора, %	
		0,5	1,0
Выход порошковой целлюлозы, % от целлюлозы:			
беленой	88,0	–	–
небеленой	85,7	85,2	83,5
Белизна, %	85,5	85,2	85,0
Степень полимеризации	200	200	195
Сорбционная способность по йоду, мг I <sub>2</sub> /г целлюлозы	41,5	27,6	31,0
Водоудержание, %	68,2	74,0	72,0
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	173	152	168
Фракционный состав, %:			
отсортированная фракция	86,5	92,3	95,0
отходы	13,5	7,7	5,0

Если сравнить образцы из беленой целлюлозы (I, табл. 4) с полученными из небеленой (1, табл. 2), можно сделать вывод, что у первых показатели степени полимеризации, сорбционной способности и водоудержания меньше, но больше насыпная плотность порошка.

Большее снижение СП отмечено при гидролизе беленой целлюлозы по сравнению с гидролизом небеленой целлюлозы.

Более низкие величины сорбционной способности по йоду порошковой целлюлозы, полученной из беленой, возможно, объясняются тем, что при гидролизе беленой целлюлозы, которая была подвергнута некоторой деструкции в процессе отбелки, происходит более полное растворение аморфной фракции и увеличение доли плотноупакованных (кристаллических) участков. В результате уменьшается объем субмикроскопических капилляров (например для хлопковой целлюлозы от 1,71 до 0,40 см<sup>3</sup>/г [2]), что приводит к снижению возможности для проникновения йода внутрь целлюлозного порошка. Однако этот показатель выше, чем у порошковой целлюлозы из хлопковой целлюлозы, что является положительным.

Как отмечено выше, при гидролизе беленой целлюлозы увеличивается степень деструкции целлюлозного волокна, в результате чего не только значительно снижается СП, но и несколько повышается насыпная плотность вследствие получения более мелкодисперсного порошка, что также можно отнести к положительным эффектам.

Увеличение количества отходов в этой серии опытов, очевидно, связано с растворением в процессе отбелки волокнистой целлюлозы низкомолекулярной, легкогидролизуемой фракции.

Порошковая целлюлоза, полученная отбелкой по варианту II, отличается от полученной по варианту I меньшими показателями сорбционной способности и насыпной плотности. Возможно, в процессе отбелки происходит дальнейшая ее деструкция, растворение аморфной фракции, что и приводит к изменению показателей целлюлозного порошка.

При увеличении расхода активного хлора на отбелку порошковой целлюлозы выход ее снижается. На остальные показатели изменение расхода активного хлора влияния не оказывает. Отбелка порошковой целлюлозы позволила снизить количество отходов сортирования до 5,0 ... 8,0 %.

При получении порошковой целлюлозы из древесной количество отходов значительно больше, чем из хлопковой. Поэтому нами была исследована возможность переработки отходов сортирования.

Отходы перерабатывали двумя способами:

- 1 – диспергирование в лабораторной мельнице в течение 2 мин;
- 2 – гидролиз 5 %-м раствором азотной кислоты.

Далее переработанные отходы также подвергали сортированию. Показатели порошковой целлюлозы, полученной в результате переработки отходов, приведены в табл. 5.

Как видно из данных табл. 5, по таким показателям, как степень полимеризации, сорбционная способность, водоудержание, насыпная плотность,

Таблица 5

Показатели	Значения показателей порошковой целлюлозы, полученной из обработанных отходов сортирования	
	1-й способ	2-й способ
Выход порошковой целлюлозы, %	100,0	88,4
Степень полимеризации	218	197
Сорбционная способность, мг J <sub>2</sub> /г целлюлозы	58,7	34,5
Водоудержание, %	74,6	72,4
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	210	220
Фракционный состав, %:		
отсортированная фракция	96,2	92,2
отходы	3,8	7,8
Количество отходов, % от исходной целлюлозы	0,4	0,8

порошковая целлюлоза, полученная из отходов сортирования 1- и 2-м способами, практически не отличается от полученной из волокнистой целлюлозы. Поэтому целлюлоза из отходов сортирования может быть переработана и возвращена в цикл. При этом количество отходов всего процесса получения порошковой целлюлозы по 1-му способу снижается до 0,4, по 2-му – до 0,8 %.

Таким образом, показана возможность получения порошковой целлюлозы для пищевой, фармацевтической и медицинской промышленности из бисульфитной целлюлозы при включении в схему стадии отбелки либо волокнистой, либо порошковой целлюлозы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковтун Т.Н., Хакимова Ф.Х., Носкова О.А. К разработке технологии получения порошковой целлюлозы для пищевой и фармацевтической промышленности // Вестник ПГТУ. Аэрокосмическая техника. – 1999. – № 3. – С. 57–62.
2. Носкова О.А. Получение порошковой целлюлозы из хлопковой и древесной целлюлозы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 1996. – 22 с.
3. Хакимова Ф.Х., Ковтун Т.Н., Носкова О.А. Разработка режима гидролиза хлопковой целлюлозы // Лесной вестник. – 1999. – № 4. – С. 35–38.

Пермский государственный  
технический университет

Поступила 13.06.02

*F.Kh. Khakimova, O.A. Noskova*

#### **Use of Wood Pulp of Increased Output as Raw Material for Producing Powdered Cellulose**

Possibility of producing powdered cellulose from wood bisulphite pulp with low brightness by hydrolytic destruction method has been investigated. It has been offered to bleach fibrous pulp before hydrolysis or powdered cellulose after hydrolysis for increasing brightness of powdered cellulose, as well as to disperse wastes of sorting and return them to mainstream for increasing the output.