

Г.Р. Рахманбердиев,
доктор химических наук, профессор,
М.М. Муродов,
кандидат технических наук, доцент,
Ташкентский химико-технологический институт

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РАСТЕНИЙ ТОПИНАМБУРА (*HELIANTHUS TUBEROSUS L*) ПРИГОДНОЙ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Укрепление независимости Республики Узбекистан в экономической сфере предусматривает создание собственных производств по выпуску изделий целлюлозно-бумажной промышленности на основе местных целлюлозосодержащих растений.

Целлюлоза, как наиболее широко распространенный природный полимерный материал, является одним из важнейших полуфабрикатов, применяемых в бумажной, текстильной и химической промышленности.

Основным растительным сырьем для производства целлюлозы является древесина хвойных, лиственных пород и хлопковый линт. Целлюлозу можно получать и из таких не древесных видов растений, как лен, стебли хлопчатника (гуза-пая), конопля, джут, кенаф и др.

Однако, за последние 20-30 лет широкое распространение находят также и однолетние растения: соломы ржи, ячменя, пшеницы, риса и тростника. За рубежом целлюлозу получают также из бамбука и багассы.

Показана экономическая возможность переработки короткоштапельного хлопкового линта (делинта) и рисовой соломы в целлюлозу в беленом и небеленом виде, пригодную для получения бумаг и картона различного назначения. В настоящее время доля продукции предприятий бумажной промышленности Узбекистана в этом составляет пока лишь 10-12%, остальная бумага импортируется в основном из России.

Следует подчеркнуть, что количество рисовой соломы в Республики Узбекистан составляет ежегодно не менее 300 тыс. тонн, а хлопкового линта 100-120 тыс. тонн, переработка которых может обеспечить потребность республики в бумажно-картонных изделиях. Так, например, в ближайшее время намечается строительство завода в городе Ширин Сырдарьинский области по производству бумаги из отходов сельскохозяйственного производства стеблей хлопчатника (гуза-пай) и пшеничной соломы мощностью 160 тонн в сутки на основе китайской технологии.

Но несмотря на наличие значительной сырьевой базы, в последнее время, исследователями и технологами ведутся интенсивные поиски новых видов целлюлозосодержащего сырья для получения целлюлозы и на её основе бумаги и бумажных изделий.

Топинамбур, известный как земляная груша, в последнее время широко культивируется с целью получения из её плодов лекарственного препарата - инулина. В настоящее время существуют обширные плантации топинамбура в

Берунийском районе Республики Каракалпакстан и Кибрайском районе Ташкентской области и, в будущем, намечено значительное расширение этих плантаций.

После использования плодов топинамбура оставшиеся стебли (надземная часть) до настоящего времени считаются отходами и не находя практического применения сжигаются, загрязняя окружающую среду. Однако, предварительными исследованиями показано, что в стеблях топинамбура имеется около 50 % целлюлозы. Поэтому проведение научно-исследовательских работ по разработке технологии получения целлюлозы из растения топинамбура, пригодной для дальнейших химических переработок, является актуальной проблемой науки настоящего периода.

Основными видами целлюлозосодержащего сырья являются древесина лиственных и хвойных пород, а также однолетние растения. При этом, практическое содержание целлюлозы в них одинаково (38-43%). Тогда как, содержание лигнина в древесине в 2,5-3 раза больше, чем у однолетних растений, а содержание гемицеллюлоз преобладают в однолетних растениях.

Как мы уже отметили ранее, из клубней топинамбура получают глюкозно-фруктозный сироп для лечения больных диабетиков. После использования клубней остаётся надземная часть топинамбура (в виде стеблей), которая, не находя до настоящего времени своего широкого использования, сжигается.

Анализируя полученные результаты по химическому составу после экстракционного остатка вегетативной части топинамбура (табл. 1), можно сказать, что он представляет собой лигноуглеводный комплекс, где на долю углеводов приходится около 70 %, причем на долю целлюлозы в нем приходится более 40 % от общего содержания полисахаридов. Негидролизуемая часть растительного сырья лигнин составляет 1/3 от суммы полисахаридов.

Таблица 1

**Химический состав после экстракционного остатка
вегетативной части топинамбура**

Показатель	Содержание, % а.с.в.
Минеральные вещества	1,65
Вещества, экстрагируемые горячей водой	2,02
ЛГП вт.ч.	22,21
пентозаны	6,58
гексозаны	15,63
ТПП вт.ч.	44,66
целлюлоза	41,31
Итого: полисахаридов	66,87
Вещества лигниновой природы	24,22

Как видно из таблицы 1, в твердой части топинамбура содержатся до 42% целлюлозы, которая свидетельствует о том, что топинамбур является одним из перспективных источников для получения целлюлозы, пригодной для дальнейшей химической переработки. В связи с этим, исследования химического состава твёрдого остатка топинамбура проводились по методикам, принятым в химии древесины по получению целлюлозы.

С целью получения целлюлозы были проведены исследования по щелочной варке измельченной стебли топинамбура при различном содержании NaOH в варочном растворе и изучены основные характеристические показатели полученных продуктов, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Влияние концентрации NaOH в варочном растворе
на основные характеристики целлюлозы**

№	NaOH, г/л	Тем-ра, °C	τ, час	Выход, %	Влажность, %	Золь, %	α- целлюлоза, %	СП
1.	10	150	2	15	-	-	-	-
2.	15	150	2	20,5	3,0	0,90	87,0	1300
3.	20	150	2	42,1	3,0	0,87	90,1	1250
4.	25	150	2	36,9	3,2	0,81	91,2	1040
5.	30	150	2	32,2	3,4	0,79	92,4	870

Из таблицы 2 видно, что при температуре 150⁰ С и концентрации щелочи до 20 г/л в варочном растворе в течение 2-х часов не происходит или мало происходит растворение нецеллюлозных компонентов исходного сырья, что свидетельствует о нехватки количества щелочи для растворения нецеллюлозных веществ.

При концентрации NaOH 20 г/л, получается полуцеллюлоза с выходом более 42%, с влажностью 3,0% и зольность 0,87%, содержание α-целлюлозы 90,1%, степень полимеризации 1250.

Когда увеличивается концентрация щелочи до 25 г/л выход целлюлозы уменьшается до 36,9%, что можно объяснить ростом скорости реакции гидролиза макромалекул целлюлозы. При этом содержание α-целлюлозы падает на 1%, а степень полимеризации до 1040, влажность целлюлозы увеличивается до 3,2 %, что свидетельствует о частичном разрыхлении надмолекулярной структуры целлюлозы.

Увеличение концентрации NaOH способствует росту растворимости золи неорганического происхождения. Поэтому зольность снижается до 0,81%.

Дальнейшее увеличение концентрации щелочи приводит к падению зольности целлюлозы, но при этом резко уменьшается выход, СП и содержание α-целлюлозы.

Следовательно, увеличение концентрации щелочи более 20-25 г/л не целесообразно, при этом увеличивается расход щелочи и ухудшаются качественные показатели получаемой целлюлозы. Исходя из полученных

данных можно считать, что оптимальной концентрацией NaOH в варочном котле 20 г/л, при температуре 150⁰С и времени варки 2 часа.

Далее были проведены исследования для установления оптимальной температуры варки. Для этого проводили серии опытов по варке стебля топинамбура при различных температурах и при концентрации щелочи 20 г/л в течение 2-х часов. Изучены качественные показатели полученных образцов. Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние температуры на выход целлюлозы и другие показатели целлюлозы

№	NaOH, г/л	Тем-ра, °С	τ, час	Выход, %	Влажность, %	Золь, %	α- целлюлоза, %	СП
1.	20	130	2	25,0	-	-	-	-
2.	20	140	2	30,0	3,2	0,90	90,0	1340
3.	20	150	2	42,1	3,0	0,87	90,1	1250
4.	20	160	2	38,9	3,0	0,82	91,6	1040
5.	20	170	2	32,4	3,1	0,79	92,3	840

Из таблицы 3 видно, что до достижения температуры 160⁰С нецеллюлозные вещества не ратворяются и сырьё сохраняет свой внешний волокнистый вид (не рассыпается).

В результате варки при 150⁰С наблюдается наиболее больший выход целлюлозной массы, около 42,0 %, влажность 3,0 %, зольность 0,87%, содержание α-целлюлозы 90,0 % и СП-1250.

С увеличением температуры качественные показатели целлюлозы заметно изменяются. Известно, что увеличение температуры приводит к увеличению скорости деструкции (гидролиза) простой эфирной связи между глюкопиранозными циклами макромалекулы целлюлозы. Поэтому увеличение температуры на 10⁰С приводит к снижению выхода целлюлозы до 38,9 %, содержание α-целлюлозы 89,6 %, СП падает до 1040. Уменьшение содержания золи в целлюлозе объясняется улучшением её растворимости при повышенных температурах.

Увеличение температуры до 190⁰С приводит к снижению всех показателей, что является нежелательным явлением. Поэтому оптимальной температурой варки при концентрации щелочи 20г/л можно считать 150⁰С.

Следующие наши исследования были направлены нахождение оптимального времени варки при температуре 150⁰С и содержании NaOH 20г/л в варочном растворе. Для этого были проведены варки сырья в течение различного времени при вышеуказанных условиях. Определены качественные показатели полученных образцов целлюлозы, которые приведены в таблице 4.

Таблица 4

**Влияние времени варки на выход целлюлозы
и на её основные показатели**

№	NaOH, г/л	Тем-ра, °C	τ, час	Выход, %	Влажность, %	Золь, %	α- целлюлоза, %	СП
1.	20	150	1,0	-	-	-	-	-
2.	20	150	1,5	-	-	-	-	-
3.	20	150	2,0	42,1	3,0	0,87	90,1	1250
4.	20	150	2,5	39,6	3,0	0,84	89,6	1100
5.	20	150	3,0	36,8	3,5	0,81	88,9	890

Из данных таблицы 4 можно сказать, что варка сырья в течение 1 и 1,5 часов ($t=150^{\circ}\text{C}$ содержание NaOH 20 г/л) недостаточна для удаления нецеллюлозных веществ, т.е. за это время варки целлюлоза не успевает полностью расщепляться, также не растворяются лигнин и другие спутники целлюлозы. При варке в течение 2-х часов и более, в результате растворения нецеллюлозных веществ, измельченные частицы сырья рассыпаются, образуя целлюлозную массу с выходом 43 %. Содержание α-целлюлозы в ней составляло 90,1%, степень полимеризации была равна 1250.

При варке сырья более 2 часов выход продукта заметно уменьшается и снижается СП, также снижается содержание α-целлюлозы, что отрицательно влияет на качество получения бумаги или при дальнейшей химической переработке. Хотя при этом заметно снижается зольность и увеличивается влажность, учитывая вышеуказанное, оптимальным временем варки можно считать 2 часа.

На основании проведенных исследований можно выбрать оптимальным режимом варки вегетативной части топинамбура следующие:

Концентрация NaOH – 20г/л

Температура – 150°C

Время – 2 часа.

При оптимальном режиме варки выход целлюлозы из топинамбура составляло 42,1%, влажность 3,0, зольность 0,87%, содержание α-целлюлозы 90,1% и степень полимеризации 1299.

Полученная в оптимальном режиме варки целлюлоза после варки представляет собой бледно-коричневую массу. Для осветления цвета проведен процесс отбеливания целлюлозы. В качестве отбеливающего вещества была использована перекись водорода (H_2O_2), которая является экологически чистым и не токсичным жидким веществом.

Из литературных данных известно, что процесс отбеливания перекисью водорода проводят при температуре 70°C в щелочной среде. Для определения оптимальной концентрации H_2O_2 при отбеливании целлюлозы, полученной из вегетативной части топинамбура, были проведены исследования зависимости

белизны целлюлозы от содержания H_2O_2 в отбеливающей смеси при вышеуказанных условиях. Полученные данные приведены в таблице 5.

Таблица 5

**Влияние условий отбели на основные
показатели целлюлозы**

Содержание, H_2O_2 , %	Белизна, %	Содержание α - целлюлозы, %	СП	Золь, %
0,5	62	90,0	1210	0,86
1,0	68	89,8	1180	0,84
1,5	72	89,6	1100	0,82
2,0	76	89,7	980	0,81
2,5	76,5	89,0	920	0,80
3,0	78	88,6	890	0,79

Из таблицы 5 следует, что с увеличением концентрации H_2O_2 в отбеливающей смеси, белизна целлюлозы увеличивается от 62 до 78%. Содержание α -целлюлозы уменьшается до 88,6 % и снижается СП целлюлозы до 980, что объясняется деструктирующим действием атомарного кислорода, образующегося при разложении молекулы перекиси водорода.

Увеличение концентрации перекиси водорода способствует снижению зольности целлюлозы. По-видимому, атомарный кислород окисляет неорганические вещества до максимальной степени окисления, которые являются более растворимыми в воде.

Как видно из таблицы 5, белизна целлюлозы с увеличением концентрации H_2O_2 увеличивается до 76% и далее увеличивается незначительно.

Исходя из этого, для получения целлюлозы с достаточной белизной и высоким содержанием α -целлюлозы, большей степени полимеризации за оптимальной концентрацией H_2O_2 можно принять 2% в отбеливающей смеси.

Как известно, такие характеристики целлюлозы как плотность, сорбция, площадь гидроксильных групп связанный водородной связью ($S_{он}$) и степень кристалличности (СК) связаны с ее надмолекулярной и морфологической структурой. В связи с этим, исследование этих параметров целлюлозы, полученной из топинамбура, являются необходимыми при оценке ее реакционной способности к эфиообразованию и получению бумаги.

Образцы целлюлоз были изучены методами сорбции паров воды, ИК-спектроскопии, рентгенографии, также электронной и световой микроскопии.

Результаты, полученные по сорбцией паров воды образцами различных видов целлюлоз приведены в таблице 6.

Таблица 6

Сорбция паров воды образцами целлюлоз при 25°C

Образцы	Хлопковая целлюлоза	Целлюлоза древесины тополя	Целлюлоза топинамбура
Относительная влажность, %	Сорбция %.		
10	0,30	0,40	0,50
30	0,70	1,10	1,30
50	0,90	1,50	2,00
65	1,40	2,10	2,60
80	2,50	3,60	3,80
90	3,90	7,20	5,40
100	8,80	8,30	9,40

Как видно из данных таблицы 6, целлюлоза полученная из топинамбура больше сорбирует паров воды по сравнению с хлопковой и древесной целлюлоз. По уравнению БЭТ были рассчитаны капиллярно-пористые характеристики, такие как удельная поверхность ($S_{уд} \cdot м^2/г$), суммарный объём пор. ($W_0, см^3/2$), радиус капилляра ($R_k, А$) этих образцов целлюлоз, где было установлено, что образцы целлюлоз, полученные из топинамбура, обладают меньше удельной поверхностью по сравнению с хлопковой и древесной целлюлоз, но значительно больше радиусом капилляров, что свидетельствует о ее пористой структуре. Подтверждением этого также является определение степени кристалличности (СК) образцов целлюлоз, полученных из древесины тополя и топинамбура (табл. 7).

Таблица 7

Значения $S_{он}$ и СК различных образцов целлюлоз

Наименования образцов	$S_{он}, см^2$	СК, %
Стебель топинамбура	30	33
Целлюлоза из топинамбура после варки и отбели	69	58
Древесина тополя	32	38
Целлюлоза из древесины тополя	72	71

Из данных таблицы 7 видно, что значения $S_{он}$ и СК исходной стебли топинамбура и древесины тополя сравнительно низкие, что объясняется содержанием в них значительного количества нецеллюлозных аморфных примесей. После варки и отбели, в результате удаления нецеллюлозных примесей, значения $S_{он}$ и СК увеличиваются. Также из таблицы видно, что значение СК целлюлозы из топинамбура заметно меньше, чем целлюлоз из древесины тополя, что свидетельствует более пористой ее структуры по сравнению с другими образцами целлюлоз. Это говорит о том, что целлюлоза

из топинамбура более реакционно-способна к различным реакциям этерификации и пригодно для дальнейших химических переработок. Для подтверждения этого предположения, а также с целью расширения ассортимента сырья для получения различных эфиров целлюлозы, в дальнейшем нами были получены простые и сложные эфиры на основе целлюлозы, полученной из топинамбура. Из простых эфиров получали карбоксиметилцеллюлозу, из сложных - ацетилцеллюлозу. Выбор этих эфиров объясняется тем, что по производству их в Узбекистане функционируют два крупных предприятий (в г. Намангане по производству карбоксиметилцеллюлозы, в г. Фергане по производству ацетилцеллюлозы).

Водорастворимая карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) получается действием на щелочную целлюлозу монохлоруксусной кислоты по следующей реакции:



Для синтеза КМЦ был использован образец целлюлозы, полученной из топинамбура со следующими качественными показателями:

Степень полимеризации (СП)-1100

Влажность, % -4,7

α –целлюлоза, % -90,7

зола, % -1,2

Таблица 8

Влияние на основные показатели Na-карбоксиметилцеллюлозы, полученной из целлюлозы Топинамбура, концентрации гидроксида натрия и мольного расхода Na-MХУК

Расход компонентов		Показатели карбоксиметилцеллюлозы			
Концентрация, NaOH г/л	Целлюлоза: NaМХУК, моль	Содержание основного вещества, %	СЗ по карбоксильным группам, γ %	Степень полимеризации (СП)	Растворимость в воде, %
220	1,0	42,0	0,64	970	97,1
	1,5	42,0	0,67	950	97,0
	1,6	44,3	0,72	890	97,2
	1,8	47,5	0,75	870	97,5
240	1,0	48,4	0,75	810	97,2
	1,5	48,9	0,75	780	97,0
	1,6	48,2	0,77	750	97,3
	1,8	49,7	0,76	710	97,6
260	1,0	48,0	0,78	690	97,9
	1,5	50,2	0,78	680	98,4
	1,6	51,6	0,80	640	98,6
	1,8	51,8	0,81	610	98,2
275	1,0	51,8	0,81	570	98,6
	1,5	52,0	0,83	540	98,6
	1,6	52,0	0,85	470	98,7
	1,8	52,9	0,88	420	98,8

Известно, что процесс производства КМЦ состоит из нескольких стадий, к ним относятся – щелочное мерсеризирование, алкилирование, досозревание, а также сушка. Полученная КМЦ на основе вышеуказанных стадий, претерпевает различные деструктивные воздействия за весь технологический путь, что приводит к механическим, термическим, а также химическим деструкциям. В этом случае разрыв элементарных звеньев в цепи макромолекул волокна отрицательно влияют на качественные показатели получаемого КМЦ.

Таблица 9

**Условия получения КМЦ из целлюлозы топинамбура
и промышленное условие получения КМЦ их хлопкового линта**

№ п/п	Наименования условий	Опытный образец	Промышленная марка карбоксиметилцеллюлозы 85/600 выпускаемой из ХЦ и ДЦ на Наманганском химическом заводе по ГОСТ 605-386-80
1	Температура процесса мерсеризации, °С	20-25°С	26
2	Продолжительность процесса мерсеризации, мин	15-30	60
3	Степень отжима целлюлозы от избыточной щелочи	3	2,6
4	Содержание гидроксида натрия в щелочной целлюлозе, %	17	13
5	Продолжительность измельчения щелочной целлюлозы, ч	0,5	2
6	Температура реакционной смеси при измельчении, °С	20-25	27
7	Температура этерификации, °С	35-40	25-33
8	Продолжительность перемешивания щелочной целлюлозы с NaMXUK, мин	60	120
9	Температура дозревания процесса этерификации, °С	90	75-90

Как видно из таблицы 9, условие получения опытных образцов КМЦ из целлюлозы топинамбура практически не отличаются от производственных.

Качественные показатели КМЦ, полученной из целлюлозы топинамбура, нами были сравнены с образцами КМЦ, полученных из других источников сырья ХЦ, ДЦ и существующих на производстве (табл.10).

Таблица 10

**Физико-химические показатели опытных образцов
карбоксиметилцеллюлозы и производственной марки,
выпускаемой по ТУ - 88.2 – 12-2005г.**

№ п/п	Показатели	Образцы карбоксиметилцеллюлозы			
		Целлюлоза из топи- намбура	Целлюлоза из древесины тополя	Из хлоп- ковой цел- люлозы	ТУ-88. 2-12 2005г
1	Степень полиме- ризации (СП)	640	760	930	500
2	Степень замещения по карбоксиметилным группам (γ)	0,83	0,82	0,84	0,8-1,0
3	Содержание основного вещества, %	52	51	53	50
4	Вязкость 2%-ного водного раствора, сПз	128,0	135,0	140,0	100
5	Растворимость в воде, %	98,2	98,4	98,8	97
6	рН среды	8,1	7,9	7,8	8-12

Как видно из данных таблицы 10, КМЦ, полученная из целлюлозы топинамбура, по своим качественным показателям практически не уступает КМЦ, полученным из других видов сырья, отвечает требованиям ТУ и вполне ее можно использовать в тех же отраслях, где они пользуются спросом

В дальнейшем, с целью пригодности целлюлозы, полученной из топинамбура для приготовления бумаги и картона исследовались образцы целлюлозы (беленая и небеленая) в качества полуфабрикатов для получения бумаги. Бумага была получена в центральной лаборатории ОАО «Узбек когози» фабрики. Образцы были исследованы по основным физико-химическим показателям, влияющим на бумагообразующие свойства.

В качестве основных показателей механической прочности были исследованы «разрывное усилие» и «разрывная длина» в соответствии с ГОСТ 13525-1-79 при различных степенях помола в °ШР. Образцы целлюлоз размалывались на лабораторной мельнице центробежного типа «ЦРА». Различные отливки образцов были выполнены на аппарате «РАПИД», физико-механические показатели которых при разной степени помола представлены в таблице 11. В таблице для сравнения также даны показатели отливок полученных из целлюлозы тополя.

Таблица 11

Физико-механические показатели полученных отливок

Наименования полуфабриката	Степень размола, °ШР	Разрывное усилие, Н	Разрывная длина, м	Масса m^2 отливки, г
1	2	3	4	5
Целлюлоза из топинамбура:				
небеленая	38	59	3650	90
	44	56	3370	85
	57	70	5550	91
беленая	40	52	3390	90
	45	55	6140	89
	60	59	6995	90
Целлюлоза из древесины тополя:				
небеленая	40	60	3654	91
	45	55	3379	86
	58	70	5600	90
беленая	45	50	3395	90
	50	58	6146	89
	62	61	7000	90

Таким образом, показана возможность получения бумаги (табл. 11) на основе целлюлозы топинамбура и проведены сравнительные данные по свойствам с другими бумагами. Установлено, что из целлюлозы топинамбура можно получить бумагу и бумажные изделия, соответствующие требованиям ГОСТа.

Физико-химическими и механическими исследованиями полученных продуктов на основе целлюлозы топинамбура показал, что целлюлоза полученная из многолетнего растения топинамбура, является перспективным сырьём для дальнейших химических переработок с целью получения ценных продуктов и может заменить традиционные виды сырья, используемых для этих целей.