

УДК 678.046.54:541.183.03 (575.2) (04)

ОТХОДЫ ХЛОПКООЧИСТИТЕЛЬНЫХ ЗАВОДОВ. ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИХ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

А. Султанкулова, Р.И. Сарыбаева

Обсуждается один из возможных вариантов использования отходов хлопкоочистительных заводов в качестве сырья для химической промышленности с целью получения порошкообразной целлюлозы. Показана целесообразность переработки отходов в карбоксилсодержащие целлюлозные катиониты.

Ключевые слова: хлопкоочистительный завод; отходы; переработка; катиониты; порошкообразная целлюлоза.

Как известно, хлопкоочистительная промышленность при переработке хлопка-сырца получает примерно 34 % волокна, используемого в текстильной промышленности, 5–6 % линта для химической и легкой промышленности и 58 % линтерованных опущенных хлопковых семян, направляемых на выработку масла и на посевы.

После снятия прядомого волокна на семенах остаются короткие волокна (линт), составляющие обычно 12–13 % от веса семян; примерно половину волокна линтеровочные машины снимают, при этом образуется некоторое количество “пух-отходов” (ПО), которые не находят никакого применения. Объем ПО составляет примерно 0,2 % от сбора хлопка-сырца. Эта цифра относительно невелика, но в условиях все возрастающего дефицита органического природного материала для химического производства, а также роста валового сбора хлопка-сырца, ПО начинают привлекать внимание химиков как ежегодно возобновляемый источник довольно дешевого сырья.

В последние годы возросло количество работ по утилизации разного рода отходов хлопководства для получения порошкообразных целлюлоз и их производных [1, 2].

Методическая часть. В качестве объекта исследования были использованы “пух-отходы” хлопкоочистительных заводов, из которых порошкообразную целлюлозу (ПЦ) получали по способу [3]. Зольность и влажность определяли по методу [4]. Среднюю степень полимеризации (СПср) целлюлоз рассчитывали по формуле [5], а содержание карбоксильных групп по методике [6]. Образцы ПЦ подвергались ситовому анализу [7]. Статическую обменную емкость определяли методом [8]. Гидролиз углеводов осуществляли 72 %-ной

H_2SO_4 . Хроматографирование гидролизата проводили на пластинках Силуфол в системах бутанол-уксусная кислота-вода и этанол-вода, проявитель – кислый анилинфталат.

Результаты и обсуждение. “Пух-отходы” хлопкоочистительных заводов представляют собой коротковолокнистую целлюлозную массу грязно-коричневого цвета, практически не смачивающуюся холодной водой и обычными органическими растворителями; зольность их составляет около 2 %, влажность более 6 %, содержание α -целлюлозы не превышает 90 %. Экстрагирование массы водой и спиртом в течение 10 часов позволяет извлечь около 10 и 5 % растворимых веществ соответственно. Экстракты не дают положительной реакции Молиша на углеводы, что позволяет сделать вывод о присутствии в неочищенной целлюлозной массе до 23–24 % нецеллюлозных примесей абсолютно сухой массы. На хроматограммах гидролизата были обнаружены только пятна глюкозы, следовательно, углеводная масса практически целиком состоит из ангидроглюкозных звеньев.

Проэкстрагированная масса имеет более светлую коричнево-бежевую окраску, зольность достигает 2 %, а влажность – около 4 %. Улучшается смачиваемость, СПср составляет примерно 2700, содержание карбоксильных групп – 1,00 % против 1,34 % в исходном неэкстрагированном сырье.

После обработки исходного целлюлозного материала растворами кислот Льюиса (ЛК) (в условиях получения ПЦ³) образуется порошок с длиной волоконец меньше 0,25 мм (примерно 97 %), СПср падает до предельной (100–200). Определенная часть солей остается прочно сорбированной целлюлозой. О чем свидетельствует тот факт, что даже после промывки образцов дистиллированной водой до нейтраль-

Таблица 1 – Влияние температуры обработки и типа растворителя на содержание карбоксильных групп

TiCl ₄ +растворитель (ε, T, °C)	C ₆ H ₆ , T= 80° ε=2,3	C ₆ H ₅ NO ₂ , T=210° ε=36	CHCl ₃ , T= 61° ε=5,2	C ₆ H ₁₄ , T= 69° ε=1,8	C ₆ H ₅ Cl, T=132° ε=1,1	CCl ₄ , T= 77° ε=2,24	(CH ₃) ₂ CO, T=56° ε=21,5	C ₂ H ₅ OH, T=78° ε=27,8
Температура обработки, °C:								
Кипящая водяная баня	4,8	4,0	3,3	3,1	3,0	3,1	2,9	1,2
60	2,0	2,2	3,9	...	2,6	1,8
20	1,0

Таблица 2 – Влияние типа растворителя на образование карбоксильных групп в целлюлозе под влиянием 1 %-ных растворов TiCl₄ (температура комнатная, M1:20)

Растворитель	ε	Содержание COOH групп, % по истечении		
		1 часа	2 часов	24 часов
Нитробензол	36,0	1,3	1,2	1,5
Ацетон	21,5	1,0	1,0	1,3
Бензол	2,3	3,7	4,7	7,3
Гексан	1,8	3,0	3,5	6,5

Таблица 3 – Образование COOH групп в неочищенном сырье (бензольные растворы TiCl₄ при 20–25°C)

Концентрация кислоты, моль	Время обработки, час	Содержание COOH групп, %
0,1	144	1,3
1,0	2	0,7
1,0	48	1,1
1,0	96	1,5
1,0	120	1,3

ной среды, зольность составляет около 6 %. При этом в ИК-спектре (рисунок 1) обнаруживаются полосы поглощения, характерные для связи С-О-Ме (в области 1000–1100 см⁻¹) [9].

Содержание карбоксильных групп заметно возрастает и зависит от вида ЛК, при этом образование COOH групп не зависит от диэлектрической проницаемости и температуры кипения растворителя.

Из экспериментальных данных (таблица 1) можно сделать вывод о том, что предпочтительно использовать бензол, так как в остальных случаях содержание карбоксильных групп занижено, к тому же высококипящие растворители требуют на стадии термообработки более длительного времени для полной осушки. Вывод о предпочтительном использовании в качестве растворителей бензола подтвержден и реакцией на модельном соединении – целлюлозе (таблица 2).

Была сделана попытка вести весь процесс обработки целлюлозных отходов при комнатной температуре за счет увеличения времени обработки

и концентрации ЛК. Однако, как следует из данных таблицы 3, это не привело к положительным результатам.

Исключение стадии термической обработки отжатого материала из схемы получения сорбента за счет увеличения времени пропитки кипящим бензольным раствором также не привело к желаемому результату; содержание карбоксильных групп оставалось невысоким (таблица 4).

Лишь при достаточно длительном температурном воздействии (100-105°C) наблюдалось заметное образование карбоксильных групп, чему, несомненно, способствовало воздействие кислорода воздуха. Молярное содержание льюисовской кислоты не оказывало существенного влияния на процесс образования карбоксильных групп. В то же время при одном и том же мольном соотношении “кислота-целлюлоза” разбавление, т.е. увеличение модуля группы способствовало росту величины COOH групп (таблица 5), очевидно, из-за облегчения проникновения деструктурирующих агентов вглубь межмолекулярного пространства волокон.

Таблица 4 – Влияние дополнительной термической обработки на содержание COOH групп в образцах, деструктированных растворами $TiCl_4$ в бензоле

Условия деструкции				COOH, %
Концентрация ЛК, моль	Температура пропитки, °C	Время пропитки, ч	Термообработка при 105 °C, мин	
0,2	80	15	25-30	4,5
0,2	25	15	25-30	2,9
2,0	80	120	...	3,1

Таблица 5 – Статическая обменная емкость порошкообразных целлюлоз (Обменная емкость хлопка – 0,02 мг-экв/г)

Образец ПЦ		Содержание COOH групп, %	Статическая обменная емкость по NaOH мг-экв/г
Исходное сырье	ЛК		
Хлопок	HCl	0.4	0.78
Хлопок	SbCl ₅	0.4	0.79
Хлопок	SnCl ₄	0.5	0.84
Отходы	SbCl ₅	2.0	1.15
Отходы	TiCl ₄	2.7	1.70

* Аналогичные исследования проводились и на лентях 3 и 4 сортов II и III типов. В ходе исследований по обработке оптимальных условий получения катионита из несортного хлопкового сырья мы получили данные по увеличению катионной емкости путем дополнительной химической обработки.

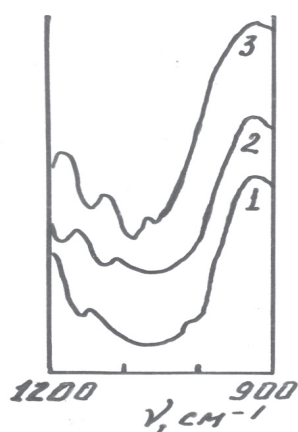
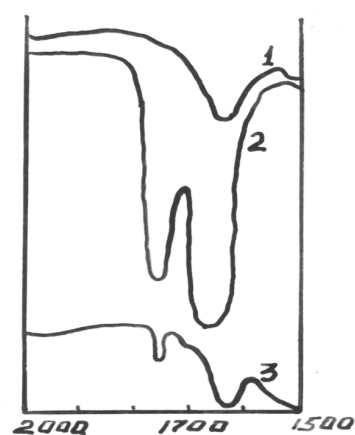
В спектрах деструктированных целлюлоз, в интервале 400–4000 cm^{-1} , обнаружено появление полосы поглощения в области 1720–1750 cm^{-1} , характерной для COOH групп (рисунок 2).

Предполагается, что в процессе термокаталитической обработки происходит окисление первичных спиртовых групп.

Изучение сорбционной способности порошков из отходов хлопкоочистительных заводов путем определения их статической обменной емкости позволило установить, что сорбенты, полученные

из несортного сырья деструкцией бензольными растворами кислот Льюиса в условиях, разработанных для получения порошкообразных целлюлоз из высококачественной целлюлозы, обладают более высокой обменной емкостью по сравнению с последними (таблица 5).

Таким образом, доказана возможность получения порошкообразной целлюлозы из неочищенного несортного сырья – отходов хлопкоочистительных заводов – для использования в качестве фильтрующих материалов.

Рисунок 1 – ИК-спектры: 1 – хлопкового волокна; 2 – МКЦ и 3 – ПЦ- $TiCl_4$ Рисунок 2 – ИК-спектры исходного волокна (1), ПЦ- $TiCl_4$ в бензоле (2) и ПЦ- $TiCl_4$ в гексане (3)

Литература

1. Сарыбаева Р.И., Василькова Т.В., Султанкулова А.С., Трушкина Н.И. Целлюлоза в форме порошка. Получение, свойства, применение // Аннот. указатель лит-ры за 1951–1984 гг. Фрунзе: Илим, 1986. 337 с.
2. Тезисы докл. Всесоюзн. сем. “Микрокристаллическая и порошковая целлюлозы, получение и области использования”. Черкассы, 1986. С. 55.
3. А.с. № 730692 (СССР). Способ получения порошкообразной целлюлозы / Сарыбаева Р.И., Василькова Т.В. Опубл. в Б.И., 1980. № 16.
4. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / Оболенская А.В., Щеголов В.П., Аким Г.Л. и др. М.: Лесная пром., 1965. 441 с.
5. Muller W.A., Rooges L. Summativ cupriethylendiamin of edu cellulose // Ind. Eng. Chem. 1953. Vol. 45. № 8. P. 2522–2526.
6. Meessok B., Purves C. Comparative estimation of carbonul and carboxyl groups in Cr_2O_3 and hypochlorous acid oxycelluloses and oxухylans // Pap. Trade J. 1946. Vol. 123. № 18. P. 35–42.
7. Яковлев А.В., Эдор В.Ф., Каплан В.И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. Л.: Химия, 1979. 254 с.
8. Рябчиков Д.И. Ионообменные смолы и их применение. М.: Из-во АН СССР, 1962. С. 36.
9. Предводителев Д.А., Бакшеева М.С. Получение титансодержащих эфиров целлюлозы // Журн. приклад. химии. 1972. Т. 45. № 4. С. 857–861.