

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КМЦ ИЗ
РАСТЕНИЙ ТОПИНАМБУРА СОРТА
«ФАЙЗ-БАРАКА», ПРИГОДНОЙ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

УМУРЗАКОВА МАДИНА ФАРХАДОВНА

**Научный руководитель:
Доктор химических наук, профессор
РАХМАНБЕРДИЕВ Г.Р.**

Ташкент - 2013

ОГЛОВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 7 |
| 1.1. Общие сведения о Топинамбуре..... | 7 |
| 1.2. Химический состав, свойства , использования сорта Топинамбура “Файз-барака и трансфера его на промышленную основу”..... | 13 |
| 1.3. Применение Топинамбура..... | 16 |
| 1.4. Экологические аспекты применения Топинамбура..... | 18 |
| 1.5. Свойства целлюлозы..... | 19 |
| 1.6. Простые эфиры целлюлозы..... | 21 |
| 1.7. Представители простых эфиров целлюлозы..... | 22 |
| 1.8. Алкилцеллюлоза..... | 22 |
| 1.9. Бензилцеллюлоза..... | 23 |
| 1.10. Метилцеллюлоза..... | 24 |
| 1.11. Этилцеллюлоза..... | 25 |
| 1.12. Оксиэтилцеллюлоза..... | 27 |
| 1.13. Свойства простых эфиров целлюлозы..... | 27 |
| 1.14. Производство простых эфиров целлюлозы..... | 29 |
| 1.15. Карбоксиметилцеллюлоза..... | 31 |
| 1.16. Применение На КМЦ в пищевой промышленности..... | 43 |
| II. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ | 46 |
| 2.1. Объекты исследования..... | 46 |
| 2.2. Определения влажности целлюлозы..... | 46 |
| 2.3. Определение зольности целлюлозы..... | 46 |
| 2.4. Определение массовой доли α -целлюлозы весовым методом..... | 47 |
| 2.5. Определение белизны целлюлозы..... | 49 |
| 2.6. Определение степени полимеризации целлюлозы..... | 49 |
| 2.7. Определение α , β и γ - целлюлозы..... | 50 |
| 2.8. Определение карбоксильных групп..... | 54 |

| | |
|--|-----------|
| III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 55 |
| 3.1. Разработка режимов получения целлюлозы на основе Топинамбура | 55 |
| 3.2. Отбелка целлюлозы | 59 |
| 3.3. Получение карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) на основе целлюлозы из Топинамбура | 60 |
| 3.4. Процесс получения очищенной КМЦ | 68 |
| 3.5. Технические требования | 69 |
| IV. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ | 74 |
| V. ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ НА ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ | 78 |
| 5.1. Физически опасные и вредные производственные факторы | 78 |
| 5.2. Мероприятия по технике безопасности | 79 |
| 5.3. Общие требования безопасности | 80 |
| 5.4. Требования безопасности перед началом работы | 81 |
| 5.5. Требования безопасности во время работы | 81 |
| 5.6. Пожарная безопасность | 83 |
| VI. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ | 85 |
| 6.1. Охрана окружающей среды (ГОСТ 17.2.3.02.) | 85 |
| 6.2. Очистка сточных вод использованием мембранной установки | 86 |
| ВЫВОДЫ | 89 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ | 90 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | 95 |

«Узбекистан является крупнейшим в Центральной Азии научным центром, обладающим развитой исследовательской материальной базой, обширным научным фондом, квалифицированными научными кадрами»

И.А.Каримов

ВВЕДЕНИЕ

Высокий уровень развития образования и обычно сопутствующий ему высокий уровень развития науки и производства на протяжении всей человеческой цивилизации были важнейшими двигателями общественного, технического и экономического прогресса.

В этом аспекте руководство Узбекистана сделало ставку на создание благоприятных условий для развития прогрессивной системы подготовки кадров на основе богатого интеллектуального наследия народа и общечеловеческих ценностей, достижений современной культуры, экономики, науки, техники и технологий. С этой целью в республике принята и успешно реализуется Национальная модель и программа по подготовке кадров.

Одной из основных задач для реализации данной цели является «обеспечение эффективной интеграции образования, науки и производства, разработка механизмов формирования потребностей государства, а также заказа негосударственных структур, предприятий и организаций на количество и качество подготавливаемых кадров».

Увеличение объема научной и технической информации и частая смена технологий, возникновение новых областей знаний на стыках наук также принципиально изменяет требования к молодым специалистам и задачи высшего образования. Становится главенствующим принцип «Образование через науку и практический опыт». Поэтому, как сказал Президент Республики Узбекистан И.А.Каримов, интеграция образования, науки и

производства должна быть принята в основу новой политики образования и стратегии развития научно-образовательной системы республики.

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-паи) 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. После использования клубней остаётся надземная часть Топинамбура (в виде стеблей), которая, не находя до настоящего времени своего широкого использования, сжигается. Поэтому проведение научно-исследовательских работ по разработке технологии получения целлюлозы из растения Топинамбура, пригодной для дальнейших химических переработок, является актуальной проблемой науки настоящего периода.

Цель и задачи работы. Целью данного исследования является разработка технологии получения очищенной карбоксимцеллюлозы из многолетнего растения топинамбур

Для этого необходимо было:

- разработать условия варки надземной части (стеблей) топинамбура в щелочной среде;

- установить влияния различных параметров варки (концентрации щелочи, температуры, времени) на выход и качество получаемой целлюлозы.
- получить карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) на основе целлюлозы из Топинамбура
- получить очищенной КМЦ

Объем и структура дипломной работы: Дипломная работа напечатана на 96 страниц компьютерного набора текста, содержат 15 таблиц, 4 рисунка, 4 схемы. Состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, экономической части, охраны труда и техника безопасности, экологической части, выводов, списка использованной литературы из 55 наименований и приложений.

І ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общие сведения о Топинамбуре

В этом разделе литературного обзора излагается краткая историческая информация о Топинамбуре. Топинамбур - *Helianthus tuberosus* L. или земляная груша, или клубненосный подсолнечник, принадлежит к семейству



Топинамбур

Рисунок 1

астровых (Asteraceae). Родина Топинамбура – Северная Америка, а точнее – Северо-восток США, южная часть Канады. В Европу завезен в начале XVII века (около 1613 года). По одной из версий, название он получил по имени Бразильско-Индийского племени «тупинамбос»; существует другая версия, согласно которой название растения происходит от латинского слова «Топинамбур», что в переводе означает «подсолнечник с клубнями». Хочется подчеркнуть, что во время тяжелых, разрушительных войн, а также засух и других природных катаклизмов, Топинамбур нашёл свое применение как ценная пищевая культура. [10,11].

В XVII веке, во время тридцатилетней войны, Топинамбур стал главным источником питания не только для животных, но и для людей в Тюринге. В XX веке [12], когда беда постигла Ирландию, и массовое заболевание уничтожило весь урожай картофеля, именно Топинамбур спас от голода сотни тысяч людей. Следует вспомнить и об Англии в период первой мировой войны, где миллионы людей погибли бы от голода, если бы не Топинамбур.

Ещё один пример [14] о питательной ценности этого растения. В начале XX века, во время страшной засухи в Канаде, Топинамбур помог населению избежать голодной смерти. А засуха была тогда невиданная – все

посевы сгорели на корню, с деревьев опали все листья, а Топинамбур благодаря мощнейшей корневой системе выстоял. Поэтому жители Монреаля установили на одной из площадей памятник этому растению. [15]

Во многих странах Европы Топинамбур как лекарственная и пищевая культура, получил особенно широкое применение за последние 15 – 20 лет. Анализ литературы показал, что из его клубней можно изготовить более 200 видов продуктов питания и во многих из них Топинамбур составляет белковую основу. Есть сведения, что из клубней Топинамбура вырабатывают спирт, фруктозу, дрожжи и др.

Интерес к Топинамбуру во Франции, Германии, Венгрии, Австралии, Италии, Китае и США настолько велик, что правительства этих стран выделяют огромные средства на поддержание и развитие научно-исследовательских программ, направленных на разработку новых аспектов его применения: пищевых, медико-биологических и лечебных [17,18].

В России Топинамбур впервые появился более 200 лет назад. Его разводили как кормовую, а потом и как пищевую культуру. Его тогда называли «Земляной грушей», или волжской репой, а то и просто репой. В исследовании Топинамбура на Руси большой вклад внес В.И. Козловский [17]. Вот что писал ещё в 1911 году о земляной груше этот известный селекционер: «Это единственное растение из всех разводимых, которое даёт большие урожаи почти без затрат труда, не опасаясь ни мороза, ни засухи, ни дождя, ни плохой почвы..., а что для нас очень важно – не требует почти никакого ухода и не наказывает, как другие растения, за небрежность в летних работах около него или даже за невыкапывание его на зиму. Одним словом, это идеальное, самой судьбой посланное нам растение» [16 18]..

После И.В. Козловского, в начале 1930 года, интерес к Топинамбуру проявил академик Н.И. Вавилов. Под его руководством проводились исследования по агротехнике, биологии, а также технологической переработке и хранению Топинамбура. [19].

В 1929 году была опубликована, составленная В.С. Лехновичем, классификация Топинамбура по признакам клубня, [17] а в 1933 году по инициативе Н.И.Вавилова в Москве состоялась Первая Всесоюзная конференция по Топинамбуру. После трагической гибели Н.И. Вавилова в 1937 году все работы были свернуты. Почти 50 лет – с конца 30-х до середины 80-х годов XX века для Топинамбура в России длился период забвения. А в 90-е годы возникла новая волна интереса к нему не только в России, но и в других странах, в частности, в Узбекистане. В Ферганской долине, Джизаке, Сурхандарье и Ташкентской областях начали выращивать Топинамбур под названием «Ер ноки» в основном для использования в качестве кормовой культуры [15].

Клубни топинамбура богаты углеводами, минеральными элементами, витаминами групп В и С, аминокислотами, органическими и жирными кислотами.

Из минеральных элементов, которые в изобилии содержатся в клубнях Топинамбура, в первую очередь хочется отметить железо, марганец, калий, кальций и цинк. Топинамбур также активно аккумулирует из почвы кремний, натрий и медь, участвующие в обменных процессах нашего организма [14]. О значении этих элементов для жизнедеятельности организма человека хорошо написано в литературах [18]. Так, если железа в организме недостаточно, то это может привести к анемии, а дефицит марганца, содержащегося в семи важных ферментах человеческого организма, приводит к грубому нарушению структуры клеток и вследствие этого – к негативным изменениям энергетического обмена.

Цинк, входящий в состав более 200 ферментов, имеет решающее значение в регуляции клеточного дыхания, а кремний значительно влияет на формирование соединительной ткани. Медь также жизненно необходима клеткам – при её дефиците повышается уровень холестерина в крови, что может привести к нарушениям обменных процессов в организме [19].

Количественный анализ микро- и макроэлементов в составе топинамбура показал, что содержание кремния в клубнях составляет около 8% в расчете на сухое вещество; кальция – до 5,9 мкг, магния – до 3,4 мкг на 1 кг надземной массы.

Главная особенность топинамбура состоит в том, что в нем нет крахмала, а содержится инулин и другие полисахариды, дающие при гидролизе фруктозу [16 17].

Инулин, фруктоза содержащий полисахарид с молекулярной массой 5000-6000, представляющий собой кристаллический порошок, легко растворимый в горячей воде. Инулин – вещество, которое в организме человека расщепляется до фруктозы, столь необходимой для людей страдающих диабетом. Он стимулирует рост и активность бифидо – и лактобактерий. У инулина обнаружены ещё и другие свойства, которые полезны при ожирении. Так, он повышает всасывание кальция кишечником, тем самым, снижая риск остеопороза и атеросклеротических изменений, оказывает нормализующее влияние на метаболизм липидов. Инулин обладает способностью снижать содержание в крови сахара, холестерина, липопротеидов, нормализовать жировой и углеводный обмен [20].

По литературным данным, топинамбур удивительным образом сочетает в себе способность накапливать многие витамины, среди которых витамины С, В₁, В₂. Поэтому в народной медицине отвары и сок из клубней Топинамбура широко применяются для заживления мокнущих ран и язв. Он применяется также для поддержания необходимого уровня аскорбиновой кислоты в организме [21].

В работах Кадырова О.Ш. и др. [21], а также Хусенова А. Ш. были исследованы и проанализированы продукты, полученные из клубней Топинамбура.

Порошок клубней топинамбура под названием «гликоинувит» взято из слогов следующих слов: «глико»-сахар, «ину»-инулин, а также «вит»-витамины.

При получении гликоинувита клубни топинамбура очищают от кожуры ножом или специальным аппаратом. Для этого сначала сырое сырье промывают от механических загрязнений; затем очищают его от кожуры; Очищенное сырье подвергают резке и сушат при температуре 55-65⁰С в токе горячего воздуха или под вакуумом при 1-5 мм ртутного столба. Например, 10,0 кг клубней топинамбура очищают ручным способом и получают 9,0 кг цельного сырья, которое подвергают резке в виде пластинок толщиной 0,3-0,6 см и сушке при температурах 55-65⁰С в токе горячего воздуха. Получают 1,8 кг резанного сырья, которое подвергают измельчению в течение 80 минут в шаровой мельнице; измельченный продукт просеивают через сито (С-10) с диаметром отверстий 0,1 мм; получают 1,7 кг готового продукта – порошок клубней топинамбура с условным названием «Гликоинувит». Гликоинувит представляет собой порошок белого цвета с кремовым оттенком, проходящий через сито с диаметром отверстий 0,1 мм; имеет землянистый запах и сладковатый слизистый вкус [22 23].

В процессе изучения химического состава топинамбура как подземной (клубней), так и надземной частей были определены содержание в них углеводов [22], жирных и органических кислот [21], микро- и макроэлементов [24], результаты которых были использованы при стандартизации лекарственных средств на основе топинамбура. Поскольку диссертационная работа посвящена получению целлюлозы из надземной части Топинамбура, мы сочли более подробно писать строение вегетативных органов Топинамбура.

На рис 1 приведена микроскопическая стебля Топинамбура взятая из литературных изложений.

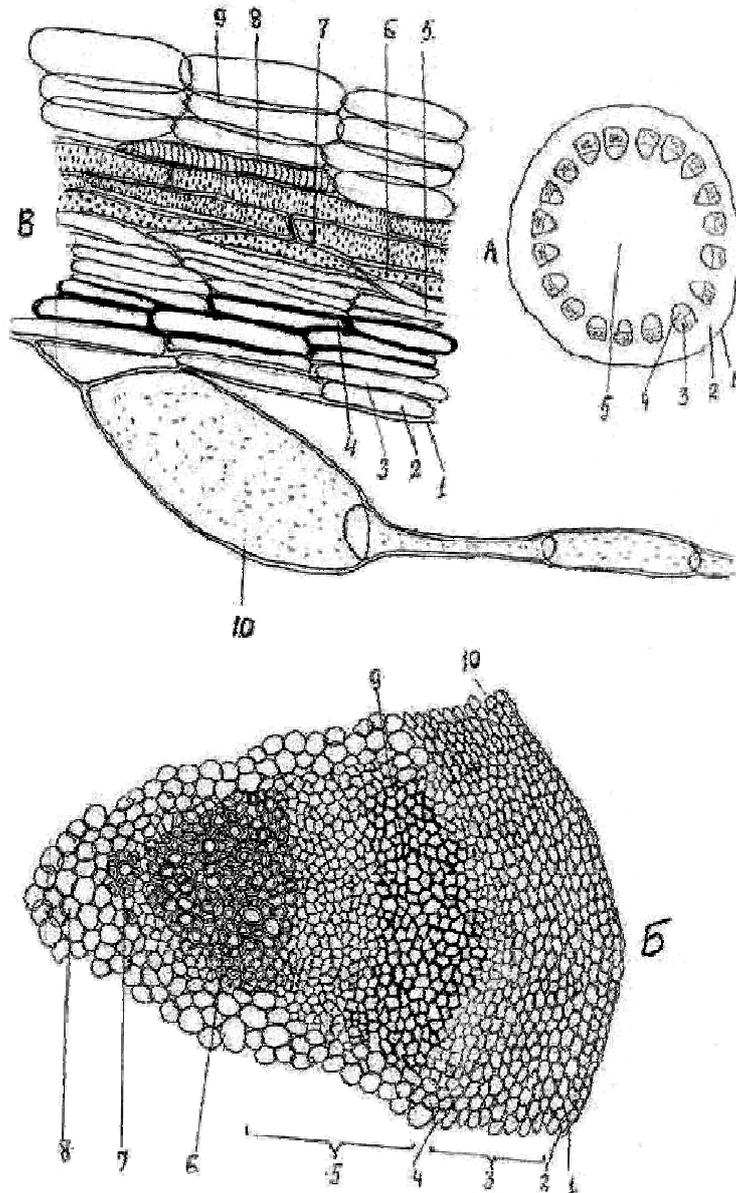


Рисунок 2 Микроскопия стеблей Топинамбура.

- А* – поперечный срез стебля Топинамбура (общее очертание). 1 – эпидермис; 2 – первичная кора; 3 – флоэма; 4 – ксилема; 5 – сердцевина.
- Б* – поперечный срез стебля (увел. 1х80). 1 – кутикула; 2 – эпидермис; 3 – первичная кора; 4 – эндодерма; 5 – вторичная кора; 6 – ксилема; 7 – первичная ксилема; 8 – сердцевина; 9 – млечники во флоэме; 10 – колленхима.
- В* – продольный срез стебля (увел. 1х80). 1 – кутикула; 2 – эпидермис; 3 – колленхима; 4 – млечники во флоэме; 5 – камбий; 6 – трахеиды; 7 – сосуды с окаймленными порами; 8 – лестничный сосуд; 9 – клетки сердцевины; 10 – волосок.

Анализ литературы, содержащейся в мировых источниках, свидетельствует о том, что имеющиеся сведения о Топинамбура касаются в основном исследования и использования его плодов. Практически нет данных, касающихся исследований и использования его надземной части, т.е. стеблей, листьев и т.д.

В связи с увеличением интереса к Топинамбуру как к культуре для последующей промышленной переработки, появилась потребность в сортах с определенными технологическими характеристиками, при этом они будут различными по агроклиматическим зонам возделывания. На сегодняшний день наиболее популярны следующие сорта Топинамбура: «Файз-барака», «Мўжиза» выращиваемые в условиях Узбекистана и другие сорта т.к. "Киевский белый", "Красный", "Веретеновидный", "Патат", "Майкопский", "Белый", "Скороспелый", "Находка", "Диетический", "Волжский-2", "Вадим", "Ленинградский", "Северокавказский", "Интерес".

1.2. Химический состав, свойства, использования сорта Топинамбура

«Файз-барака и трансфера его на промышленную основу»

Сорт Топинамбура «Файз барака», созданный в Узбекском НИИ растениеводства с 2006 года включен в Государственный Реестр сортов сельскохозяйственных культур, рекомендованных для выращивания на территории Республики Узбекистан и выдано свидетельство на данный сорт (№ 220 от 09.02.2006). Экономическим университетом впервые разработаны Технические Условия на клубни Топинамбура сорта «Файз барака» (TSh-40-02072446- 01:2009).

По сравнению с зарубежными сортами сорт «Файз барака» отличается хорошей адаптацией к почвенно-климатическим условиям Узбекистана и имеет повышенное содержание инулина и других биологически активных веществ.

Окружающая среда вовсе не влияет на качество Топинамбура и наличие в нем полезных веществ. Это объясняется тем, что клубни растения

не накапливают нитраты, а благодаря своему уникальному химическому составу даже способны преобразовать их в безопасные соединения. Кроме того, Топинамбуру вовсе не страшны тяжелые металлы, находящиеся в почве. Это растение можно смело выращивать даже в мегаполисе и употреблять в пищу, не опасаясь никаких токсичных веществ.

В связи с тем, что в данной дипломной работе предполагается получение не только целлюлозы из стебля Топинамбура, но и её эфир карбоксиметилцеллюлозу.

В настоящее время на территории Республике Узбекистан функционируют крупные предприятия по выпуску КМЦ (в г. Намангане ООО «Карбонам» по выпуску карбоксиметилцеллюлозы, мощностью 24 тыс. т/год., в г.

ПРИМЕНЕНИЯ СОРТА ТОПИНАМБУРА «ФАЙЗ-БАРАКА»

Схема 1



1.3. Применение Топинамбура

Наибольшего успеха по технологиям переработки и использованию Топинамбура достигли в Узбекистане где от опытных наработок приступили к промышленному выпуску различных продуктов из Топинамбура. Пока небольшие объёмы представляют следующие первичные продукты переработки клубней: порошок (мука), сушёные дольки, пюре и фруктозо-глюкозные сиропы. Кроме того, зелёная масса Топинамбура может быть использована для получения фруктозо-глюкозного сиропа (ФГС).

В Узбекистане специалистами целлюлозно-бумажной промышленности, а именно доцентом Химико технологического института М.Муродовом был апробирован способ варки целлюлозы из надземной части Топинамбура с последующим получением картона и высококачественной бумаги. Очень важным аспектом при этом оказалось то, что варку целлюлозы можно проводить со значительно меньшим расходом химических реагентов и снижением загрязнения окружающей среды.

В 1988 - 2002 гг. наиболее востребованным оказался способ получения сухого продукта (порошок, мука, концентрат) из клубней Топинамбура. Практически сразу были отработаны разные способы получения сухого продукта; криогенная, сублимационная, леофильная и тепловая сушка. В начальный период работ наиболее качественный по биохимическим параметрам порошок получали по криогенной и сублимационной технологиям, но при этом цена готового продукта в несколько раз превышала таковой, полученный тепловым способом.

Для промышленных объёмов на существующих технологических линиях наиболее изученным и отработанным является процесс получения этилового спирта из Топинамбура. В промышленных масштабах этот процесс в разные годы применялся во Франции, в Германии, России, Польше, США и Японии. Причём во Франции и в Бразилии клубни Топинамбура представляют собой значительную часть общего сырья, используемого в спиртовой промышленности. В Германии, в некоторых провинциях, также

создана сеть мелких винокуренных заводов, работающих на местном Топинамбурном сырье.

Топинамбур – важное сырье для получения истинного инулина – ценного продукта медицинского, парафармацевтического и пищевого назначения.

К сожалению, в настоящее время, практически нет апробированных технологий, пилотных установок для получения инулина из Топинамбура тем или иным способом. При этом, по оценкам специалистов, получение высокоочищенного инулина медицинского назначения сопряжено со значительными стартовыми вложениями.

Фруктозо-глюкозный сироп получают из клубней Топинамбура, при выращивании которого не применяются химические средства защиты растений и минеральные удобрения. Сироп из клубней Топинамбура представляет собой высококонцентрированный натуральный экологически чистый растительный экстракт с физиологически активными компонентами, содержащий не менее 50% сухих веществ и более 60% веществ, обладающих очень высокой биологической активностью.

В технических целях в качестве добавки к бензину, его используют для получения этилового спирта в США, Канаде, Бразилии, Франции, Австрии, Венгрии.

Стебли Топинамбура могут представлять интерес для целлюлозной промышленности, а также для производства брикетов для сжигания в качестве топлива. Ценность представляют также остатки отработанных клубней Топинамбура (выжимки), которые используют в качестве добавок в печенье и другие изделия кондитерской промышленности. Топинамбур можно использовать также в диетах для снижения веса.

Инулин, содержащийся в сиропе из Топинамбура, по мнению специалистов, вызывает чувство насыщения, так как блокируются рецепторы, отвечающие за раздражение центра аппетита мозга человека.[24]

1.4. Экологические аспекты применения Топинамбура

Топинамбур является ценным растением с точки зрения экологических проблем. В Лимнологическом институте СО АН России изучали возможность создания экологически замкнутых производств на промышленных предприятиях. Была поставлена задача подобрать такую сельхозкультуру в данной экологической цепи, которая могла бы, в частности, произрастать на техногенно нарушенных территориях. Среди множества апробированных культур Топинамбур оказался наиболее приемлемым.

В первых экспериментах изучали воздействие внесения в почву значительных доз сухой золы (отходы теплоэнергетики). И если другие растения страдали от фито токсичности, то Топинамбур оказался наиболее устойчивым.

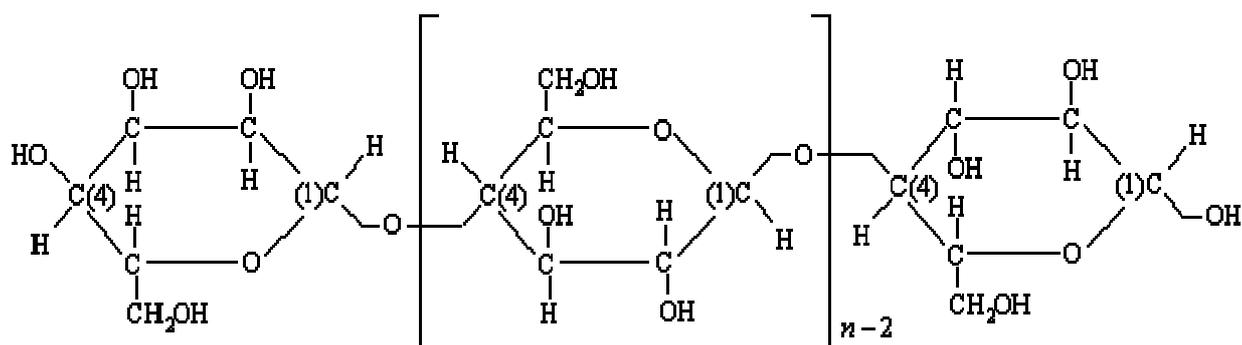
Дальнейшие исследования по созданию экологически замкнутых производств показали, что можно, получать агротехэкологичные многокомпонентные компосты на основе отходов предприятий. С целью полного исключения твердых и жидких выбросов во внешнюю среду проводили исследования на Селенгинском целлюлозно-картонном комбинате. Путем физико-химического моделирования были рассчитаны различные варианты компостов из твердых отходов (кора, зола, активный ил) и отходов птице-животноводческих комплексов. Наибольший эффект получен от возделывания на этих компостах Топинамбура и тописолнечника. Здесь, как и в случае внесения чистой золы ТЭЦ, при значительном улучшении агрофизических показателей почвы урожай в клубнях увеличился почти в два раза. Урожайность зеленой массы возросла в среднем на 30%.

Важно отметить, что Топинамбур почти не накапливает нитраты, тяжёлые металлы и радионуклиды. Таким образом, он может быть одним из активных фитомелиорантов с одновременным использованием его продукции – клубни и зелёная масса – для кормовых, пищевых и технологических целей.

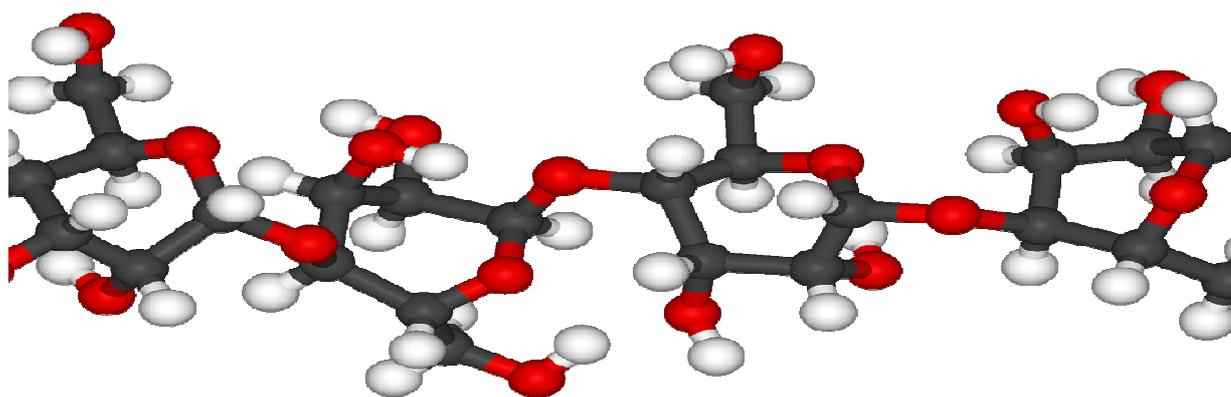
1.5. Свойства целлюлозы

Поскольку моя дипломная работа посвящена получению целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы из стебля Топинамбура я сочла целесообразным уделять кракую характеристику целлюлозе и её простым эфирам

Целлюлоза, клетчатка, главный строительный материал растительного мира, образующий клеточные стенки деревьев и других высших растений. Самая чистая природная форма целлюлозы – волоски семян хлопчатника.



Целлюлоза представляет собой длинные нити, содержащие 300—10 000 остатков глюкозы, без боковых ответвлений. Эти нити соединены между собой множеством водородных связей, что придает целлюлозе большую механическую прочность, при сохранении эластичности.



В настоящее время промышленное значение имеют лишь два источника для получения целлюлозы – хлопок и древесная масса. Хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу и не требует сложной обработки, чтобы стать исходным материалом для изготовления искусственного волокна и неволокнистых пластиков. После того как от хлопкового семени отделены длинные волокна, используемые для

изготовления хлопчатобумажных тканей, остаются короткие волоски, или «линт» (хлопковый пух), длиной 10–15 мм. Линт отделяют от семени, в течение 2–6 ч нагревают под давлением с 2,5–3%-м раствором гидроксида натрия, затем промывают, отбеливают хлором, снова промывают и сушат. Полученный продукт представляет собой α -целлюлозу с выходом 96–99%. Выход равен 80% (масс.) линта, а остальное приходится на лигнин, жиры, воски, пектаты и шелуху семян. Древесную массу получают обычно из древесины деревьев хвойных и лиственных пород. Она содержит 50–60% целлюлозы, 25–35% лигнина и 10–15% гемицеллюлоз и нецеллюлозных углеводов. Древесную целлюлозу варят тремя способами: натронная варка, сульфатная варка и сульфитная варка. Способ варки подбирается в зависимости от области использования получаемой целлюлозы.

Получения целлюлозы из материалов с повышенным содержанием примесей часто пользуются натронным способом. Он заключается в обработке древесины 6–8% раствором NaOH при 150–180 °C в течение 6 часов под давлением 6–8 ат. Лигнин при этом растворяется с разложением, гемицеллюлозы гидролизуются, смолы растворяются в виде натриевых солей смоляных кислот, а жиры омыляются.

В сульфитном процессе древесную щепу варят под давлением (около 0,5 МПа) при 150–180 °C с диоксидом серы и бисульфитом кальция. При этом лигнины и углеводороды переходят в раствор и остается целлюлоза. После промывки и отбеливания очищенная масса отливается в рыхлую бумагу, похожую на промокательную, и сушится. Такая масса на 88–97% состоит из целлюлозы и вполне пригодна для химической переработки в вискозное волокно и целлофан, а также в производные целлюлозы – сложные и простые эфиры.

Сульфатный метод получения целлюлозы отличается от сульфитного тем, что древесная щепка обрабатывается раствором, содержащим едкий натр и сульфид натрия

1.6. Простые эфиры целлюлозы

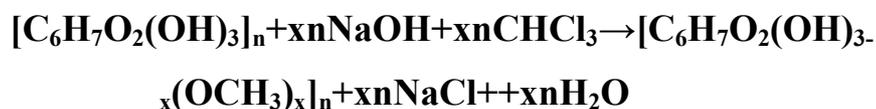
Простые эфиры целлюлозы $C_6H_7O_2(OR)_n(OH)_{3-n}$ (где $n \approx 2$) представляют собой в основном продукты O-алкилирования целлюлозы. Простые эфиры целлюлозы в настоящее время приобрели большое практическое значение. К достоинствам простых эфиров целлюлозы относятся: устойчивость к действию химических реактивов, водостойкость, морозостойкость, светостойкость, термостойкость, малая горючесть, способность растворяться в распространенных органических растворителях, хорошие пленкообразующие и термопластические свойства и другие. Некоторые простые эфиры целлюлозы при определенной степени замещения могут растворяться не только в органических растворителях, но и в разбавленных водных растворах щелочи и даже в холодной воде. Это также играет важную роль в их применении. При степени замещения 2 – 2,5 простые эфиры растворимы в органических растворителях, при степени замещения менее единицы эфиры растворимы в щелочах. При одинаковой степени замещения растворимость тем ниже, чем выше молекулярная масса замещенного радикала.

Различают следующие виды простых эфиров целлюлозы: алкилцеллюлозы (метил-, этилцеллюлозы и другие); аралкилцеллюлозы (бензилцеллюлоза); гидроксиалкилцеллюлоза (гидроксиэтил-, гидроксипропилцеллюлоза); эфиры, содержащие в алкильном заместителе другие группы, помимо гидроксильных, например, карбоксильные и другие (карбоксиметилцеллюлоза, цианэтилцеллюлоза и так далее); смешанные простые эфиры целлюлозы (карбоксиметилэтилцеллюлозы и другие). В последнее время получено большое число простых эфиров целлюлозы, содержащих различные функциональные группы. Кроме того, известны эфиры целлюлозы, содержащие одновременно простые эфирные и сложноэфирные группы.

1.7. Представители простых эфиров целлюлозы

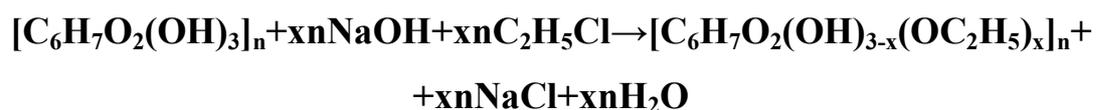
1.8 Алкилцеллюлоза

Из алкилцеллюлоз в промышленности производят метил- и этилцеллюлозы. Метилцеллюлоза может быть получена с разной степенью замещения (СЗ) вплоть до СЗ 3,0. Теоретически метилцеллюлоза содержит 17,61%, диметилцеллюлоза 32,6% и триметилцеллюлоза 45,65% групп-ОСН₃. В промышленности получают водорастворимую метилцеллюлозу методом метилирования щелочной целлюлозы метилхлоридом [2]:



Получают продукты волокнистого или гранулированного строения, содержащие 24...34% групп ОСН₃, что соответствует СЗ 1,3...2,6. Такая метилцеллюлоза растворима в холодной воде и ряде органических растворителей, но не растворяется в горячей воде. В водных растворах метилцеллюлоза проявляет свойства ПАВ.

Этилцеллюлозу в промышленности получают взаимодействием щелочной целлюлозы этилхлоридом [2]:



Триэтилцеллюлоза содержит 54,87% групп – ОС₂Н₅. В производстве вырабатывают этилцеллюлозу, содержащую 44...50% групп - ОС₂Н₅ (СЗ 2,5...2,6) и с низкой степенью замещения (СЗ 1,0...1,5; 25...30% групп ОС₂Н₅). Степень замещения в процессе этилирования регулируют изменением расхода этилхлорида, а продолжительность процесса – изменением температуры.

Техническая этилцеллюлоза представляет собой белый или слегка желтоватый порошок либо пористые чешуйки. Низкозамещенная этилцеллюлоза растворима в холодной воде. Высокозамещенная

этилцеллюлоза не растворима в воде, растворима в ряде органических растворителей, устойчива к действию щелочей и разбавленных кислот. Это термопластичный полимер, хорошо совмещающийся с различными смолами и пластификаторами. Изделия из этилцеллюлозы обладают высокими механической прочностью, термо- и морозостойкостью.

1.9. Бензилцеллюлоза

Бензилцеллюлоза представляет собой простой эфир целлюлозы и бензилового спирта, получаемый взаимодействием щелочной целлюлозы с хлористым бензилом.

Технологический процесс получения бензилцеллюлозы может осуществляться одноступенчатым или двух ступенчатым способами.

При одноступенчатом способе процесс состоит из стадий мерсеризации целлюлозы, бензилирования, промывки, сушки.

Хлопковая целлюлоза мерсеризуется 40 - 50%-ным раствором едкого натра и после отжима от него (до трехкратной массы по отношению к исходной массе целлюлозы) подвергается созреванию в течение 24 часов.

Бензилирование проводят в стальном вертикальном аппарате, никелированном внутри. Сначала загружают щелочную целлюлозу, затем вводят бензилхлорид (из расчета 6 - 7 моль на 1 моль целлюлозы). Продолжительность процесса при 130⁰С составляет 2 – 2,5 часа.

Одновременно с основной реакцией бензилирования протекают побочные реакции с образованием бензильного спирта $C_6H_5CH_2OH$ и дибензилового эфира $C_6H_5CH_2OCH_2C_6H_5$, которые пластифицируют бензилцеллюлозу. Полученную тестообразную бензилцеллюлозу промывают.

Для облегчения выделения бензилцеллюлозы из реакционной смеси бензилцеллюлозную тестообразную массу диспергируют с помощью эмульгаторов (олеиновой кислоты или олеинового мыла). Бензилцеллюлозу отмывают спиртом от пластификаторов, а затем горячей и холодной водой от едкого натра и хлористого натрия. Можно отмывать бензилцеллюлозу от

примесей дешевым растворителем – бензином, но он более взрыво- и пожароопасен, чем спирт, и его гидрофобность затрудняет последующую отмывку водой.

Промывку спиртом проводят в шаровой мельнице или на бегунах с добавлением для диспергирования массы хлористого натрия. Недостатком такого механического диспергирования является значительная потеря спирта. После отмывки водой бензилцеллюлоза отжимается на нутч-фильтре и сушится в вакуум-сушилке при 50 - 55⁰С.

Бензилцеллюлоза представляет собой зернистый порошок желтоватого цвета. Физико механические свойства бензилцеллюлозы зависят от степени замещения и вязкости. Она характеризуется высокой адгезией к различным поверхностям, высокой водостойкостью и хорошим диэлектрическими свойствами; растворима в большом числе растворителей. Бензилцеллюлоза – нетеплостойкий и неморозоустойчивый материал с невысокими механическими показателями: теплостойкость по Мартенсу равна 52 – 60⁰С, ударная вязкость всего 1,76 кДж/м². Бензилцеллюлоза имеет высокую химическую стойкость и пластичность.

Бензилцеллюлоза применяется в основном для изготовления кабелей. Благодаря хорошей адгезионной способности бензилцеллюлоза используется для изготовления защитных покрытий и лаков. Растворы бензилцеллюлозы применяются для получения "вечных" обоев декоративной моющейся бумаги, из нее получают также прессовочные и литьевые композиции для производства водо- и щелочестойких изделий.

1.10. Метилцеллюлоза

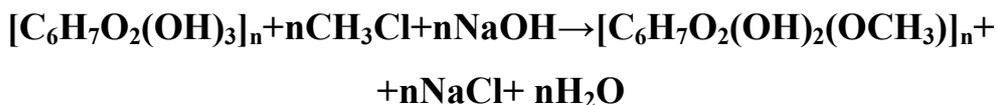
Метилцеллюлоза представляет собой простой эфир целлюлозы и метилового спирта. По внешнему виду это порошкообразный или волокнистый продукт белого цвета.

Метилцеллюлозу получают двумя путями: действием на щелочную целлюлозу диметилсульфата [2]:





Или действием хлористого метила:



Чаще применяют хлористый метил, так как он нетоксичен и имеет более низкую стоимость. В промышленности выпускают два вида метилцеллюлозы:

Водорастворимую – со степенью замещения 1,27 – 1,54 (22 – 26% метоксильных групп);

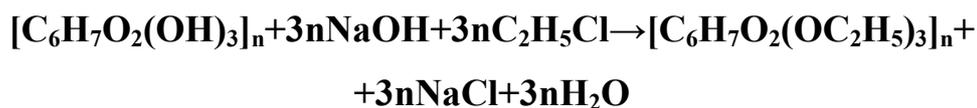
Щелочерастворимую – с 3 – 4% метоксильных групп; такая метилцеллюлоза нерастворима в воде.

В качестве исходного сырья применяется хлопковая или древесная целлюлоза. Метилирование ведут в автоклаве при давлении 0,98 – 1,18 МН/м² (10 – 12 кгс/см²) и 125 – 140⁰С. Затем продукт осаждают водой, промывают, отжимают и сушат.

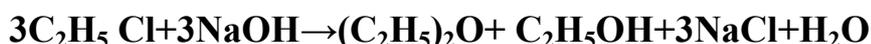
Водорастворимая метилцеллюлоза применяется в качестве клеящего и как пенообразователь и эмульгатор в ряде отраслей промышленности, например в фармацевтической, лакокрасочной, бумажной, пищевой. Наибольшее техническое применение имеют водные растворы метилцеллюлозы.

1.11. Этилцеллюлоза

Этилцеллюлоза представляет собой простой эфир целлюлозы и этилового спирта; получается действием хлористого этила на щелочную целлюлозу в присутствии едкого натра [2]:



При алкилировании протекает побочный процесс гидролиза хлористого этила:



Чем меньше концентрация щелочи, тем интенсивнее протекает гидролиз. Поэтому как при предварительной обработке (мерсеризации), так и при алкилировании применяют 50%-ный раствор едкого натра. Щелочь необходима и для нейтрализации образующейся при гидролизе соляной кислоты, которая может понижать вязкость эфира целлюлозы и вызывать коррозию аппаратуры.

Алкилирование целлюлозы протекает постепенно. Вторичные гидроксильные группы замещаются сравнительно легко, дальнейшее алкилирование протекает значительно труднее. Для получения высокоалкилированной этилцеллюлозы процесс проводят при 130⁰С в присутствии большого избытка хлористого этила (до 10 – 13 моль на 1 моль целлюлозы).

Дальнейшее повышение температуры этилирования не оказывает большого влияния на степень замещения продукта, но вызывает деструкцию этилцеллюлозы.

В промышленных условиях алкилирование проводят в среде бензола, в котором растворяется образующаяся этилцеллюлоза, что облегчает протекание процесса замещения. Наличие бензола в алкилирующей смеси улучшает отвод тепла и повышает модуль ванны.

Технологический процесс получения этилцеллюлозы состоит из следующих стадий: мерсеризация целлюлозы, алкилирование, осаждение, промыва и сушка.

Этилцеллюлоза представляет собой белый или желтоватый порошкообразный продукт плотностью 1140 кг/м³ (1,14 г/см³). Она хорошо растворима в бензоле, ацетоне, толуоле, метилхлориде, но нерастворима в бензине и других нефтепродуктах. Набухает и частично растворяется в спиртах. С трудом воспламеняется и практически не горит. Имеет хорошую химическую и термическую стойкость, устойчива к действию холодных и горячих растворов кислот и щелочей, светостойка, не гниет, не плесневеет. Температура плавления этилцеллюлозы 165 – 185⁰С, температура деструкции

– до 220⁰С, морозостойкость равна - 40⁰С и ниже. Этилцеллюлоза хорошо совмещается с пластификаторами, пленки из нее прочны и эластичны.

1.12. Оксиэтилцеллюлоза

Оксиэтилцеллюлоза представляет собой продукт взаимодействия окиси этилена с целлюлозой. Это порошкообразное или волокнистое вещество без вкуса и запаха, растворимое в 2 – 10%-ном растворе едкого натра и 40%-ном растворе карбамида. Она нерастворима в воде и органических растворителях. Оксиэтилцеллюлоза некоторых марок растворима в воде, смесях этанол – вода, 90%-ной муравьиной кислоте.

Щелочерастворимая оксиэтилцеллюлоза может использоваться в текстильной промышленности в качестве добавок, улучшающих окрашиваемость волокон, как аппрет, шлихта. Добавка продукта к бумажной массе повышает прочность бумаги в мокром состоянии.

Водорастворимая оксиэтилцеллюлоза употребляется в качестве загустителя для латексных красок. Продукт используется также для эмульсионной полимеризации винилацетата. В текстильной промышленности – это высококачественная шлихта, носитель пигмента в красящих пастах, в ряде других отраслей промышленности она применяется в качестве защитного коллоида в гальванопластике. Как связующее в производстве керамики и стеклянных изделий, в литейном производстве.

1.13. Свойства простых эфиров целлюлозы

Свойства простых эфиров целлюлозы, в том числе растворимость, а следовательно и область применения, зависят: от характера и размера вводимого в целлюлозу радикала; от степени замещения и распределения введенных радикалов; от степени полимеризации и полидисперсности. С увеличением размера алкильного радикала уменьшается интенсивность межмолекулярного взаимодействия, понижаются гидрофильность и температура размягчения простых эфиров целлюлозы и прочность изделий из них.

Трехзамещенные простые эфиры целлюлозы с гидрофобными заместителями нерастворимы ни в водных системах, ни в распространенных органических растворителях. Частичное замещение приводит к расщеплению внутри- и межмолекулярных связей и разрушению кристаллической решетки в целлюлозе. Алкилцеллюлозы с низкой степенью замещения (от 40 до 70) растворимы в разбавленных водных растворах NaOH и набухают в воде, а при более высокой степени замещения (от 100 до 180) уже растворяются в холодной воде. При дальнейшем повышении степени замещения растворимость в воде утрачивается, но появляется способность растворяться в полярных органических растворителях (пиридин, этанол), а затем и в менее полярных и неполярных (хлороформ, бензол). Максимальная растворимость в органических растворителях наблюдается обычно при значениях η от 220 до 260. Такие продукты растворяются также в ацетоне и ацетатных растворителях. При более высоких степенях замещения растворимость в полярных растворителях уже отсутствует, может наблюдаться лишь растворимость в некоторых неполярных растворителях.

Гидрофильные заместители (гидроксиалкины и карбоксиалкины) способствуют растворению простых эфиров в воде. При этом растворимость в воде обнаруживается при более низкой степени замещения, чем у алкилцеллюлоз с углеводородными заместителями. И сохраняется вплоть до трехзамещенных продуктов.

Следует отметить, что водные растворы гидроксиэтилцеллюлоз и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы не застудневают. Растворы же метил- и этилцеллюлозы в холодной воде при нагревании претерпевают желатинирования (образование геля) или флокуляцию (образование хлопьев). Желатинирование метил- и этилцеллюлозы (соответственно, при 45...65⁰C и около 30⁰C) обратимо, а при охлаждении алкилцеллюлозы снова растворяются.

Водорастворимые алкилированные целлюлозы используют в качестве эмульгаторов, диспергаторов, пластифицирующих добавок, стабилизаторов,

вводимых в различные водные дисперсии (пасты, краски, пищевые продукты, фармацевтические и косметические средства, растворы для бурения, строительные и керамические материалы и так далее). Эфиры с различной степенью алкилирования находят применение в бумажной промышленности в качестве клеев.

Простые эфиры целлюлозы с более высокими степенями замещения применяются как термопластичные материалы для изготовления пластмасс, а также в качестве основы для лаков и для производства пленок. С увеличением степени замещения температура размягчения алкилцеллюлоз сначала понижается, достигая минимума при значениях u около 200...240, затем снова несколько повышается.

1.14. Производство простых эфиров целлюлозы

Как уже отмечалось, и как следует из таблицы 1, самым крупнотоннажным и наиболее распространенным водорастворимым эфиром целлюлозы является КМЦ [6]. В таблице 2 представлены основные фирмы, производящие КМЦ.

Обращает на себя внимание, что многие компании, производящие КМЦ являются транснациональными и имеют крупные производственные мощности. В Узбекистане и странах СНГ направление простых эфиров целлюлозы после независимости Узбекистана производство КМЦ получило новый импульс развития. За последние годы в Узбекистане созданы новые производства КМЦ

На сегодняшний день карбоксиметилцеллюлоза и ее натриевая соль из всех простых эфиров целлюлозы выпускают в промышленности в наибольшем количестве.

**Мировое потребление простых эфиров целлюлозы в
1998–2000 гг. (тыс. т/год)**

| Эфир целлюлозы | Страна | | | | |
|--|---------|-----------------|-----------|-----------|-------------|
| | США | Западная Европа | Япония | Остальные | Всего |
| Карбоксиметилцеллюлоза | 30/33 | 83/92 | 14/17 | 42 | 169/184 |
| Метилцеллюлоза и ее производные | 22/24 | 56/59 | 8,9 | 22,6 | 109,5/114,5 |
| Гидроксиэтилцеллюлоза и карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлоза | 22/24 | 25/27 | 2,1 | 11,9 | 61,0/65 |
| Этилцеллюлоза и этилгидроксиэтилцеллюлоза | 2,0 | 2,6 | 0,3 | 1,0 | 5,9 |
| Гидроксипропилцеллюлоза | 1/1,1 | 3,0 | 0,5 | 1,0 | 5,5 |
| ИТОГО: | 77/84,1 | 169,6/183,6 | 25,8/28,8 | 78,5 | 350,9/374,9 |

**Производственные мощности основных производителей
КМЦ в мире (2000–2001 гг.), тыс. т/год**

| Фирма-производитель | Марка КМЦ | |
|---|-------------|-----------|
| | техническая | очищенная |
| Noviant Oy (Финляндия) | 28–30 | 45 |
| Hercules Ins. (Aqualon) (США, Франция) | – | 35 |
| Akzo Nobel (Нидерланды, Италия) | 17–21 | 6 |
| Lamberti Spa (Италия) | 10–20 | 6 |
| Dai-Ichi Kogyo Seiyaki Co. (Япония) | – | 15 |
| Clariant (Германия)* | 10 | 3 |
| Mukro-Technik GmbH & Co. KG (ФРГ) | 10–11 | 3 |
| Daicel Chemical Industries Ltd (Япония) | – | 11,5 |
| Wolff Walsrode AG (ФРГ) | – | 10 |
| Courtaulds PLC (Англия) | 11 | 1 |
| Guimica Amtex (Мексика, Колумбия) | 14 | 14 |
| Latinoquimica (Аргентина) | 8 | – |
| Risjad Brasili Chemindo | – | 10 |
| Прочие | 29 | 44,6 |
| ИТОГО: | 130–140 | 197,1 |

1.15. Карбоксиметилцеллюлоза

Карбоксиметилцеллюлозой обычно называют натриевую соль целлюлозогликолевой кислоты. Его получают действием на щелочную целлюлозу монохлоруксусной кислоты.



Это порошкообразный или волокнистый продукт белого или кремового цвета с насыпной плотностью 400 – 800 кг/м³. Применяемая в промышленности карбоксиметилцеллюлоза имеет степень замещения 0,4 – 1,4 и степень полимеризации 200 – 3000.

Карбоксиметилцеллюлоза растворяется в воде, 50%-ном водном этаноле, 40%-ном водном ацетоне; в других органических растворителях не растворяется. Продукт со степенью замещения ниже 0,4 растворяется в водных растворах щелочей. Карбоксиметилцеллюлоза совмещается с водорастворимыми смолами, например с гуммиарабиком, козеином, крахмалом, желатином, пектином, а также с глицерином, некоторыми гликолями и их производными.

Важным свойством карбоксиметилцеллюлозы является способность образовывать высоковязкие водные растворы при перемешивании сухого порошка в воде; вязкость растворов можно изменять в широких пределах.

В водных растворах карбоксиметилцеллюлоза является полиэлектролитом и проявляет свойства защитных коллоидов; она имеет также высокую биологическую устойчивость.

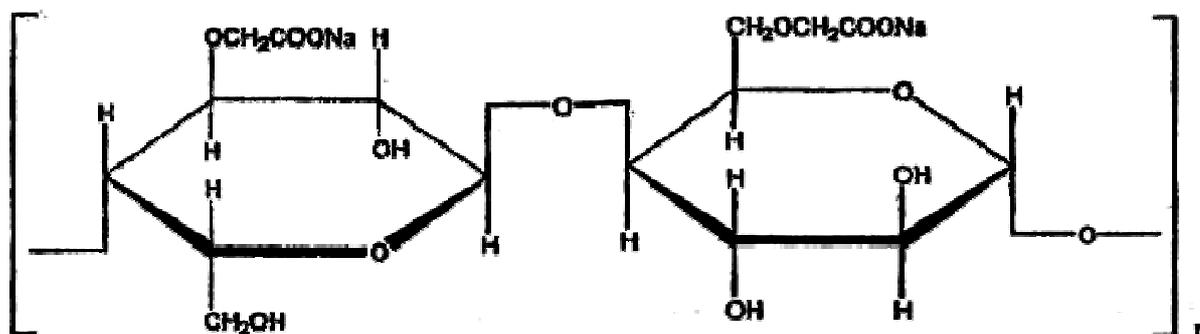
Карбоксиметилцеллюлоза является широко применяющимся водорастворимым производным целлюлозы. К наиболее важным областям применения относятся нефтедобывающая и горнообогатительная промышленность, в которых она используется как защитный коллоид в глинистых растворах при бурении скважин и как флотационный агент. Крупными потребителями карбоксиметилцеллюлозы являются химическая (производство моющих синтетических средств) и текстильная (шлихтование и аппретирование, загуститель печатных паст) промышленность. В бумажной

промышленности карбоксиметилцеллюлоза используется как клеящая основа паст для обоев, в керамической – как суспендирующий агент и связующее.

По получению и применению КМЦ опубликовано немало обзоров в журналах и монографиях. Мы же здесь остановимся в основном, на изменении растворимости при карбоксиметилировании и на тех основных специфических особенностях (строение, свойства водных растворов, вязкость и т.д.) КМЦ, которые отличают ее от других эфиров целлюлозы.

Сырьём для получения КМЦ является, в основном, древесная целлюлоза и хлопковый линт.

Формула КМЦ имеет следующий вид:



В промышленных образцах КМЦ степень замещения колеблется в пределах от 0,5 до 1,2 карбоксиметилных групп на одну ангидроглюкозную единицу. Средняя молекулярная масса лежит в пределах 50000-500000. Распределение заместителей (карбосиметилных групп) в разных образцах КМЦ было изучено.

Эти авторы показали, что в ценной молекуле КМЦ имеются, как незамещенные, так и моно- и дизамещенные ангидроглюкозные единицы. При этом оказалось, что во всех исследованных продуктах из двух соседних вторичных гидроксильных групп целлюлозы только одна замещена на карбоксиметилные радикалы. Указанное обстоятельство авторы объясняют влиянием сил отталкивания между отрицательно заряженными хлорацетатными ионами и карбосиметилными радикалами, находящимися в

положении 2 или 3. Точно также, исходя из стерических электростатических соображений, нельзя ожидать одновременно замещение гидроксильных групп в положениях 2, 3 и 6.

При реакции карбоксиметилирования целлюлозы ее первичная гидроксильная группа обладает примерно в 2 раза большей реакционной способностью, чем вторичная. Растворимость различных КМЦ в основном определяется их степенью этерификации (γ) и степенью полимеризации (СП)

Однако, часто КМЦ с одинаковыми значениями γ и СП могут значительно отличаться по растворимости что объясняется химической неоднородностью этих продуктов.

В холодной воде КМЦ набухает сначала с образованием геля, причем молекулы воды проникают вовнутрь волокон, вызывая внутримиецеллярное набухание прежде, чем могут раствориться наружные слои волокна. Вокруг набухшего вещества образуется слой раствора высокой концентрации, из которого растворившиеся молекулы диффундируют очень медленно, поэтому интенсивное перемешивание значительно ускоряет процесс растворения.

Растворимость КМЦ зависит от степени замещения. Продукты с очень низкой степенью замещения 0,1 на одну ангидроглюкозную единицу растворяется в 6 % NaOH, только при низких температурах. Продукты с более высокой степенью замещения (около 0,3) растворяются также в 6 % NaOH, но уже при комнатной температуре. Продукты со степенью замещения 0,4 и больше, частично или полностью, растворяются в холодной и также в горячей воде.

Величина pH чистого водного раствора КМЦ составляет 7,0-7,5, то есть, он является практически нейтральным. Водные растворы образцов КМЦ, выпускаемые промышленностью, могут различаться по вязкости (при одной концентрации) в десяти раз.

Основными факторами, влияющими на вязкость таких растворов, являются: концентрация, степень полимеризации, температура, характер растворителя и значение рН среды.

Вязкость раствора Na-КМЦ имеет максимум в пределах рН от 6 до 9. При рН ниже 6 она быстро падает, что является следствием постепенного выпадения в осадок свободной КМЦ, полностью заканчивающегося при рН=2,5. При значении рН выше 9 вязкость раствора также начинает уменьшаться сначала медленно, потом более быстро, когда величина достигает 11,5. Весьма значительное уменьшение вязкости в сильнощелочной области не является, однако следствием осаждения КМЦ, так как даже при рН=13 она полностью остается в растворенном состоянии.

При растворении в воде натриевая соль КМЦ образует вязкие прозрачные растворы, характеризующиеся псевдопластичностью, а для некоторых сортов продукта и тиксотропией. Растворах натриевая соль КМЦ, проявляя свойства поверхностно-активного вещества (ПАВ), хорошо совмещается с другими водорастворимыми эфирами целлюлозы, природными и синтетическими полимерами, а также многими солями щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. Соединение разрушается в водных растворах минеральных кислот и щелочей в присутствии кислорода. Из водных растворов натриевой соли КМЦ формируются прозрачные пленки, характеризующиеся относительным удлинением 8-15%. При обработке их би- и полифункциональными соединениями, пленки становятся нерастворимыми.

Под действием солей поливалентных и тяжелых металлов из водных растворов натриевой соли КМЦ осаждается соответствующая нерастворимая в воде соль КМЦ.

Сухая натриевая соль КМЦ оказывает слабое коррозионное действие; она биологически неактивна и устойчива к биодеструкции. Однако ее водные растворы при длительном хранении на воздухе подвергаются ферментному гидролизу. В качестве консервантов таких растворов используются

бензойная и сорбиновая кислоты, их соли, хлорированные фенолы, формальдегид или иод.

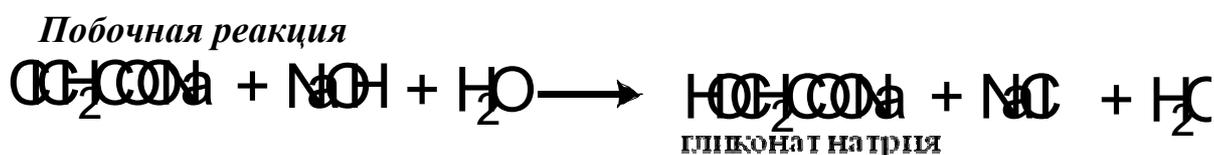
КМЦ иногда называют целлюлозогликолевой кислотой. Это связано с химическим строением карбоксиметилцеллюлозы, т.к. её можно рассматривать как простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты.

КМЦ - это полимерная кислота, по своим свойствам более сильная, чем уксусная.

На растворимость карбоксиметилцеллюлозы оказывают действие два фактора: степень замещения и распределение карбоксиметильных групп. Наличие карбоксильных групп в КМЦ дает возможность использовать ее для получения новых производных целлюлозы.

В промышленных масштабах, в основном производят КМЦ, хорошо растворимую в холодной и горячей воде. Также карбоксиметилцеллюлоза растворима в водных растворах щелочей, NaCl и растворителях целлюлозы, не растворима в органических растворителях, минеральных маслах.

Основной промышленный способ производства КМЦ заключается во взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой (или ее натриевой солью) в присутствии каустической соды, причем отношение реакционных способностей гидроксильных групп в элементарном звене целлюлозы у атомов С-2, С-3 и С-6 составляет 2,14:1:1,58, при проведении реакции в гетерогенных условиях.



На основании экспериментальных исследований установлено, что одним из важнейших условий получения качественной продукции является обеспечение условий, исключающих снимание и сдавливание целлюлозного волокна, что приводит к снижению (а в некоторых случаях - и к нулевой скорости) проникновения химических агентов к нему в процессе карбоксиметилирования .

Промышленное получение высококачественной КМЦ и ее натриевых солей сопряжено не только с разработкой и внедрением новых технологических регламентов, но и с использованием сырьевых материалов высочайшего качества. В частности, целлюлоза, являющаяся основным видом сырья в производстве КМЦ, должна обладать высокими физико-химическими, физико-механическими свойствами и высокой реакционной активностью.

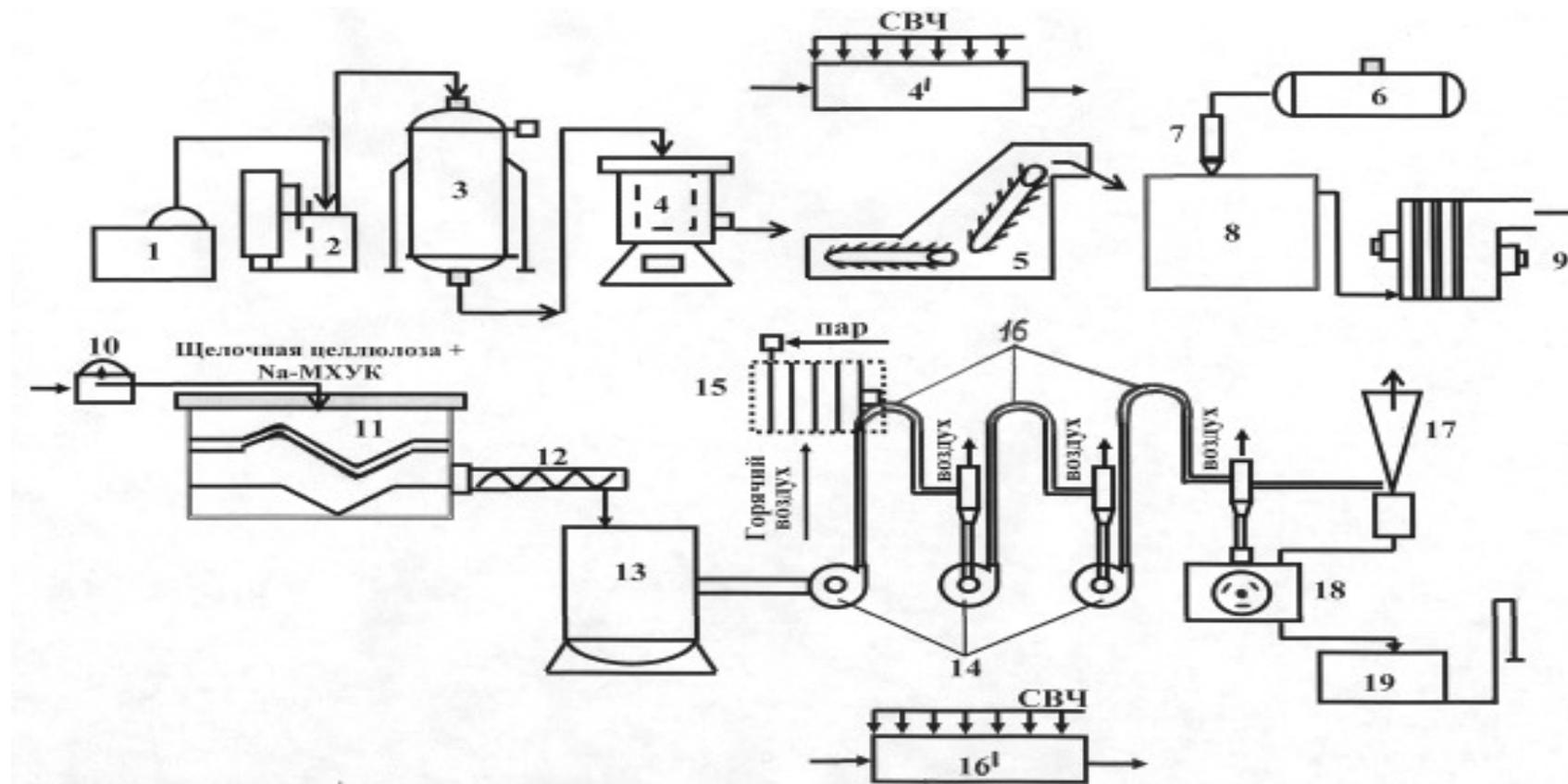
Наряду с древесной целлюлозой в качестве основного сырья при выпуске КМЦ могут быть использованы и другие типы продукции, в частности хлопковая целлюлоза и целлюлозосодержащее сырьё в частности Топинамбур.

В работах показаны возможности получения целлюлозы из тополя Центрально-Азиатского региона и на её основе карбоксиметилцеллюлозы.

Полученная карбоксиметилцеллюлоза по своим физико-химическими и механическими характеристиками не уступала КМЦ полученной на основе древесной целлюлозы.

Принципиальная технологическая схема производства КМЦ из хлопковой целлюлозы, полупродуктов процесса производства целлюлозы и линта

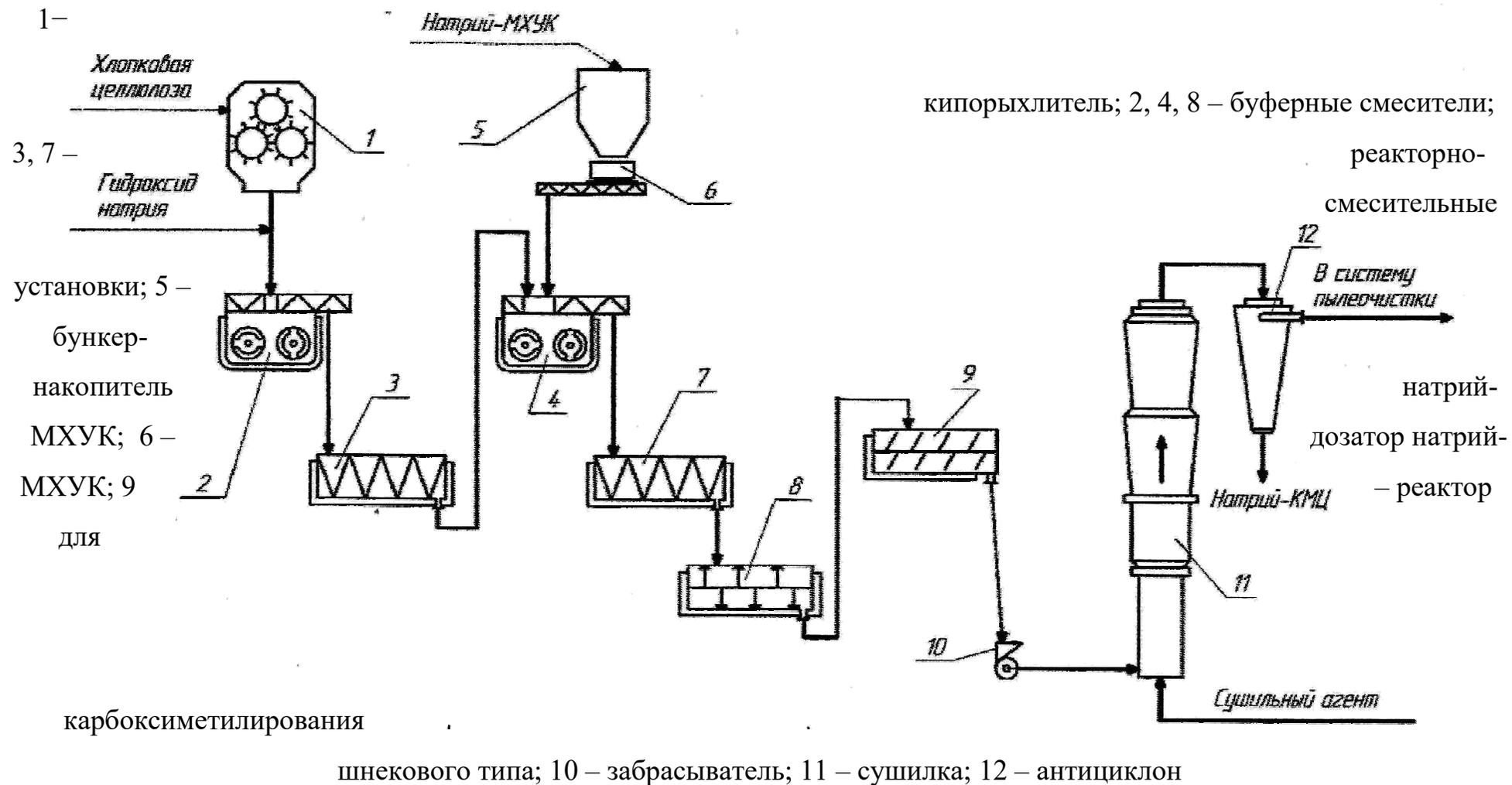
Схема 2



: 1-предварительная механическая очистка; 2,9 – отжимной пресс; 3 – варочный котел; 4 – центрифуга; 5 – разрыхлитель; 6 – ёмкость для раствора NaOH; 7 – мерник; 8 – аппарат бак- мерсеризатор; 10 – весы; 11 – измельчитель-смеситель; 12 – шнек; 13 – дозреватель; 14 – вентиляторы; 15 – калориферы; 16 – сушилка; 17 – циклон; 18 – дробилка; 19 – упаковка

Принципиальная технологическая схема производства NaКМЦ непрерывным твердофазным способом

Схема 3



В мировой же практике производства КМЦ также известны случаи использования буковой древесины, коры, жома сахарного тростника и других видов целлюлозосодержащего нетрадиционного сырья

Традиционным видом сырья для производства КМЦ в странах СНГ в настоящее время является древесная целлюлоза. В значительной степени это обстоятельство обусловлено большим количеством производстве данного вида продукции, её относительной дешевизной и высокой реакционной активностью по отношению к хлопковой целлюлозе.

Натриевая соль КМЦ находит широкое промышленное применение. Соединение используется в качестве загустителя и стабилизатора глинистых суспензий при бурении нефтяных и газовых скважин, флотационного реагента при обогащении медно-никелевых и калийных руд; ресорбента загрязнений в синтетических моющих средствах; шлихтующего агента тканей, загустителя печатных красок, компонента композиций, обеспечивающего пластичность керамической массы и регулирующего реологические свойства цементных суспензий.

Продукт с содержанием свыше 95% натриевой соли КМЦ используется как загуститель и пластификатор обмазочных масс сварочных электродов, загуститель зубных паст, косметических средств и пищевых продуктов (в частности, соков и муссов).

Поэтому последнее время, из-за отсутствия привозной древесной целлюлозы, стали использовать хлопковый линт и целлюлозу из тополя Центрально-Азиатского региона.

Как видим, что анализ научной и патентной литературы показывает, что в мировой практике КМЦ из целлюлозы Топинамбура не была получена.

Карбоксиметилцеллюлоза активно применяется в различных отраслях промышленности КМЦ. применяют для стабилизации глинистых суспензий, используемых при бурении нефтяных и газовых скважин; как добавку к моющим веществам, препятствующую ресорбции загрязнений из моечного раствора на ткани; для шлихтования нитей основы и как загуститель

печатных красок; в качестве флотореагентов; для повышения пластичности керамической массы и прочности изделия "сырца"; для регулирования реологических свойств цементных суспензий. Широко используется в рецептурах зубных паст, диспергатор и стабилизатор в декоративной косметике, желирующая добавка в кремах для массажа и бритья.

Применяются также в пищевой промышленности. Карбоксиметилцеллюлоза используется лишь в нескольких отраслях пищевой промышленности. Она применяется при производстве мороженого, кондитерских изделий (желе, мусс, мармелад, джемы, фруктово-ягодные начинки, крем, паста, выпечка, макаронные изделия), соусов и мясных продуктов, входит в состав средств для капсулирования и таблетирования.

Преимущества КМЦ перед другими стабилизаторами — это ее эффективность при незначительных концентрациях, способность значительно улучшить консистенцию, существенно снизить влияние термических перепадов, полная совместимость со всеми компонентами продуктов, в том числе и с другими гидроколлоидами.

Технические марки применяются как:

- Пластификатор обмазочных масс при изготовлении сварочных электродов.
- Загуститель и стабилизатор глиняных суспензий при бурении нефтяных и газовых скважин, а также агент, увеличивающий нефтеотдачу нефтяных пластов.
- Флотореагент при обогащении мено-никелевых и сильвенитовых руд
- Шлихтующий, аппретирующий и загущающий агент в текстильной промышленности
- Структурообразующий агент в производстве бумаги и картона
- Ресорбент загрязнений в синтетических моющих средствах (СМС)
- Компонент сухих строительных смесей, водоземulsionных красок
- Флокулянт для очистки сточных вод и др.

И конечно, карбоксиметилцеллюлоза является основным элементом при производстве поистине народного продукта - обойного клея на основе КМЦ.

Перечисленные отрасли - это далеко не полный список сфер, где применяется КМЦ.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) - уникальный продукт, чьи сферы применения постоянно растут, открывая новые горизонты для её производителей.

Основные предприятия- производящие карбоксиметилцеллюлозы в странах СНГ

1. ЗАО "Карбокам" (г. Краснокамск, Пермский край)
2. ФКП "Комбинат "Каменский" (г. Каменск-Шахтинский, Ростовская)
3. "Полицелл" (г. Владимир)
4. "Давос - Трейдинг" (г. Аксай, Ростовская обл.)
5. ООО "Завод Карбоцелл" (г. Екатеринбург)
6. ООО "Бия-Хим" (г. Бийск, Алтайский край)
7. ООО "Целликом" (г.Казань, Республика Татарстан)
8. ОАО "Холдинговая компания "ТАСМА" (г.Казань, Республика Татарстан)
9. Karbonam (г. Наманган, Узбекистан)
10. УП "Ферганский химический завод фурановых соединений" (г. Фергана, Узбекистан)
11. Фергана, Узбекистан)
12. "Хлопкопром-Целлюлоза" (г. Шымкент, Казахстан)
13. Предприятия, прекратившие выпуск карбоксиметилцеллюлозы⁶⁸

1.16. Применение На КМЦ в пищевой промышленности

Прежде чем описать свойства карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), которые используются в пищевой промышленности, дадим характеристику пищевой и перерабатывающей промышленности Узбекистана.

Пищевая и перерабатывающая промышленность Узбекистана - это часть агропромышленного комплекса страны (АПК). После 1991 года производство отечественных продуктов питания начало резко снижаться, ухудшилось использование производственных мощностей, отечественная продовольственная продукция уступила на рынке место импортной. В целом, доля импортного продовольствия в некоторые годы достигала 60 %, что создавало угрозу продовольственной безопасности страны. Предприятия пищевой промышленности Узбекистана за январь-март текущего года произвели продукцию на 1688,1 млрд. сумов, что составило 106,2 % к соответствующему периоду предыдущего года.

Устойчивое развитие пищевой промышленности республики позволило превысить показатели производства предыдущего года по следующим видам потребительских товаров: молоко и молочные продукты (158,9% к январю-марту 2012г.), масло сливочное (144,2%), масло растительное (122,3 %), хлеб и хлебобулочные изделия (118,2 %), маргариновая продукция (111,4 %), мыло хозяйственное (105,1 %).

В Узбекистане устойчивое развитие пищевой промышленности республики позволило превысить показатели производства предыдущего года по следующим видам потребительских товаров: молоко и молочные продукты (158,9% к январю-марту 2012г.), масло сливочное (144,2%), масло растительное (122,3 %), хлеб и хлебобулочные изделия (118,2 %), маргариновая продукция (111,4 %), мыло хозяйственное (105,1 %). «За отчетный период крупными промышленными предприятиями республики также значительно увеличено производство макаронных изделий (154,3% к первому кварталу 2012 года), крупы (35,5р.), мороженого (2,3р.), минеральных вод (130,9 %). С превышением показателей аналогичного

периода прошлого года крупными промышленными предприятиями республики были произведены такие виды алкогольной продукции, как: вино виноградное (109,4 % к январю-марту 2012 г.), пищевой спирт (107,1 %), водка и ликеро-водочные изделия (106,2%), шампанское (104,6 %)»

Следует отметить, что в последние годы, по данным статистики, качество отечественных продуктов питания растет, и большинство российских продуктов по качеству превосходит импортные. По этой причине, а также в связи со случаями ввоза и реализации некачественных и фальсифицированных товаров, спрос на импортное продовольствие падает.

Государственное регулирование качества продуктов питания осуществляется через стандартизацию и сертификацию. Фонд нормативных документов составляет около 900 межгосударственных и государственных стандартов, до 350 отраслевых и республиканских и более 3500 технических условий. Для развития собственной инициативы товаропроизводителей государство предоставило им право самим разрабатывать и утверждать технические условия на продукцию, что позволяет расширять ассортимент и разнообразить оформление продовольственных товаров.

Была создана Ассоциация предприятий пищевой промышленности Республики Узбекистан создана Постановлением президента Республики Узбекистан №ПП-1633 от 31.10.2011 г «О мерах по дальнейшему совершенствованию организации управления и развитию пищевой промышленности республики в 2012-2015 годах»

Сравнительно высокая степень гидратации позволяет использовать КМЦ в пищевых продуктах в качестве влагоудерживающего и стабилизирующего агента.

Кроме майонезов, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) используется в рецептурах кетчупов, сметанных соусов, творожных масс, йогуртов.

В Узбекистане КМЦ также является традиционным гидроколлоидом, используемым в рецептуре продуктов. Широкий спектр применения

объясняется соответствием физико-химических свойств КМЦ требованиям, предъявляемым к пищевым структурообразователям:

- способность совмещаться с другими компонентами пищи;
- способность образовывать структуру в широком диапазоне условий;
- способность образовывать требуемую консистенцию продукта.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) позволяет создать пригодность для:

- продолжительного хранения без заметного синерезиса;
- низкой критической концентрации действия;
- регулируемой скоростью и технологичностью процесса;
- отсутствием аллергического и токсического воздействия на человеческий организм;
- конкурентной стоимостью и доступной сырьевой базой.

В пищевой промышленности КМЦ применяется под кодом Е - 466.

Карбоксиметилцеллюлоза, натрий карбоксиметилцеллюлоза под кодом Е-466 применяются в качестве стабилизаторов, загустителей и пластификаторов (в пищевой промышленности). При изготовлении мороженого, майонезов, творожных изделий; в качестве загустителя зубной пасты, как регулятор консистенции в десертах, желе, кремах и пастах; в оболочках для рыбы, мяса, кондитерских изделий, в косметике.

При несоблюдении техпроцесса (превышении дозы) Е-466 может привести к расстройству желудка.[43]

II МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

В качестве основного объекта исследования была использована целлюлоза Топинамбура для получения очищенную КМЦ соответствующая требованиям ОСТ 6,05-386-80 и ГОСТ

Для проведения процесса очищения КМЦ полученной из целлюлозы Топинамбура использована этиловый спирт, соответствующая требованиям ГОСТ 18300;

Для исследований использован монохлоруксусную кислоту соответствующая требованиям ГОСТ.

2.2. Определения влажности целлюлозы (ГОСТ 3818.1-72)

В сушильный шкаф, разогретый до 100⁰ С, помещают в открытых бюксах четыре пробы массы по 5 г каждая. Через 2 часа бюксы вынимают, закрывают их крышками, охлаждают 10-15 мин в эксикаторе и взвешивают.

Влажность линта характеризуется массовым отношениям влаги W, которое вычисляют по каждой пробе в процентах по формуле:

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_3 - m_2} \cdot 100$$

m₁-масса бюкса с пробами линта в момент отбора, г;

m₂- масса пустых бюксов, г;

m₃-масса бюкса с пробами линта после высушивания, г;

2.3. Определение зольности целлюлозы (ГОСТ 3818.1-72)

Зольност это содержание миниральной части (золь) в целлюлозе, которое определяют по ГОСТ 3818.1-72.

Тигли с пробами линта помещают в разогретую муфельную печь и при открытой двери производят сжигание линта. После чего тигли с золой прокаливают в той же муфельной печи, но при закрытой двери при

температуре не выше 800°C до тех пор, пока полученная масса будет отличаться от предыдущей не более чем на 0,01 г.

Первое взвешивание производится после того, как в золе исчезнут видимые частицы угля, последующие через каждое 30 мин.

Перед каждым взвешиванием тигли выдерживают не менее 30 мин в эксикаторе. Зольность линта характеризуется массовой долей золы (V), которую вычисляют в процентах по формуле:

$$V = \frac{(m_1 - m_2)(100 - W_2)}{M_3}$$

Где

m_2 - масса прокаленного тигля, г

m_1 - масса прокаленного тигля с золой, г

m_3 - масса навески линта, г

W_2 - влажность линта в момент проведения анализа, %.

2.4. Определение массовой доли α -целлюлозы весовым методом (ГОСТ 595-79)

В чашку с водой с температурой $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ помещают стакан и колбу с раствором гидроксида натрия.

Около 3 г воздушно-сухой целлюлозы, взятой из средней пробы, предварительно разрыхленной, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г в доведенном до постоянной массы стаканчике. При взятии навески для определения альфа целлюлозы параллельно берут навеску для определения массовой доли воды.

Взятую навеску помещают в стакан, находящийся кристаллизационной чашке, заливают 30 мл раствора гидроксида натрия, перемешивают, выравнивая поверхность стеклянной палочкой. Затем стакан закрывают часовым стеклом, массу периодически перемешивают. По истечении 30 мин добавляют 80 мл воды, освобожденной от углекислоты, с температурой

20±0,5⁰ С и содержимое стаканы перемешивают в течение 0,5-1,0 мин до получения однородной массы. Полученную массу приводят до постоянной массы в тигель, установленный при помощи резиновой пробки в колбу для фильтрования, соединенную с водоструйным насосом.

Массу отфильтровывают от гидроксида натрия при слабом вакууме и промывают 750 мл водой небольшими порциями, прибавляя каждую новую порцию воды после полного отсасывания предыдущей.

После промывки выключают насос и в массу заливают 30 мл раствора уксусной кислоты. Через 5 мин включают водоструйный насос, отсасывают кислоту и окончательно промывают массу 750 мл горячей водой с температурой 65±5⁰ С, небольшими порциями.

Окончив промывку, тщательно отсасывают воду и сушат α-целлюлозу при температуре 130-135⁰ С или 105-110⁰С до постоянной массы.

Взвешивание α-целлюлозы производят после охлаждения в эксикаторе до температуры 23±5⁰ С.

Массовую долю α-целлюлозы (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2)100 \times 100}{m(100 - W)}$$

Где:

m - масса воздушно-сухой целлюлозы, г

m₁ - масса тигля с высушенной альфа целлюлозы, г

m₂ - масса сухого тигля, г

W - массовая доля воды воздушно-сухой целлюлозы, %

По результатам исследования, принимая среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0.1%, допусаемое расхождение между ними не должно превышать 0.5%.

2.5. Определение белизны целлюлозы

3 г воздушно сухой целлюлозы, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и разрыхляют в течение 1 мин. Массу помещают в воронку Бюхнера и слегка спрессовывают стеклянной пробкой до получения диска, который затем переносят на винилпластовую пластинку с гладкой поверхностью, покрывают другой такой же пластинкой и прессуют на гидравлическом прессе при давлении $14,7 \cdot 10^6$ Па (150 кгс/см^2) в течении 2-3 мин.

Определение белизны на фотоэлектрическом блескомере проводят по инструкции, прилагаемой к прибору. Образец сравнивают с полированной поверхностью стекла молочно белого цвета, белизна которого принята за 100%. Значение, полученное на шкале микроамперметра, показывает процент белизны испытуемого образца.

Измерение белизны производят с двух сторон образца и вычисляют средний арифметический результат двух измерений, округляя до 0,1%.

2.6. Определение степени полимеризации целлюлозы

Навеску воздушно-сухой целлюлозы взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, и 30 или 15 г меди помещают в стеклянную или полиэтиленовую банку. Из бюретки заполняют банку медно-аммиачным раствором при температуре $20 \pm 0,2$ °С в количестве, равным рабочему объему банки. Заполненную банку помещают в аппарат для взбалтывания и растворяют целлюлозу в течение 10-30 мин.

Затем банку с раствором целлюлозы помещают в термостат на 10 мин при температуре $20 \pm 0,2$ °С. Банку вынимают с термостата, открывают соединяют ее с нижним концом вискозиметра промежуточной стеклянной трубкой таким образом, чтобы забрать нижний слой раствора из банка. На верхний конец вискозиметра надевают насадку, соединенную с водоструйным насосом, и открывая стеклянный кран, засасывают раствор из банки через вискозиметр до тех пор, пока насадка не наполнится

наполовину. Затем кран закрывают, отделяют от вискозиметра насадку и банку промежуточной пробкой и измеряют секундомером время истечения раствора между верхней и нижней метками вискозиметра (τ_1). Таким же образом определяют время истечения растворителя (τ_0).

Из полученных данных определяют величину удельной вязкости (η_y), характеризующую повышение вязкости раствора по отношению к вязкости растворителя, по формуле:

$$\eta_y = \frac{\tau_1}{\tau_0} - 1$$

Среднюю степень полимеризации (СП) вычисляют по формуле:

$$\text{СП} = \frac{10000 \eta_y}{5 C(1+0,29 \eta_y)} = \frac{2000 \eta_y}{C(1+0,29 \eta_y)}$$

2.7. Определение α , β и γ - целлюлозы

Определение α - целлюлозы. Метод основан на обработке целлюлозы 17,5 %-ным раствором гидроксида натрия и количественном определении нерастворившегося остатка после дополнительной обработки его 9,5 %-ным раствором гидроксида натрия, промывки водой и сушки (ГОСТ 6840-78).

Реактивы и растворы

Гидроксид натрия, 9,5% - и 17,5% - ный растворы

Фенолфталеин, 1% - ный спиртовой раствор

Ход определения. Навеску воздушно-сухой целлюлозы, нарезанной кусочками размером 10x10 мм и массой около 3 г, взвешивают с точностью до 0,0002 г (влажность определяют в отдельной пробе), помещают в фарфоровый стакан емкостью 150 мл, заливают 15-кратным количеством 17,5 %-ного раствора гидроксида натрия при температуре 20+0,2 С. Раствор гидроксида натрия добавляют в следующей последовательности: приливают около 15 мл раствора, осторожно размешивая целлюлозу стеклянной палочкой с плоским концом до образования однородной кашицы в течение 2-3 мин, затем добавляют остальную часть раствора, равномерно и осторожно

размешивая целлюлозу в течение 1 мин. Следует избегать чрезмерно сильного растирания и размешивания целлюлозы. стакан со смесью накрывают часовым стеклом и помешают в термостат с температурой $20 \pm 0,2$ С на 45 мин, считая с начала обработки целлюлозы щелочью. Затем приливают 45 мл дистиллированной воды с температурой $20 \pm 0,2^{\circ}$ С и осторожно перемешивают щелочную массу в течение 1-2 мин. Целлюлозную массу переносят на фарфоровую воронку диаметром 6-8 см с отверстиями диаметром 1 мм или в стеклянный фильтрующий тигель или воронку, равномерно распределяют на фильтре, включают вакуум и отсасывают фильтрат в колбу. Во избежание потерь целлюлозных волокон фильтрат пропускают повторно через слой волокна на воронке до полного улавливания волокон. При слабом вакууме приводят промывку волокна 9,5%-ным раствором гидроксида натрия в три приема по 25 мл каждую новую порцию промывной щелочи прибавляют лишь после полного отсоса предыдущей порции.

Продолжительность промывки щелочью 2-3 мин. После отсоса щелочи волокно промывают дистиллированной водой при $18-20^{\circ}$ С отдельными порциями с промежуточным отсосом. Промывку ведут до нейтральной реакции по фенолфталеину. По окончании промывку отсасывание продолжают до исчезновения капель на кончике воронки при уплотнении остатка стеклянной палочкой.

Остаток на фильтре (α -целлюлоза) пинцетом переносят в высушенный до постоянной массы бюкс, помещают в сушильный шкаф и высушивают при $100-105^{\circ}$ С до постоянной массы (6-7 ч). По окончании сушки бюкс переносят в эксикатор, охлаждают до температуры окружающей среды, контролируя температуру помещенным в эксикатор термометром, и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Содержание α -целлюлозы (%) вычисляют по формуле

$$A = \frac{(m_1 - m) \times 100}{m_2(100 - W)} \times 100$$

где m – масса бюкса, г; m_1 – масса бюкса с высушенной α -целлюлозой, г; m_2 – масса воздушно-сухой целлюлозы г; W -влажность целлюлозы %.

Определение β - γ целлюлозы. Метод основан на количественном определении содержания гемицеллюлоз и γ -целлюлозы в щелочном фильтрате после определения α -целлюлозы путем окисления фильтрата раствором бихромата калия. Содержание β -целлюлозы вычисляют по разности между содержанием гемицеллюлоз и γ -целлюлозы (ГОСТ 9001-75).

Реактивы и растворы

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор (0,1 моль/дм³)

Бихромат калия, 0,1н. раствор

Йодид калия, 10% - ный раствор

Сульфат аммоний, 40% - водный раствор

Серная кислота, 1 н. раствор и раствор плотн. 1,84 г/см.

Крахмал водорастворимый, 0,5%-ный раствор

Фенолфталеин, 1 %-ный спиртовой раствор

Ход определения. Фильтрат и промывные воды (без фенолфталеина) после определения α -целлюлозы собирают в мерную колбу емкостью 1 л, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Определение содержания гемицеллюлоз. В коническую колбу емкостью 250 мл вносят пипеткой 25 мл полученного раствора, добавляют 50 мл 0,1 н. раствора бихромата калия и осторожно, при перемешивании, добавляют 35 мл концентрированной серной кислоты. Затем смесь нагревают до кипения и кипятят 3 мин. Содержимое колбы после охлаждения количественно переносят в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 750 мл, добавляют 300-400 мл дистиллированной воды 10-20 мл раствора йодида калия. Оставляют в темном месте на 5 мин, затем выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия и, добавив к концу титрования 2-3 мл крахмала, титруют до березово-зеленого цвета.

Параллельно ставят контрольный опыт с 25 мл дистиллированной воды в место фильтрата.

Содержание гемицеллюлоз А (%) вычисляют по формуле:

$$A = \frac{(V_2 - V_1)0,000685 \times 1000 \times 100 \times 100}{25m(100 - W)}$$

Где V_1 – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование щелочного раствора гемицеллюлоз, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольного раствора, мл; m – масса воздушно-сухой целлюлозы, г; W – влажность целлюлозы, %; 0,000685 – масса целлюлозы, окисляемая 1 мл 0,1 н. раствора бихромата калия, г.

Определение содержания γ - целлюлозы. В коническую колбу емкостью 250 мл вносят пипеткой 25 мл полученного раствора и титруют в присутствии фенолфталеина 1 н. раствором серной кислоты. На титрование расходуется V мл кислоты. В другую коническую колбу емкостью 250 мл также вносят пипеткой 25 мл этого же раствора, добавляют 1 мл 1 н. раствора серной кислоты, фильтруют через бумажный фильтр с белой лентой в коническую колбу; осадок на фильтре промывают несколько раз горячей дистиллированной водой, при этом следят, чтобы общий объем фильтрата и промывных вод в колбе составлял около 50 мл, затем к содержимому колбы добавляют 35 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают до кипения и кипятят 3 мин.

Далее испытание проводят, как и при определении гемицеллюлоз.

Содержание γ -целлюлозы Γ (%) вычисляют по формуле:

$$\Gamma = \frac{(V_2 - V_1)0,000685 \times 1000 \times 100 \times 100}{25m(100 - W)}$$

Где V_1 – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование щелочного раствора γ - целлюлозы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольного раствора, мл.

Содержание β -целлюлозы В (%) вычисляют по формуле

$$B=A-\Gamma$$

Где: А- содержание гемицеллюлоз, %

Г- содержание γ -целлюлоз, %

2.8 Определение карбоксильных групп

1 грамм абсолютно сухой целлюлозы помещают в колбу на 30 минут в 50 см³ 0,1 моль/дм³ раствор соляной кислоты. Затем оксицеллюлозу вновь промывают для удаления кислоты дистиллированной водой, отжимают и взвешивают. В полученной оксицеллюлозе определяют содержание карбоксильных групп. Для определения карбоксильных групп оксицеллюлозу помещают в колбу и заливают 50 см³ раствора солей (0,02 моль/дм³ NaHCO₃ + 0,2 моль/дм³ NaCl). Колбу закрывают пробкой и встряхивают до получения однородной суспензии. Через час жидкость отфильтровывают на сухом стеклянном фильтре; 25 см³ фильтрата титруют 0,1 моль/дм³ HCl с индикатором метиловым красным до достижения переходной окраски (переход из желтого в малиновый). Раствор кипятят несколько минут для удаления CO₂. быстро охлаждают и затем титруют до нового изменения окраски. Параллельно титруют таким же образом 25 см³ раствора бикарбоната (смеси солей).

Содержание карбоксильных групп рассчитывают по формуле в ммоль/100 а.с.ц.

$$X=(B-a-\frac{Y * a}{50}) * \frac{50}{25d}$$

а- расход 0,1 моль/дм³ HCl на титрование 25 см³ фильтрата, см³

В- тоже на титрование 25 см³ бикарбоната, см³

У- содержание воды в навеске целлюлозы после обработки кислотой,

д- навеска абсолютно сухой целлюлозы, г

III ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Разработка режимов получения целлюлозы на основе Топинамбура

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 1.

Таблица 1

Влияние концентрации NaOH в варочном растворе на основные характеристики целлюлозы

| № | NaOH, г/л | Тем- ра, °С | τ, час | Выхо д, % | Влажност ь, % | Золност ь, % | α- цел- люлоза, % | 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 1 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%, причиной чего является рост 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 можно считать 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 2.

Из таблицы 2 видно, что до достижения температуры 160⁰С нецеллюлозные вещества не растворяются и сырьё сохраняет свой внешний волокнистый вид (не рассыпается).

В результате варки при 150⁰С получается наиболее большее выход целлюлозы масса с выходом около 42,1 %, влажность 3,0 %, зольность 0,87%, содержание α -целлюлозы 90,0 % и СП-1250.

**Влияние температуры на выход целлюлозы и другие
показатели целлюлозы**

| № | NaO Нг/л | Тем- ра, °С | τ, час | Выход % | Влажност ь% | Золь, % | α- цел- люлоза, % | 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 |

С увеличением температуры качественные показатели целлюлозы заметно изменяются. Известно, что увеличение температуры приводит к увеличению скорости деструкции (гидролиза) простой эфирной связи между глюкопиранозными циклами макромолекулы целлюлозы. Поэтому увеличение температуры на 10 °С 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 190 °С приводит к снижению всех показателей, что является нежелательным явлением. Поэтому оптимальной температурой варки при концентрации щелочи 20г/л можно считать 150°С.

Следующие наши исследования были направлены нахождение оптимального времени варки при температуре 150 °С и содержании NaOH 20 г/л в варочном растворе. Для этого были проведены варки сырья в течении различного времени при вышеуказанных условиях. Определены качественные показатели полученных образцов целлюлозы, которые приведены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние времени варки на выход целлюлозы и на её основные показатели

| № | NaOH, г/л | Тем-ра, °C | τ, час | Выход, % | Влажност ь, % | Золь, % | α- цел- люлоза, % | 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 3 можно сказать, что варка сырья в течение 1 и 1,5 часов ($t=150$ °C содержание NaOH 20 г/л) не достаточна для удаления нецеллюлозных веществ, т.е. за это время варки целлюлоза не успевают полностью расщепляться и 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 массы 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 при получении бумаги или 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 – 150⁰С

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.

3.2. Отбелка целлюлозы

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

Из литературных данных известно, что процесс отбелки перекисью водорода проводят при температуре 70 ⁰С в щелочной среде. Для определения оптимальной концентрации H_2O_2 при отбелке целлюлозы, полученной из вегетативной части Топинамбура, были проведены исследования зависимости белизны целлюлозы от содержания H_2O_2 в отбеливающей смеси при выше указанных условиях. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние условий отбелки 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 4 следует, что с увеличением концентрации H_2O_2 в отбеливающей смеси, белизна целлюлозы увеличивается от 62 до 78%.

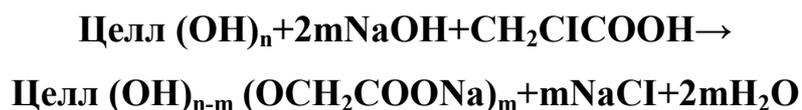
Содержание α -целлюлозы уменьшается до 88,6 % и снижается СП целлюлозы до 980, что объясняется деструктурирующим действием атомарного кислорода, образующегося при разложении молекулы перекиси водорода.

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, 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.

3.3 Получение карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) на основе целлюлозы из Топинамбура

С целью расширения ассортимента сырья для получения Na- КМЦ мы использовали целлюлозу, полученную из надземной части Топинамбура, считающуюся отходами при получении из ее клубней лекарственного препарата-инулина. Водорастворимая карбоксиметилцеллюлоза 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, % -95,7

зола, % -1,2

Реакция осуществлялась следующим образом:

Мерсеризованная 17,5 %-ным раствором NaOH целлюлоза из Топинамбура отжималось до 3-кратной массы и обрабатывалась сухой натриевой солью монохлоруксусной кислотой ($\text{CH}_2\text{ClCOONa}$) при температуре реакции 40°C в течение 30 мин. Затем полученная смесь выдерживалась в стационарных условиях при температуре 22°C в течении 24 часа в закрытом сосуде. За это время происходит окислительно-щелочная деструкция целлюлозы: степень полимеризации снижается, повышается реакционная способность целлюлозы. В этих условиях алкилирование протекает при максимальных концентрациях действующих масс (целлюлозы и монохлоруксусной кислоты), в результате этого достигается высокая степень алкилирования.

Этой процесс, называемый предсозреванием, очень важен при получении качественных продуктов. В связи с этим мы сочли нужным охарактеризировать этот процесс более подробно.

Влияние процесса предсозревания целлюлозы из Топинамбура на её фракционный состав:

В процессе предсозревания целлюлозы она подвергается окислительной деструкции под влиянием щелочи и кислорода воздуха, что оказывает сильное влияние на качественные показатели конечного продукта. Механизм этого процесса крайне сложный и различные авторы объясняют его по-разному.

Одни авторы считают, что деструкция макромолекулы целлюлозы в условиях предсозревания обусловлена окислением редуцирующей группы на конце цепи, которое инициирует процесс деполимеризации целлюлозы. Другие авторы предполагают, что в процессе окислительно-щелочной деструкции целлюлозы кислород присоединяется к атому водорода, связанному с углеродом в 1-м положении глюкозидной связи, в результате

чего цикл глюкозного остатка раскрывается с образованием карбоксильной группы в первом углеродном атоме. Также имеется мнение, что при действии на целлюлозу кислорода, в присутствии щелочи, происходит окисление как первичных, так и вторичных гидроксильных групп до альдегидных и карбоксильных, что вызывает, соответственно, разрыв ацетильных связей и снижение молекулярной массы, как показано ниже:

В результате окислительно-щелочной деструкции происходит расщепление цепей целлюлозы с уменьшением ее степени полимеризации (СП) и увеличение низкомолекулярных фракций. Также происходит химическое изменение молекулы целлюлозы и ее надмолекулярной структуры.

Нами были исследованы процессы предсозревания различных образцов щелочной целлюлозы: из хлопковая, древесины тополя и Топинамбура.

Условия мерсеризации были следующие: концентрация NaOH-20%, температура-25⁰С, время-60 мин, модуль ванны-1:20.

После мерсеризации щелочную целлюлозу отжимали до тройного веса и измельчали в течение часа при комнатной температуре. Образцы щелочной целлюлозы подвергали предсозреванию в термостате при температуре 25⁰С в течение 5, 15 и 30 часов. В образцах целлюлозы после предсозревания определяли: СП, содержание α -, β - и γ - целлюлоз.

В табл.12. приведены значения степени полимеризации образцов целлюлоз до и после процесса предсозревания.

С увеличением времени предсозревания СП всех образцов целлюлозы уменьшается, но не в одинаковой степени. Например, у образцов целлюлозы древесины тополя и Топинамбура, изменение СП намного больше, чем у хлопковой целлюлозы.

**Изменение степени полимеризации различных образцов целлюлозы
в процессе предсозревания**

| № | Образцы | СП исходной целлюлозы | Время предсозревания, час | | |
|----|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|-----|-----|
| | | | 5 | 15 | 30 |
| 1. | Хлопковая целлюлоза | 1200 | 870 | 620 | 480 |
| 2. | Целлюлоза древесины тополя | 1150 | 850 | 580 | 450 |
| 3. | Целлюлоза Топинамбура | 1020 | 840 | 540 | 440 |

Для установления влияния времени предсозревания на накопление низкомолекулярных фракций в исследуемых образцах определяли содержание в них α -, β - и γ - целлюлоз.

Как видно из табл.13, выход низкомолекулярных фракций в процессе предсозревания увеличивается для различных целлюлоз не одинаково. Например, у целлюлозы Топинамбура, количество низкомолекулярных фракций намного больше, чем у хлопковой целлюлозы. Целлюлоза древесины тополя по содержанию низкомолекулярных фракций находится между хлопковой целлюлозой и целлюлозе Топинамбура, в пределах ошибки эксперимента.

Таким образом, в процессе предсозревания образцов СП всех трех различных видов целлюлоз уменьшается, причём независимо от исходной величины, но через 30 часов становятся примерно одинаковыми. Однако, низкомолекулярных фракций больше в Топинамбуре, а в хлопковой целлюлозе меньше.

Влияние времени предсозревания на содержание полисахаридов в различных образцах щелочных целлюлозы

| № | Образцы | Время предсозревания, час. | | | | | | | | |
|----|-------------------------------|----------------------------|---------|----------|----------|---------|----------|----------|---------|----------|
| | | 5 | | | 15 | | | 30 | | |
| | | α | β | γ | α | β | γ | α | β | γ |
| 1. | Хлопковая целлюлоза, % | 98,3 | 1,4 | 0,5 | 97,0 | 2,2 | 0,7 | 94,6 | 3,8 | 2,2 |
| 2. | Целлюлоза древесины тополя, % | 95 | 2,5 | 1,7 | 94,5 | 2,6 | 2,0 | 94,0 | 2,7 | 2,5 |
| 3. | Целлюлоза Топинамбура, % | 90,1 | 4,5 | 2,7 | 89,0 | 5,6 | 3,0 | 88,0 | 6,0 | 4,0 |

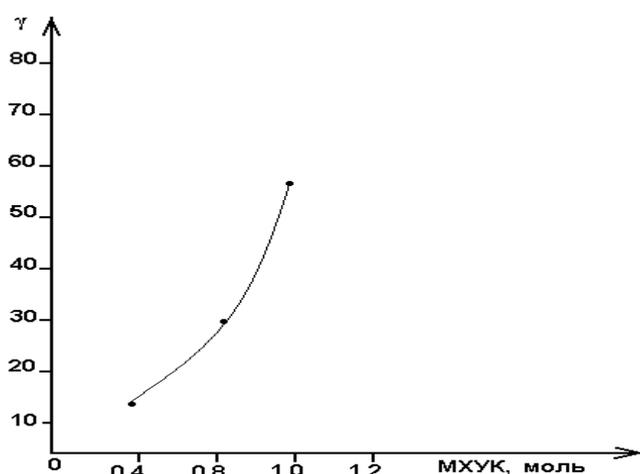


Рис 3 Зависимость
степень замещения (γ) КМЦ
от расхода
монохлоруксусной кислоты.

На рис.3 приведена кривая зависимости степени замещения карбоксиметилцеллюлоз от количества монохлоруксусной кислоты и в таблице 7 показаны изменения показателей КМЦ, полученной из целлюлозы Топинамбура, от концентрации гидроксида натрия и мольного расхода Na-MХУК к целлюлозе.

Из рисунка 3 и данных видно, что увеличение концентрации монохлоруксусной кислоты при реакции алкилирования в щелочной среде способствует росту содержания основного вещества до 53 %, степени замещения от 0,64 до 0,88 ($\gamma=64\div 88$), при снижении СП до 420 и растворимости в воде 97-98,8 %.

Из таблицы также видно, что при повышении концентрации раствора щелочи, а также мольного отношения Na-MХУК к целлюлозе положительно влияет на степень обмена и растворения получаемого основного продукта КМЦ.

Таблица 7

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: NaMХУК, 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 мерсеризование, алкилирование, досозревание, а также сушка. Полученная КМЦ на основе выше указанных 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 влияет на качественные показатели получаемого КМЦ. В следующем рисунке 4 можно наблюдать влияние на степень полимеризации целлюлозы деструктивных явлений в процессе щелочного мерсеризования в начальной стадии процесса производства КМЦ.

В результате процесса мерсеризования целлюлоза под влиянием щелочи, а также за счёт трения между шнеками аппарата, подвергается частичной механической деструкции, что приводит к снижению степени полимеризации.

Во время процесса алкилирования с Na-MХУК наблюдаются такие же деструктивные процессы, которые влияют на качественные показатели получаемой КМЦ. На следующем рисунке 5 показано влияние процесса алкилирования на качественные показатели КМЦ.

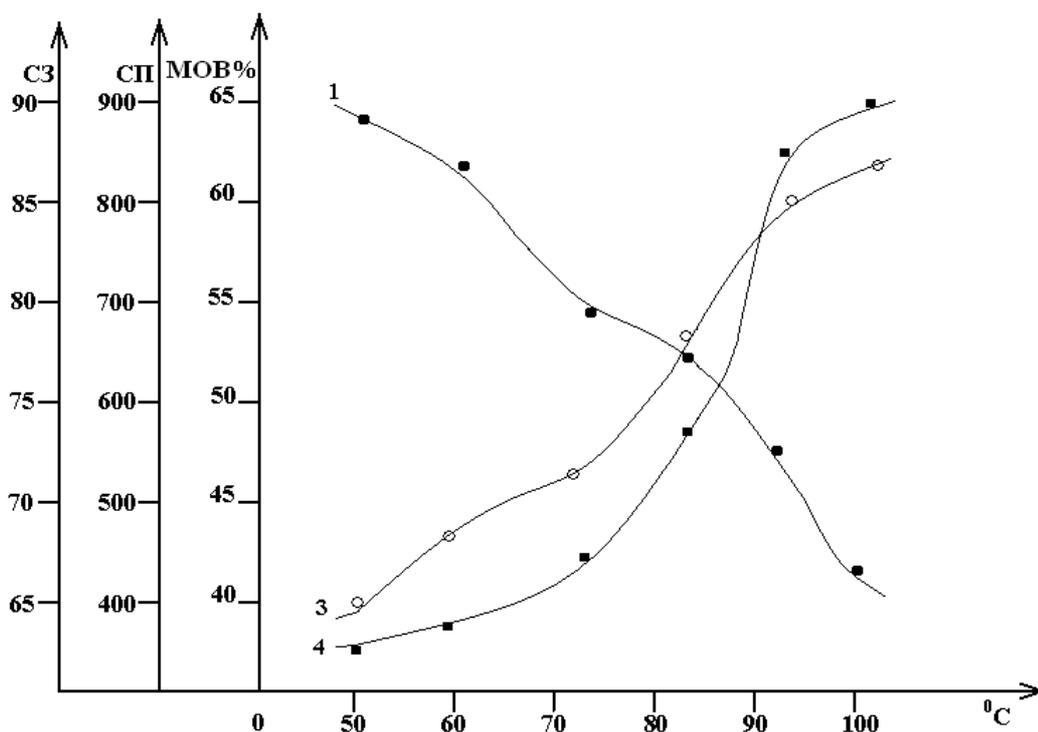


Рис 4

Влияние процесса алкилирования на качественные показатели КМЦ:

- 1 - степень полимеризации, (СП);
- 2 - масса основного вещества, (МОВ) %;
- 3 - степень замещения, γ .

Из рисунка 4 видно, что повышение температуры процесса досозревания существенно влияет на качественные показатели получаемого продукта: снижаются степень полимеризации и вязкость, повышается степень замещения и количество основного вещества. В следующей таблице 13 приведены условия получения КМЦ и сравнение с условиями, существующими в настоящее время на производстве.

3.4 Процесс получения очищенной КМЦ

Как известно процесс мерсеризация при низких температурах положительно влияет на СП целлюлозы и на показатели качества получаемый КМЦ.

Мы изучили влияние температуры на СП целлюлозы в процессе мерсеризации.

Таблица 8

Влияния температуры процесса мерсеризации на СП целлюлозы и на СП КМЦ.

| № | СП первоначальной целлюлозы | Температура, мерсеризации °С+ | СП Ал.Цел | СП КМЦ |
|---|-----------------------------|-------------------------------|-----------|--------|
| 1 | 1100 | 5 | 900 | 700 |
| 2 | 1100 | 10 | 850 | 600 |
| 3 | 1100 | 15 | 700 | 500 |
| 4 | 1100 | 25 | 500 | 250 |
| 5 | 1100 | 35 | 300 | 150 |

СП*-Степень полимеризации

КМЦ *- карбоксиметилцеллюлоза

Снижения температуры уменьшает деструкцию целлюлозы и положительно влияет на степень полимеризации карбоксиметилцеллюлозу, наоборот увеличения температуры негативно влияет на показатели целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы.

Обработке щелочью целлюлозы низкой температуре наблюдалась различные деструктивные факторы. Еще одним важным фактором влияющий на процесс мерсеризации является время.

Увеличения времени процесса обработка щелочью привело к деструкцию макромолекулы целлюлозы.

В 1964 году впервые в Намангане на заводе “КАРБОНАМ” была запущена линия по производству очищенного КМЦ с мощностью 6 тысяча тонна в год

Приготовления сырья и раствора;

Для получения Na-КМЦ-О используют:

- NaКМЦ технический полуфабрикат
- спирт этиловый технический ГОСТ 18300;
- кислоту уксусную синтетическую ГОСТ 19814;
- кислоту монохлоруксусную
 - Экстракция;
 - Сушка очищенного Na КМЦ;
 - Измельчения ;
 - Упаковка товара;
 - Очистка использованных растворов.

3.5 Технические требования

Таблица 9

| Наименование показателя | Значение |
|--|--|
| 1 Внешний вид | Волокнистый или порошкообразный продукт от белого до кремового цвета |
| 2 Запах и вкус | Без запаха, со слегка солоноватым вкусом- |
| 3 Массовая доля влаги, %, не более | 8-10 |
| 4 Степень замещения по карбокси-метильным группам, в пределах | 0,6-1,0 |
| 5 Массовая доля основного вещества в абсолютно сухом продукте, %, не менее | 93-96 |
| 6 Степень полимеризации, в пределах | 400-500 |
| 7 Массовая доля примесей, % не более: а) хлоридов в пересчете на NaCl б) железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ в) гликолево-кислого натрия | 0,50 0,05 0,35 |
| 8 Растворимость в воды в пересчёты на абсолютно сухой продукт, %, не менее | 98,8 |
| 9 Водородный показатель (pH) водного раствора Na-КМЦ-О с его массовой долей 1,5%, в пределах | 6,7-10,0 |

Na-КМЦ-О получается путем экстракции примесей, содержащихся в технической NaКМЦ, водными растворами этилового спирта эта технология предусматривает промывку продукта спиртоводным раствором, причем на первой стадии процесса применяется 50%-ный раствор спирта, поступивший после промывки второй ступени, где используется 94-96% спиртовой раствор. После каждой промывки необходим тщательный отжим до остаточной влажности 50-70%. Дозировочный расход спирта-ректификата составлял 10-12 т/т готовой очищенной соли Na-КМЦ. Степень очистки составляет 98,5% основного вещества. .

По физико-химическим показателям Na-КМЦ-О должна соответствовать требованиям и значениям указанным в таблице

Таблица 10

Влияние времени на основного вещества в процессе экстракции

| № | КМЦ полученной на основе целлюлозы Топинамбура | | КМЦ полученной на основе целлюлозы хлопка | |
|---|---|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| | Время Экстракции (мин) | Содержание основного вещества | Время Экстракции (мин) | Содержание основного вещества |
| 1 | 10 | 75 | 10 | 57 |
| 2 | 20 | 80 | 20 | 68 |
| 3 | 30 | 85 | 30 | 77 |
| 4 | 40 | 90 | 40 | 84 |
| 5 | 50 | 95 | 50 | 89 |
| 6 | 60 | 97 | 60 | 93 |
| 7 | 70 | 98 | 60 | 95 |

**Показатели соответствия ОСТ 6-05-386-80 КМЦ-О полученный из
целлюлозы Топинамбура и из целлюлозы хлопка**

| № | Показатели | ОСТ 6-05-386-80 | КМЦ полученной на основе целлюлозы Топинамбура | КМЦ полученной на основе целлюлозы хлопка |
|----------|--|------------------------|---|--|
| 1 | Влажность %, не более | 10 | 8 | 8,5 |
| 2 | Степень замещения по карбокси-метильным группам, в пределах | 65-75 | 70 | 76 |
| 3 | Содержание основного вещества % нам эмас | 97 | 98 | 98 |
| 4 | Степень полимеризации | 450-500 | 500 | 750 |
| 5 | Массовая доля примесей,% не более: а) хлоридов в пересчете на NaCl | 0.5 | - | - |
| | б) железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ | 0.05 | - | - |
| | в) гликолево-кислого натрия | 0.35 | - | - |
| 6 | 8 Растворимость в воды, % | 98.5 | 98 | 95 |
| 7 | Водородный показатель (рН) водного раствора 5% | -7 ± 0,5 | 6.7 | 7 |

**Условие получения КМЦ из целлюлозы Топинамбура
и промышленное условие получения КМЦ их хлопкового линта**

| № п/п | Наименование условий | Опытный образец | Промышленная марка карбоксиметилцеллюлозы 85/600 выпускаемой из ХЦ и ДЦ на Наманганском химическом заводе по ОСТ 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 12, 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 (таб.13).

**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 карбоксиметил- ным группам (γ) | 0,83 | 0,82 | 0,84 | 0,8-1,0 |
| 3 | Содержание основ- ного 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 13, КМЦ, полученная из целлюлозы Топинамбура, по своим качественным показателям практически не уступает КМЦ, полученным из других видов сырья, отвечает требованиям ТУ и вполне можно использовать ее в тех же отраслях, которые они используются.

IV ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экономика предприятия (фирмы) как образовательная дисциплина – это комплекс знаний о средствах, законах, правилах ведения хозяйства. Она включает широкий спектр управленческих и организационных форм, методов и правил рационального использования производственных ресурсов, объектов, способов с целью создания и распределения материальных и духовных благ, без которых не может обходиться как отдельный индивид, так и общество в целом.

Основное звено всей экономики – предприятие, а знание основ экономики предприятия – неременное условие подготовки квалифицированных специалистов.[48]

В современных условиях хозяйствования выживает лишь тот, кто наиболее грамотно и компетентно определяет рыночную конъюнктуру, создает и организует производство продукции, пользующейся спросом, обеспечивает доходность предприятия. Техническое перевооружение предприятия осуществляется за счет фонда развития производства, науки и техники, а также кредитов банка. Предприятие определяет потребность в ресурсах и приобретает их в порядке оптовой торговли на рынке.

Выполнение заказов и договоров служит главнейшим критерием оценки деятельности предприятия. Оно обязано изучать спрос и осуществлять мероприятия по рекламе.

Важным направлением деятельности предприятия должно быть проведение активной социальной политики как мощного средства повышения эффективности производства, подъема трудовой и хозяйственной активности его работников. Оно обязано также проявлять заботу об улучшении условий труда и быта, удовлетворении интересов и нужд работников, их семей.

Формирование нового хозяйственного механизма невозможно без реформы всей системы управления.

К основными видами продукции на рынке ЦБП относятся целлюлоза, бумага, картон, изделия из них, лесохимической и биохимической переработок древесины а также продукты простых эфиров целлюлозы . Ассортимент продукции на рынке очень большой и разнообразный, как по видам продукции, так и по уровню её качества.

Для производства продукции ЦБП характерен высокий уровень концентрации производства как в связи с преобладанием крупных и средних предприятий (целлюлозно-бумажных комбинатов и лесопромышленных комплексов), так и в связи с горизонтальной интеграцией этих предприятий в группы производителей.

В целях ускорения освоения производства новых видов высококачественной химической продукции, конкурентоспособной на внешнем и внутреннем рынках, обеспечения на этой основе дальнейшего устойчивого развития предприятий химической промышленности республики и повышения экспортного потенциала отрасли: Совокупность всех затрат предприятия на производство и реализацию продукции, выраженных в денежной форме называется себестоимостью продукции.

Себестоимость продукции является важнейшим обобщающим показателем, который характеризует всю производственно - хозяйственную деятельность предприятия. Чем ниже затраты на производство и реализацию продукции, тем экономнее, целесообразнее предприятие расходует сырьевые, энергетические, трудовые ресурсы, тем эффективнее производство.

Прибыль – чистый доход предприятия получаемый от реализации продукции и прочей хозяйственной деятельности. Она является важнейшим оценочным показателем деятельности предприятия. Размер прибыли обуславливается прежде всего затратами на производство и реализацию продукции, т.е. ее себестоимостью. Чем ниже себестоимость продукции, тем больше прибыли получает предприятие при ее реализации.

С переходом на рыночную экономику прибыль является основным источником деятельности предприятия и становится определяющим показателем.

Рентабельность – общий показатель эффективности производства, отражает отношение прибыли к среднегодовой стоимости основных производственных фондов и нормируемых оборотных средств (рентабельность производства) или отношение прибыли к себестоимости продукции (рентабельность отдельно взятой продукции).

Согласно Положению «О составе затрат...» от 1999 г все затраты на производство и реализацию продукции подразделяются на затраты, включаемые в с/с продукции и не включаемые в с/с но покрываемые за счет прибыли.

Исходя из данного Положения затраты включаемые в с/с продукции делятся на прямые и косвенные.

По целевому назначению все затраты на производство и реализацию продукции группируется по калькуляционным статьям расходов с учетом конкретного назначения и места возникновения.

Калькуляция с/с продукции применяется для исчисления с/с отдельных видов продукции (единицы или всего выпуска).

То калькуляция с/с продукции состоит из следующих статей затрат

1. Прямые затраты на материала
2. Прямые затраты на труд:
 - А) з/плата производственных рабочих.
 - Б) отчисления на соц.страх (единой социальной налог)
3. Косвенные затраты на материалы.
4. Косвенные затраты на труд.
5. Прочие расходы в том числе амортизация ОП Ф и материальных активов.

Кроме того, затраты связаны с изменением объема производства подразделяются на условно-переменные и условно-постоянные.

Таблица 14

**Расходы на получение 1 кг очищенной Na-карбоксиметилцеллюлозы,
полученной из целлюлозы Топинамбура**

| № | Список расходов. | Ед.измерении | Расходное кол. Прод. На 1 кг | Стоимость, на 1кг сѹм | Затраты на 1кг |
|---------|------------------|----------------|------------------------------|-----------------------|----------------|
| 1. | Na КМЦ | кг | 1,884 | 6000 | 11304 |
| 2. | Спирт этиловый | л | 0,6 | 8000 | 4800 |
| 3. | Вода | м ³ | 0,004 | 180 | 0,72 |
| 4. | Электр энергия | кВт/кг | 0,2 | 132 | 26,4 |
| Итого : | | - | - | | 16131,1 |
| | | | | | |

Таблица 15

**Расходы на получение очищенной Na-карбоксиметилцеллюлозы,
полученной из целлюлозы хлопка**

| № | Список расходов. | Ед.измерении | Расходное кол. Прод. На 1 кг | Стоимость, на 1кг сѹм | Затраты на 1кг |
|-------|------------------|----------------|------------------------------|-----------------------|----------------|
| 1. | Na КМЦ | Кг | 1,884 | 7200 | 13564,8 |
| 2. | Спирт этиловый | л | 0,8 | 8000 | 6400 |
| 3. | Вода | м ³ | 0,004 | 180 | 0,72 |
| 4. | Электр энергия | Квт/кг | 0,2 | 132 | 26,4 |
| ЖАМИ: | | - | - | | |
| | | | | | 19991,9 |

V. Охрана труда и техника безопасности на производстве карбоксиметилцеллюлозы

5.1 Физически опасные и вредные производственные факторы

Помещение цеха должно быть обеспечено водой питьевой по O'zDSt 950 и должно быть оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021. Производственные процессы должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.3.002. В процессе получения КМЦ, возможно действие следующих физически-опасных и вредных производственных факторов (согласно ГОСТ 12.1.005., ГОСТ 12.1.007 - 76), которые могут привести к несчастным случаям:

отсутствие или неисправность ограждений движущихся элементов производственного оборудования, ограждений площадок обслуживания;

- конструктивные недостатки станков, механизмов, оборудования и приспособлений;
- нарушение технологического режима;
- неисправность и недостатки в содержании и подготовке рабочих мест, проходов, проездов. Загроможденность и захламленность их посторонними предметами;
- нарушение работающими правил техники безопасности;
- нарушение рабочими трудовой дисциплины и внутреннего распорядка;
- повышенное давление;
- недостаточная освещенность рабочей зоны;
- повышенная влажность;
- повышенная загазованность;
- повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может пройти через тело человека;
- повышенный уровень шума на рабочих местах;
- работа в стесненных условиях;

- повышенная температура воздуха рабочей зоны и поверхности оборудования.

Уровни опасных производственных факторов в производственных помещениях отдела и на рабочих местах не должны превышать допустимых значений.

На каждом рабочем месте должен быть организован постоянный или периодический контроль за уровнем воздействия вредных и опасных производственных факторов на здоровье работников. Периодичность контроля должна быть регламентирована.[45]

5.2 Мероприятия по технике безопасности

В целях безопасного ведения процесса предусмотрены следующие мероприятия по технике безопасности, пожаро- и взрывобезопасности, промышленной санитарии:

- максимальная герметизация оборудования, коммуникаций и их соединений;
- теплоизоляция нагретых поверхностей оборудования;
- организация сбора переливов с дальнейшей утилизацией;
- централизованное управление оборудованием и технологическим процессом;
- приточно-вытяжная вентиляция;
- внутреннее пожаротушение из сети самостоятельного противопожарного трубопровода;
- установки автоматической и охранной сигнализации;
- предусмотрения рабочего, ремонтного и аварийного освещения;
- заземление установленного электрооборудования.

5.3 Общие требования безопасности

К самостоятельной работе допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование и не имеющие противопоказаний, вводный и первичный инструктаж по технике безопасности, стажировку на рабочем месте, обучение безопасным приемам работы с проверкой знаний.

Повторный инструктаж проводится раз в квартал непосредственным руководителем работ. При необходимости производства работ на различных рабочих местах, рабочие должны быть обучены методам работы на каждом рабочем месте с отметкой в удостоверении по ТБ. Все производственные и складские помещения должны быть обеспечены противопожарным оборудованием и средствами пожаротушения (вода, асбестовое полотно, песок, пена).

Курсовое обучение по безопасности труда проводится 1 раз в год для повышения уровня знаний по охране труда, изучения способов первой доврачебной помощи при несчастных случаях, а также воспитания у рабочих чувства личной ответственности за соблюдение безопасных методов работы. Каждый работник должен быть ознакомлен с рабочей инструкцией по своей профессии, инструкциями по эксплуатации оборудования, с правилами внутреннего трудового распорядка, действующими на предприятии. При получении травмы необходимо поставить в известность своего непосредственного руководителя и обратиться в здравпункт. Сохранить до расследования обстановку на рабочем месте и состояние оборудования такими, какими они были в момент происшествия (если это не нарушит производственного процесса, не приведет к аварии и не угрожает жизни и здоровью окружающих).

Требования безопасности процессов размола, сортирования и промывки беленой сульфатной лиственной целлюлозы, соблюдение которых обязательно для исключения возможности возникновения аварий, или несчастных случаев:

- соблюдать правила эксплуатации оборудования;
- соблюдать правила по пуску и останову оборудования отдела;
- следить за состоянием контрольно-измерительных приборов;
- вести процесс в соответствии с требованиями регламента.

Требования к воздуху рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005.

Все работающие с Na-КМЦ-О должны проходить предварительный медицинский осмотр и периодические осмотры в соответствии с приказом Минздрава РУз № 200 от 10.07.12.

Рабочие, занятые на операциях пересыпания и дозировки Na-КМЦ-О должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты органов дыхания – респираторами и защитными очками по ГОСТ 12.4.013.

Работу с Na-КМЦ-О необходимо выполнять в хлопчатобумажном костюме по ГОСТ 12.4.099 и ГОСТ 12.4.100. По окончании работ с Na-КМЦ-О необходимо промыть лицо и руки проточной водой.

Производственные процессы должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.3.002. [45]

5.4 Требования безопасности перед началом работы

Надеть спецодежду, спецобувь установленного образца, приготовить средства защиты. Одежда не должна иметь развевающихся частей, которые могут быть захвачены движущимися частями механизмов.

Ознакомиться с записями в рабочем журнале, проверить исправность оборудования, защитных ограждений, вентиляции, запорной арматуры, настилов, поручней, чистоту и освещенность рабочего места.

При наличии неисправностей оборудования сообщить об этом мастеру смены или начальнику участка. [45]

5.5 Требования безопасности во время работы

Необходимо выполнять только порученную администрацией участка работу. Запрещается самовольно оставлять рабочее место.

Не допускать захламленности рабочего места, проходов, площадок, лестниц.

При перемещении по участку необходимо ходить по установленным проходам, запрещается бегать.

Во время работы необходимо быть внимательным, не отвлекаться самому и не отвлекать других.

Не производить ремонт, смазку и чистку работающего оборудования.

При работе в емкостях, колодцах рабочие должны пользоваться предохранительными поясами со страховочными канатами, веревочными лестницами. Они должны быть исправны и проверены на прочность, о чем на них должно иметься клеймо или бирка с указанием срока испытания. До начала работы должен быть выполнен анализ воздушной среды на содержание опасных газов. Для освещения в емкостях пользоваться переносной лампочкой напряжением не выше 12 В.

Перед приемом целлюлозы из варочного аппарата должна быть проверена готовность выдувной линии. Необходимо также проверить плотность закрытия смотровых люков, качества прокладки на горловине аппаратов, надежность закрепления стяжек, закрытие вентиля спуска щелока из ловушки. На выдувку целлюлозы из аппарата должно быть получено разрешение от руководителя участка и дан предупредительный сигнал.

Ремонт и осмотр фильтра допускается только при обесточенных электродвигателях промывной установки. При этом должен быть вывешен предупредительный плакат.

Отбор массы с фильтра допускается производить только в установленных местах специальными приспособлениями.

При промывке и продувке паром сетки фильтра должны быть отключены и обесточены электродвигатели приводов всех узлов установки, кроме привода барабана. Продувка паром должна производиться двумя работниками.

Перед пуском в эксплуатацию сортировок, работающих под давлением, должна быть проверена надежность крепления сит, съемных кожухов корпуса и ограждений, а также исправность сальниковых уплотнений и наличие давления в магистралях sprысковой воды и воды, подаваемой на уплотнение. При нарушении этих условий эксплуатация сортировок не допускается.

Все желоба, сборники и лотки должны быть закрыты плотными и прочными щитами во избежание разбрызгивания массы и оборотной воды и для предотвращения попадания в них работников.

Прочистка и замена подводящих и отводящих трубок центриклинеров допускается только после прекращения подачи массы в трубки.

При промывке закрытых сортировок привод их должен быть обесточен.

Щелоковые насосы в системах уплотнения сальниковых устройств и охлаждения подшипников должны предусматривать для контроля наблюдаемый слив через сливную колонку. Фланцевые соединения щелоковых насосов должны быть закреплены предохранительными кожухами. [45]

5.6 Пожарная безопасность

Работу в аварийных случаях (пожар и т.п.) следует проводить в противогазах марок БКФ или СО по ГОСТ 12.4.121.

Все производственные и складские помещения должны быть обеспечены противопожарным оборудованием и средствами пожаротушения (вода, асбестовое полотно, песок, пена)

Для каждого цеха, участка, технологического процесса, взрывопожароопасной и пожароопасной установки, сооружений, мастерской, склада, административного, общественного и бытового здания и помещения должна быть разработана инструкция о мерах пожарной безопасности.

Все административные, производственные и складские помещения должны быть обеспечены первичными средствами пожаротушения в соответствии с установленными нормами.

Сырье, конечные и промежуточные продукты, вещества, отходы производства должны иметь физико-химические и пожаровзрывоопасные характеристики в соответствии с ГОСТ 12.1.044.

Количество горючих материалов, легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, горючих газов, хранящихся на складах, в производственных помещениях, не должно превышать соответствующих норм пожарной безопасности, а для технологических процессов - норм, установленных технологическим регламентом. При отсутствии таких норм - последние должны быть согласованы с местными службами пожарной охраны.

В помещениях, где изготавливаются, используются и хранятся материалы, выделяющие пожаро- и взрывоопасные пары, не допускается курение и выполнение работ, связанных с применением огня или вызывающих искрообразование. [45]

VI ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТ

6.1 Охрана окружающей среды

(ГОСТ 17.2.3.02.)

На современном этапе взаимодействия человека с окружающей средой на первый план выдвигается вопрос устойчивого развития регионов и страны в целом, который можно решить путем резкого сокращения потребления природных ресурсов и энергии связи с постоянным увеличением водопотребления во многих странах мира все настойчивее выдвигаются требования рассматривать потребляемую воду как общенациональное благо, имеющее стоимостное выражение, и включать расходы на водопотребление непосредственно в производственные издержки, влияющие на стоимость продукции. В то же время наблюдается тенденция к усилению контроля за очисткой сбрасываемых стоков путем разработки норм сброса и законодательных актов.

Целлюлозно-бумажная промышленность является одним из главных потребителей чистой воды. Например, расход воды на выработку одной тонны бумаги, включая производство полуфабрикатов, составляет 100 - 1500 м. Следует отметить, что при производстве целлюлозы и бумаги в сточные воды попадает большое количество минеральных и органических веществ. Например, только в процессе получения волокнистого сырья в раствор переходит 37 - 1708 кг органических веществ на 1 т волокна, которые при отсутствии системы очистки сточных вод попадают в водоемы. Сточные воды целлюлозных заводов содержат также взвешенное волокно за счет промыв при промыве, сортировании целлюлозы и многократных процессов разбавления и сгущения.

Разнообразие видов загрязнений и их концентраций привело к необходимости создания сложных, многостадийных схем и разнообразных систем очистки воды.

6.2 Очистка сточных вод

На современном этапе определяются такие направления рационального использования водных ресурсов: более полное использование и расширенное воспроизводство ресурсов пресных вод; разработка новых технологических процессов, позволяющих предотвратить загрязнение водоемов и свести к минимуму потребление свежей воды, совершенствование методов очистки сточных вод. Для очистки сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий применяют различные методы, в том числе мембранные.

Целлюлозно-бумажная промышленность - наиболее сложная отрасль лесного комплекса, связанная с механической обработкой и химической переработкой древесины. Она включает производство целлюлозы, бумаги, картона и изделий из них. Эта отрасль отличается:

Высокой материалоемкостью: для получения 1 т целлюлозы необходимо в среднем 5-6 куб. древесины;

Большой водоёмкостью: на 1 т целлюлозы расходуется в среднем 350 куб. м. воды;

Значительной энергоёмкостью: 1 т продукции требует в среднем 2000 кВт/ч;

Внутрицеховые системы очистки с помощью ловушек, фильтров и т.д. позволяют очищать стоки в основном от взвешенных веществ. Остальная часть загрязнений поступает на общезаводские очистные сооружения, которые оснащены оборудованием для механической, биологической и химической очистки.

Как уже отмечалось, очистка сточных вод целлюлозно-бумажных заводов осуществляется в несколько стадий, однако качество очищенной воды не всегда соответствует нормам на повторное использование ее в производстве.

Мембранные методы позволяют решать вопросы очистки воды и одновременно осуществлять концентрирование и извлечение из сточных вод

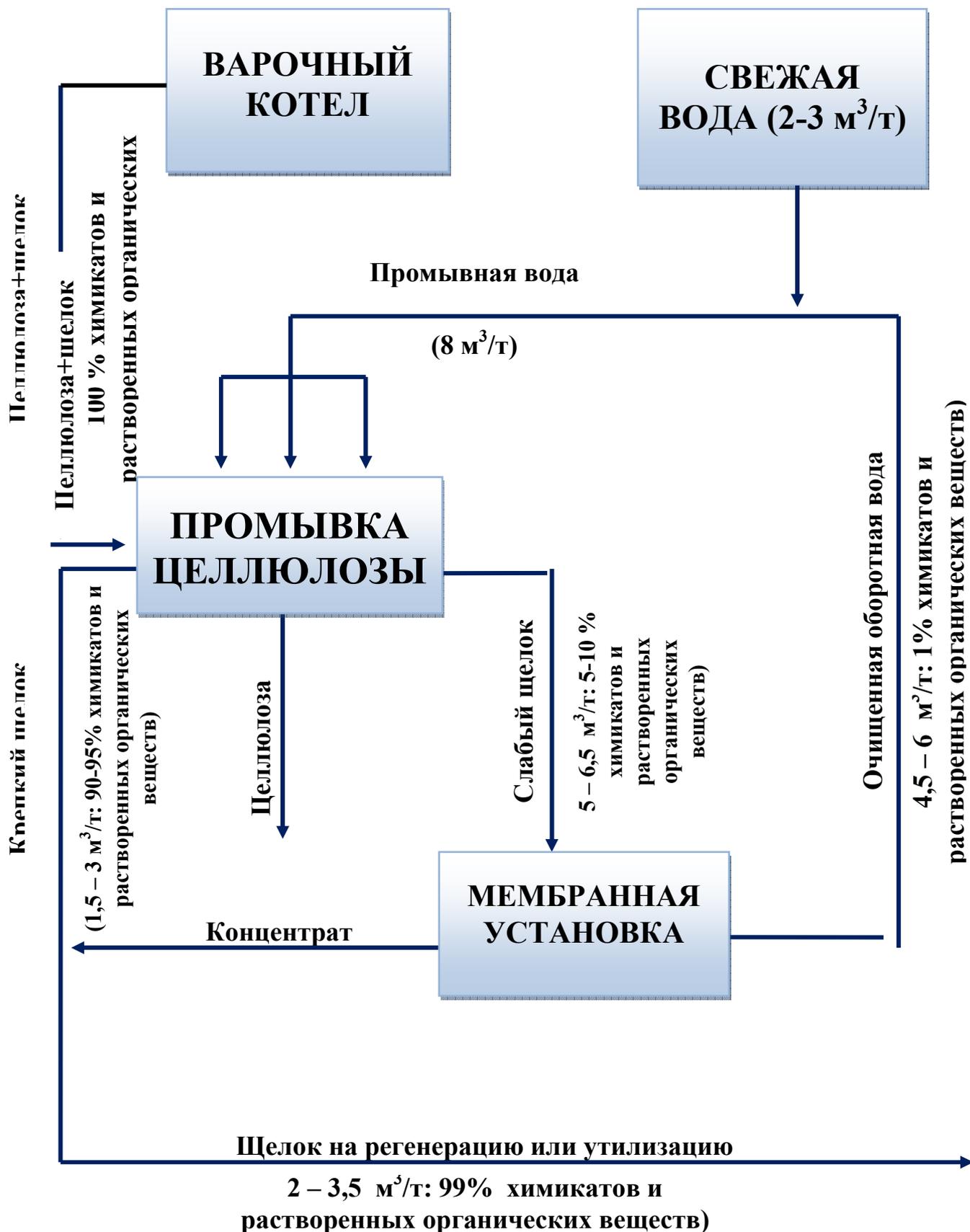
ценных растворенных веществ, а также очищать воду от бактерий и взвешенных веществ, органических и неорганических компонентов.

Очищенную с помощью мембранных процессов воду можно использовать в замкнутых оборотных схемах производства

В качестве мембран для проведения процессов обратного осмоса и ультрафильтрации применяют различные полимерные и неорганические пористые материалы, обладающие свойством селективной проницаемости к компонентам растворов. [47]

Технологическая схема очистки сточных вод с использованием мембранной установки

Схема 4



ВЫВОДЫ

1. Впервые показана возможность получения карбоксиметилцеллюлозы из многолетней растений топинамбура, сорта «Файз-барака» пригодной для пищевой промышленности.

2. Исследовано влияние различных параметров (температуры, концентрация щелочи, времени варки) на выход целлюлозы и на ее качественные показатели.

3. Приведена отбелка целлюлозы перекисью водорода. Показано, что с увеличением концентрации перокси водорода белизна целлюлозы увеличивается, а степень полимеризации уменьшается.

4. Показано, что полученный эфир КМЦ по своим физико-химическими и механическими свойствами не уступали соответствующим эфирам, полученных из традиционных сырья (древесной целлюлозы и хлопкового линта).

5. Точно также полученный NaКМЦ-О не уступали соответствующим эфирам, полученных из традиционных сырья (хлопкового линта), и техническими условиями полностью соответствовало

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Без исторической памяти нет будущего» И.А.Каримов Ташкент 1999 г
2. «Ўзбекистон на пороге XXI века» И.А.Каримов Ташкент 1997 г
3. «Мыслить и работать по новому требованию времени»И.А.Каримов Ташкент 1997 г
4. Справочник бумажника Том. 1. М.: Лесная промышленность, 1964, с. 841.
5. Комаров В.И., Филиппов И.Б. Смеси волокнитых материалов и их влияние на свойства бумажной массы. Изв. Вузов. Лес. Ж. -№ 6. с. 45-54.
6. Якин етти ун йилда тахта-ёғоч ва коғозга булган эҳтиёжимизни узимиз кондириш имкониятига эгамиз. Халк сузи-1993, № 146 (641) 28 июль.
7. Узимизда етиштирсак йигирма беш баробар арзон тушади. Халк сузи-1995, № 23 (1025) февраль.
8. Артемова А. Топинамбур продлевающий жизнь. -СПб.: Диля, 2003.- 128с.
9. Шувалова О. Целитель Топинамбур. - СПб.: -Невский проспект, 2001.- 128с.
10. О Топинамбуре и лечебно-диетических продуктах на его основе в терапии больных сахарном диабетом /Ефимов А.С., Мельник И.М., Скробонская Н.А. и др.// 2-я Всесоюз. науч.-произ. конф. «Топинамбур и топинамбур – проблемы возделывания и использования»: Тез. докл.– Иркутск, 1990.- С.55
11. Лехнович В.С. Земляная груша. – Ленинград, 1929.-67с.
12. Прокопенко А.С., Юрченко Х.Ф. Химический состав и питательность клубней Топинамбура// Тез. докл. Всесоюз. науч.-произвд. конф.- Одесса, 1991.- 134 с.

13. Углеводы и белки *Helianthus tuberosus* /Рахимов Д.А., Арифходжаев А.О., Межлумян Л.Г. и др.// Химия природ. соед.- 2003.- №3.С. 246-247.
14. Голубев В.Н. и др. Топинамбур: состав, свойства, способы переработки и области применения /Голубев В.Н., Волкова И.В., Кумаланов Х.Н.– М., 1995. – 146 С.
15. Костромина Н.А. и др. Химия координационных соединений /Под. ред. Н.А.Костроминой.- М.: Высш. Школа, 1990.- 432 с.
16. ВИТАМАКС XXI-век - Топинамбур - http://vitamax.dp.ua/?ingr_1408-04.12.2005
17. Топинамбур - <http://agromage.com> 2611 -21.01.2006
18. 19. Лапшина Т.Б. и др. Рост и развития Топинамбура на дерново – глеевых и торфяно-перечнанных почвах Коми АССР /Лапшина Т.Б., Александрова М.Н., Цевлев Н.И.// Новые виды растений на Севере.- 1980.- С.76-89.
19. Кривицкая Е.И. Перспективы использования порошка Топинамбура для профилактики заболеваний органов пищеварения//
20. Прокопенко А.С., Юрченко Х.Ф. Химический состав и питательность клубней Топинамбура// Тез. докл. Всесоюз. науч.-произвд. конф.- Одесса, 1991.- 134 с.
21. Голубев В.Н. и др. Топинамбур: состав, свойства, способы переработки и области применения /Голубев В.Н., Волкова И.В., Кумаланов Х.Н.– М., 1995. – 146 С.
22. Кадиров О.Ш. и др. Стандартизация субстанции гликоинувита /Кадиров О.Ш., Курбанова М.М., Аминов С.Н.// Сб. тез. докл. науч. конф. молодых ученых, посвящ. 90-летию со дня рожд. проф. М.А.Азизова.- Ташкент, 2003.- С. 60-61.
23. Кадиров О.Ш., Аминов С.Н. Экстракция сахаров из вегетативной части Топинамбура / Тез. докл. III Междун. конф. «Экстракция органических соединений».- Воронеж, 2005.- С.217.

24. Кадилов О.Ш., Каттаев Н.Т., Аминов С.Н. и др. Определение содержания органических кислот в Топинамбуре // Фарм. Журн.-Ташкент.- 2005.- №4.- С.51-54.
25. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М. –Л. Изд. АН СССР 1962, с. 348-349.
26. Т.И.Усманов. У.Г. Каримова. А.А.Сарымсаков. «Исследование распределения заместителей в карбоксиметилированных эфирах полисахаридов методом ЯМР ^{13}C » Ж.Высокомолекулярные соединения. Т(А)32. №6. стр. 1176-1182.
27. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.Л., «Производство эфиров целлюлозы». Л.:Химия, 1974. стр. 108.
28. М.М. Балтаева. Ш.А. Йулдашев, Х.Э.Юнусов, А.А.Сарымсаков, СНГ Рашидова. «Сравнительные исследования реакции карбоксиметилирования целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы различной степени диспергирования». Сб. тезисы докл. Actual Problems of polymer chemistry and physics. Tashkent 2006.
29. Сайпиев Т.С. «Разработка технологии получения водорастворимой карбоксиметилцеллюлозы из хлопкового линта и продуктов его переработки». Дисс. на соискан. уч. степени к.т.н. Ташкент, 2005.
30. В.А. Кучан, СВ. Харитонов. «Синтез карбоксиметилцеллюлозы из льяной целлюлозы». Ж. Химия растительного сырья. 1998, №2. с. 155-157.
31. Сарымсаков А.А. «Средне- и низкозамещенная КМЦ - получение, свойства и применение». Монография, Фан, Ташкент 2005.
32. Бондарь В.А., Казанцев В.В. «Состояние производства простых эфиров целлюлозы». Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства и применение: Материалы 10-ой юбилейной Всерос. Научно-техн. Конф. С межд. Участием/ Суздаль, 2005, с. 9-26.

33. Сарымсаков А.А. «Средне- и низкозамещенная КМЦ - получение, свойства и применение». Монография, Фан, Ташкент 2005.
34. З.А. Роговин, Н.Н. Шоригина, Химия целлюлозы и ее спутников. М.-Л. 1953, 678 с.
35. З.А. Роговин, Н.Н. Шоригина, Химия целлюлозы и ее спутников. М.-Л. 1953, 681 с.
36. Широков Е. П., Немцова Г. П., Кряжев В. Н. Влияние соотношения хлорной и серной кислот на ацелирование целлюлозы в различных средах. Сб. "Молодые учёные и исследователи производства". Владимир, 1972, с.37-41.
37. Козлов М.П. Проблема обеспечения производства эфиров целлюлозы, целлюлозным сырьем. - В сб.:Химия и технология эфиров целлюлозы. Владимир, 1974, с. 12-17.
38. А.С. Сидиков, О.Н. Бозоров, Р. Сайфутдинов, Г. Рахмонбердиев, Т.М. Миркамилов. Влияние надмолекулярной и морфологической структуры целлюлозы на её характеристику. // Химия природ. соедин., Т., 2000. №6, с.494-496.
39. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы М.: Изд-во АН СССР, 1962г., 254 с.
40. Конкин А.А. Производство шинного корда. М.: Химия, 1964, 117с.
41. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. М.: Химия, 1964. 286 с.
42. <http://vsegost.com/Catalog/27/27910.shtml>
43. <http://allbest.ru/union/searchg.html?cx=000224572358511756595%3Awtlw yqfuerk&cof=FORID%3A11&q=%F6%E5%EB%EB%FE%EB%EE%E7%E0&sa.x=12&sa.y=12>
44. <http://www.complexdoc.ru/norms/oks2/85.040/>
45. <http://www.complexdoc.ru/lib/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2%2030437-96>
46. <http://findfood.ru/componentType/e4xx/>

47. <http://www.davosdon.ru/kmz14.html>
48. <http://www.standart.uz/katalog-resursov/normativnye-dokumenty-po-standartizacii>
49. http://www.agroyug.ru/page/item/_id-2476/
50. Погребная Е.Г., Чаусов Ф.Ф., Германов Ю.Н. Композиционные фильтровальные материалы на основе волокнистых полимерных связующих // Химическое и нефтяное машиностроение. 1996. М., 2.
51. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1998. 618 с.
52. Леонович А.А., Оболенская А.В. Химия древесины и полимеров. М.: Лесн. Пром-сть, 1988. 152 с.
53. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. М.: Химия, 1974. Т. 1-2.
54. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 519 с.
55. Роговин З.А. Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия. 1987. 173 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ