

УДК 630.8

## Влияние предварительной обработки на свойства целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы из вегетативной части топинамбура

Федоров Владимир Сергеевич, младший научный сотрудник  
Рязанова Татьяна Васильевна, профессор, доктор технических наук  
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева,  
г. Красноярск, Российская Федерация

Представлены результаты исследования по влиянию предварительной обработки сырья по получению целлюлозы из вегетативной части топинамбура. Рассмотрен способ применения пероксидной целлюлозы для получения простого эфира – натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ)

**Ключевые слова:** топинамбур, экстракция, делигнификация, целлюлоза, мерсеризация, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ)

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» (Номер темы FEFE-2020-0016).

**Введение.** В настоящее время отечественная промышленность испытывает дефицит качественного сырья для производства простых и сложных эфиров целлюлозы. Применение быстро возобновляемого сырья позволяет сохранить существующую сырьевую базу. Среди многолетних растений особый интерес представляет топинамбур, а именно его вегетативная часть, которая до сих пор не используется в полном объеме. Сотрудниками кафедры ХТД СибГУ им М.Ф. Решетнева изучен химический состав топинамбура, который позволяет его использовать в качестве сырья [1-4]. Наиболее простым способом получения целлюлозы является пероксидная делигнификация растительного сырья [5, 6]. Полученный продукт используется для получения производных целлюлозы [7]. Наибольший интерес представляет натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Благодаря своим загущающим, стабилизирующим, пленкообразующим свойствам Na-КМЦ используется при бурении нефтяных и газовых скважин, в производстве синтетических моющих средств, в горнохимической, текстильной, бумажной, пищевой и других отраслях промышленности [8].

**Цель исследования.** Установить влияние предварительной обработки на выход и некоторые свойства пероксидной целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы. Получить натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) из целлюлозы, полученной из вегетативной части топинамбура, а также рассмотреть влияние предварительной обработки сырья на свойства целлюлозного продукта.

**Экспериментальная часть.** В качестве исходного сырья используют вегетативную часть топинамбура. Измельченная вегетативная часть подвергается экстракции щавелевой и янтарной кислотами с концентрацией основного вещества 0,3 %. Экстракция проводится при температуре 78-80 °С, в течение 2,5 – 3 ч. Для разделения реакционной смеси используют фильтрацию. Твердый остаток подвергается органи-

ческой делигнификации в две стадии, в качестве делигнифицирующего раствора используется перекись водорода в среде уксусной кислоты – воды. Первую стадию проводят с использованием концентрированной серной кислоты в качестве катализатора. Вторую стадию проводят с целью очистки и промывки пероксидной целлюлозы без добавления катализатора. После этого реакционную смесь разделяют методом фильтрации. Пероксидную целлюлозу далее сушат. Отработанный варочный (делигнифицирующий раствор) может быть использован повторно после доведения его до равновесной концентрации исходными компонентами (уксусная кислота и перекись водорода). Анализ полученной целлюлозы проводят согласно методикам принятым в химии целлюлозы [9, 10].

Для получения карбоксиметилцеллюлозы пероксидная целлюлоза направляется на мерсеризацию. После этого реакционная масса промывается большим количеством воды до нейтральной реакции и отфильтровывается.

Остаток после мерсеризации подвергают карбоксиметиллированию при температуре 78-80 °С, в течение 1,0 ч. Образование карбоксильных групп происходит в 17 %-м растворе гидроксида натрия с  $\Gamma\text{M}=10$  с добавлением монохлоруксусной кислоты (МХУК), в количестве равном количеству взятой целлюлозы. Смешение щелочи с МХУК происходит непосредственно перед карбоксиметиллированием, в отдельном реакторе. Процесс проводят в термостатируемом режиме. Затем реакционную массу отфильтровывают и сушат при комнатной температуре. Полученную соль анализируют согласно техническим условиям на Na-КМЦ [11]. Готовый продукт Na-КМЦ может быть подвергнут дополнительной обработке (отмывке этиловым спиртом) для получения КМЦ, которая используется в разных отраслях, таких как: нефтяная, газодобывающая, текстильная, фармакологическая и пищевая промышленности [12].

**Обсуждение результатов.** Объектом исследования являлась вегетативная часть топинамбура сорта «Интерес», собранного на территории юга Красноярского края в Шушенском районе. Исследования проводили как со стеблевой частью, так и с ботвой, содержащей стебли и зелень. Для ботвы, проводили предварительную промывку исходного сырья дистиллированной водой, промывную воду и осадок

использовали для дальнейших исследований. Для стеблевой части предварительную обработку не проводили, только подвергали измельчению и разделению на фракции, фракционный состав находится в

интервале от 2 – 5 мм. Экстракцию проводили разбавленным раствором янтарной и щавелевой кислот. Результаты исследований влияние сырья и экстрагента на выход и качества целлюлозного продукта, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние сырья и экстрагента на выход и качество целлюлозного продукта

Экстрагент	Выход целлюлозы, %	Целлюлоза	
		Содержание лигнина, %	Содержание глюкозы в гидролизате, %
Стебли			
Янтарная кислота, 0,3 %	40,4	0,5	80,3
Щавелевая кислота, 0,3 %	46,0	0,4	74,2
Без экстракции	42,1	1,1	79,3
Ботва			
Янтарная кислота, 0,3 %	36,5	2,9	71,4
Щавелевая кислота, 0,3 %	34,0	3,1	70,2
Без экстракции	48,3	15,1	

Как видно из таблицы, экстракция исходного сырья оказывает существенное влияние на выход и качество целлюлозного продукта, и характер этого влияния зависит как от вида сырья, так от экстрагента. При экстракции стеблей дикарбоновыми кислотами более чистым целлюлозным продуктом является целлюлоза, полученная путем обработки сырья янтарной кислотой, так как содержание глюкозы в ее гидролизате составляет 80,3 %, что является немного больше, чем при обработке щавелевой кислотой, где в целлюлозе сумма полисахаридов в перерасчете на глюкозу равно 74,2 %. Содержание остаточного лигнина в образцах целлюлозы с предварительной экстракцией кислотами в два раза ниже чем в образцах без экстракции. Следует отметить, что наблюдаемый более высокий выход целлюлозного продукта при предварительной экстракции сырья щавелевой кислотой, по-видимому, связан с более высоким содержанием в нем не редуцирующих веществ, о чем свидетельствует содержание РВ в гидролизате 74,2 %.

Более существенное влияние предварительная обработка дикарбоновыми кислотами оказывает на

делигнификацию ботвы. Из результатов видно, что выход целлюлозы с предварительной экстракцией сырья дикарбоновыми кислотами из стеблей выше, чем из ботвы, состоящей из листьев и стеблей, так как в исходной ботве содержание целлюлозы (по Кюшнеру-Хофферу) составляло 23,6 %, что на 10 % ниже, чем в стеблях.

При сравнительно близком содержании веществ лигниновой природы в исходном сырье (31-32 %), не гидролизуемая часть целлюлозы из ботвы составляет около трех процентов, что гораздо выше, чем из стеблевой части. Но в 5 раз ниже чем в образцах целлюлозы полученной без предварительной экстракции.

Таким образом, применение дикарбоновых кислот, в частности янтарной кислоты, для получения целлюлозного продукта является перспективным.

Далее пероксидная целлюлоза была использована для получения Na-КМЦ, условия получения приведены в экспериментальной части. Полученную Na-КМЦ сравнивали с контрольным образцом, результаты исследования отражены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние вида исходного сырья и предварительной обработки на свойства Na-КМЦ

Экстрагент для предварительной обработки	Выход КМЦ, %	Количество растворенного вещества, %	Масса Na-КМЦ, г	Массовая доля меди, %	Степень замещения	Массовая доля основного в-ва, %
Стебли						
Янтарная кислота, 0,3 %	60,6	19,1	0,18	3,5	19,9	12,4
Щавелевая кислота, 0,3 %	77,1	21,9	0,28	2,3	12,5	36,7
Ботва						
Янтарная кислота, 0,3 %	56,5	15,1	0,26	2,3	12,7	44,9
Щавелевая кислота, 0,3 %	40,4	13,8	0,26	2,4	13,1	29,9
Контрольный образец						
КМЦ техническая	-	50,7	0,06	9,6	66,6	52,1

Как видно из результатов исследования, выход Na-КМЦ из целлюлозы стеблевой части выше, чем из ботвы при обработке исходного сырья дикарбоновой

кислотой. Выход Na-КМЦ выше из целлюлозы полученной с предварительной экстракцией стеблей топинамбура щавелевой кислотой, в ней больше и содержание основного вещества.

У целлюлозы из ботвы более высокий выход Na-КМЦ и содержание в нем основного вещества наблюдаются при предварительной экстракции сырья янтарной кислотой.

Однако следует отметить, что эти показатели существенно ниже показателей контрольного образца – технической Na-КМЦ, что связано с несовершенством аппаратного оформления процесса карбоксиметилирования, недостаточным контактом твердофазных реагентов.

#### Литература:

1. Шалина Ж. В., Рязанова Т. В., Чупрова Н. А. Динамика химического состава вегетативной части топинамбура // Современные проблемы химии : сб. материалов краев. студ. конф. – Красноярск, 1996. – С. 22.
2. Дорофеева Л. А., Рязанова Т. В., Чупрова Н. А. Исследование вегетативной части топинамбура. Часть 2. Оптимизация процесса выделения целлюлозы // Химия растительного сырья. – 1998. – № 2. – С. 59-62.
3. Дорофеева Л. А., Ким Н. Ю., Рязанова Т. В., Чупрова Н. А. Исследование вегетативной части топинамбура. Часть 1. Оптимизация процесса получения экстрактов из вегетативной части топинамбура // Химия растительного сырья. – 1998. – № 2. – С. 53-57.
4. Шалина Ж. В., Богданов А. В., Рязанова Т. В., Чупрова Н. А. Углеводы вегетативной части топинамбура // Проблемы химико-лесного комплекса : сб. тез. докл. науч.- практ. конф. – Красноярск, 1995. – Ч. 2. – с. 63.
5. Вураско А. В., Симонова Е. И., Минакова А. Р., Сиваков В. П. Совершенствование технологии получения целлюлозы окислительно-органоальвентным способом из недревесного сырья. // Химия растительного сырья. – 2019. – № 3. – С. 269-276.
6. Пен Р. З., Бывшев А. В., Шапиро И. Л., Мирошниченко И. В., Тарабанько В. Е. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 7. Активность катализаторов окисления лигнина пероксидом водорода. // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 43-48.
7. Рязанова Т. В., Чупрова Н. А., Федоров В. С., Харьянова Е. В. Вегетативная часть топинамбура – перспективное сырье для химической переработки. // Химия и технология растительных веществ : сб. тез. докл. науч. конф. – Сыктывкар, 2019. – с. 192.
8. Блинова И. А., Вураско А. В., Шаповалова И. О., Стоянов О. В. Перспективные применения макулатуры в качестве сырья для получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 13. – С. 26-36.
9. Рязанова, Т. В. Химия древесины: учеб. пособие / Т. В. Рязанова, Н. А. Чупрова, Е. В. Исаева; Сибирский государственный технологический университет – Красноярск : СибГТУ, 2012. – 358 с.
10. Оболенская, А. В. Химия древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, В. М. Никитин, В. П. Щеглов. – Москва : Лесная промышленность, 1978. – 367 с.
11. Натрий – карбоксиметилцеллюлоза техническая. Технические условия ТУ 2231-002-50277563-2000 / Нагимов Д. Р., Мажалис А. В., Треногина Т. К. – Краснокамск : Карбокам-Пермь. – 2000. – 52 с.
12. Роговин, З. А. Целлюлоза и ее производные / З. А. Роговин. – Москва : Мир, 1974. – 510 с.

**Вывод.** Проведенные исследования, позволяют сделать вывод, что предварительная обработка сырья позволяет получить целлюлозу надлежащего качества из вегетативной части топинамбура. Готовый продукт может быть использован для получения Na-КМЦ и других продуктов на основе целлюлозы, которые широко используются в настоящее время в разных отраслях промышленности.