

УДК 678.632

П.П.Третьяк, Г.К.Уткин, Е.И.Исаков
(Уральский лесотехнический институт)

К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕССОВОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ЦЕЛЛОЛИГНИНА ХЛОПКОВОЙ ШЕЛУХИ

Хлопковая шелуха (отход масло-экстракционных заводов) является исходным сырьем для получения многих химических соединений. Гидролизная промышленность получает из шелухи ксилит, кормовые дрожжи, фурфурол и его производные [1]. В качестве отхода получается лигнин, претерпевший в процессе гидролиза глубокие превращения в результате конденсации, полимеризации и окисления. Выделенный таким образом лигнин оказывается неактивным материалом, что затрудняет его химическую переработку [2].

По этой причине значительная часть лигнина не находит промышленного применения.

Одним из методов полной переработки хлопковой шелухи является метод, сочетающий гидролитический и пирогенетический процессы. В этом случае гидролиз используется для получения пентозных сахаров, а остаток - целлолигнин, подвергается термолизу с целью получения левоглюкозана [3]. Было предложено применять хлопковую шелуху для получения целлюлозы, искусственного волокна, бумажной массы, продуктов сухой перегонки и т.д. [4].

В проблемной лаборатории УЛТИ разработан метод получения пресс-композиций на основе фенолоформальдегидных олигомеров с использованием в качестве активного наполнителя древесных опилок или хлопковой шелухи [5,6]. К недостаткам данного метода следует отнести невозможность использования пентозных сахаров, которые при получении продукта реакции на основе фенола, формальдегида и растительного сырья, переходили в жидкую фазу, содержащую непрореагировавший фенол и формальдегид. Желательно

было разработать метод, исключающий указанный недостаток.

На основе лабораторных исследований показана возможность переработки хлопковой шелухи комплексным методом, сочетающим гидролитический метод выделения пентоз с получением феноплатов на основе твердого остатка - целлолигнина.

Использовалась хлопковая шелуха, полученная с Ферганского завода фурановых соединений, она содержала 25,7% делинта, с условной плотностью 650 кгс/м³. Целлолигнин получали из хлопковой шелухи в лабораторных условиях, аналогичных одноступенчатому режиму процесса пентозной варки. Процесс проводили при температуре 97-98°C, гидромодуле -7, в присутствии 2% серной кислоты в течение двух часов. Химический состав хлопковой шелухи и ее целлолигнина, полученного в лабораторных условиях, приведен в табл.1.

Таблица 1

Химический состав хлопковой шелухи и целлолигнина

Компоненты	Содержание в % от абсолютно сухого сырья	
	хлопковая шелуха	целлолигнин
Целлюлоза	47,56	64,75
Легкогидролизуемые полисахариды	22,40	4,53
Лигнин	26,41	28,39
Водорастворимые вещества	4,90	-
Жиры и смолы	1,80	3,10
Зола	2,43	0,35

При гидролитической обработке хлопковой шелухи получается до 21-22% пентоз. Целлолигнин, получаемый в количестве 72-76% от хлопковой шелухи, с влажностью 50-60% без предварительной обработки был использован как активный наполнитель для производства пресс-порошков.

Продукт реакции фенола, формальдегида и целлолигнина получали в реакторе с обратным холодильником при температуре 98-100°C в присутствии серной кислоты как катализатора и воду применяемой для создания реакционной жидкой фазы, достаточной

для смачивания целлолигина. Продолжительность реакции 5 ч. На 100 массовых частей (м.ч) абсолютно сухого целлолигина брали 70 м.ч фенола, 19,5 м.ч формальдегида, 11 м.ч серной кислоты и 550 м.ч воды (с учетом влаги целлолигина и воды в формалине).

Молярное отношение фенола к формальдегиду равно 1:0,86. Это обеспечивало получение фенолоформальдегидных олигомеров, близких по свойствам к новолакам по молекулярной массе, скорости отверждения и другим показателям (табл.2).

Таблица 2

Влияние продолжительности процесса на свойства фенолоформальдегидных олигомеров

Время поликонденсации, мин	Содержание экстрагируемых ацетонном олигомеров из продукта реакции, %	Свойства фенолоформальдегидных олигомеров					
		Температура каплепадения, °С	бромные числа по Петрову	влажность 10% спиртового раствора, %	молекулярная масса	скорость отверждения с 10% уротропина при температуре, °С	
						150	160
20	29,06	61	49,34	-	337	96	68
40	32,26	67	43,96	1,55	352	90	50
60	33,77	72	57,48	1,60	381	90	50
90	34,66	73	54,45	1,67	365	83	39
120	35,23	75	58,21	1,70	418	81	42
180	36,69	78	22,18	1,68	426	76	42
240	35,07	80	19,76	1,73	456	76	43

Выход продукта реакции составил 163,4% к целлолигину. При этом фенол вступил в реакцию на 95,45%, а формальдегид - на 97,15% от вятых. После получения продукта реакции фильтрат с содержанием 0,5-0,6% фенола, 0,1% формальдегида и 2% серной кислоты использовали для приготовления реакционного раствора.

Из полученного продукта приготовлен пресс-порошок. С этой целью продукт реакции с влажностью 43-46% поступал в двухлопастной смеситель, где серная кислота нейтрализовалась известковым

молоком, затем вводили компоненты прессовочной массы -уротропин, нигрозин, окись кальция. Состав прессовочной массы в расчете на абсолютно сухую массу (вес,%): продукт реакции -92,3%, уротропин-5,5%, окись кальция-1,0%, нигрозин-1,2%. После смешения масса поступала в сушилку, где высушивалась при температуре 70-80°C до содержания летучих веществ 2,5-3,0%, а затем измельчалась в шаровой мельнице до размеров частиц не более 0,5 мм.

Полученный пресс-порошок затем подвергался стандартизации и упаковке.

При изготовлении изделий методом прессования, пресс-порошок таблетировался и подогревался в установке ТВЧ. Прессование проводилось при температуре 180-200°C и давлении $29,4 \pm 4,9$ МПа.

Отпрессованные изделия по своим показателям удовлетворяли требованиям ГОСТа 5689-75. Ударная вязкость их составляла $62,76256 \cdot 10^8$ Дж/м², разрушающее напряжение при изгибе -71,6 МПа.

Кроме того, пресс-порошки на основе целлолигнина обладают высокой теплостойкостью (180-200°C по Мартенсу) и хорошими диэлектрическими свойствами (электрическая прочность более 15кВ/мм).

При ориентировочном расчете получен следующий расход на 1 т пресс-порошка в кг: целлолигнин, абсолютно сухой -547; фенол(98%) -378; формалин(57%) -278; серная кислота(75%) -20,4; уротропин -54,5; окись кальция -20,8; нигрозин -11,9.

Технико-экономическая оценка эффективности производства пресс-порошков на основе целлолигнина по приведенной рецептуре производилась на основе выявления основных экономических показателей и их сравнения с аналогичными показателями производства пресс-порошков 05-010-02 (К-18-2), связующие которых также получают на кристаллическом феноле.

В результате проведенных расчетов выявлено, что себестоимость производства пресс-порошков на основе целлолигнина составляет 254 руб., что ниже на 35,2% себестоимости К-18-2. В связи с этим возрастает рентабельность производства, а капитальные затраты на оборудование снижаются более, чем на 12%.

Электронный архив УГЛТУ

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чепиго С.В. Вопросы использования пентовансодержащего сырья. Труды Всесоюзного совещания. Рига, "Зинатне", 1958.
2. Изумрудова Т.В. Новые пути использования лигниновых отходов. М., изд. ОНТИГЭИмикробиопром, 1976.
3. Голова О.П., Эпштейн Я.В., Максименко И.С. и др. О перспективности нового метода комплексной переработки растительного сырья - "Гидролизная и лесохимическая промышленность" 1962, № 3.
4. Материалы совещания по фенопластам. Кемерово, изд. КНИИХП, 1973.
5. Красноселов Б.К., Попова Г.И., Бабина И.Д. и др. Исследования в области прессовочных масс (пресс-порошков), полученных с использованием реакционной способности компонентов древесины. - В кн.: Труды УЛТИ, вып.19. Свердловск, изд. УЛТИ, 1966.
6. Третьяк П.П., Красноселов Б.К. Получение пресс-порошков с использованием хлопковой шелухи и ее целлюлозы. - В кн.: Труды УЛТИ, вып.20. Свердловск, изд.УЛТИ, 1966.