

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-33-37

МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ СПОСОБА ХОЛОДНОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ*

© Ксения Игоревна Ковалева¹, Виталий Валерьевич Горшков²,
Дмитрий Сергеевич Герасимов³, Мария Геннадьевна Михалева¹,
Дарья Николаевна Втюрина¹, Галина Григорьевна Политенкова¹,
Сергей Николаевич Никольский¹, Сергей Витальевич Стовбун¹

¹ Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия; e-mail: kovaleva_kseniya@bk.ru

² НПО АСУ ТП, г. Лобня, Россия; e-mail: v.gorshkov@npoasutp.ru

³ ПАО «Ил», Москва, Россия; e-mail: info@ilyushin.net

*Статья поступила 2 марта 2018 г. Поступила после доработки 16 декабря 2018 г.
Принята к публикации 19 декабря 2018 г.*

Предложен метод физико-химического модифицирования товарной древесной целлюлозы до уровня требований государственных стандартов, предъявляемых к волокнистым полуфабрикатам для глубокой химической переработки в различные функциональные производные и искусственные материалы (Na-КМЦ, коллоксилин, пироксилин, вязкозные и кордные волокна и др.). Метод основан на холодном облагораживании целлюлозы, которое по сравнению с другими способами (кислородно-щелочной обработкой, горячим облагораживанием) не требует специального оборудования, работающего при повышенных температуре и давлении. Для реализации метода использовали экспериментальную лабораторную модульную установку. Процесс модифицирования включал следующие основные стадии: подготовку сырья, химическое модифицирование, промывку и сушку конечного продукта. При подготовке сырья исходную товарную целлюлозу диспергировали для получения однородной суспензии, очищали и обезвоживали. После промывки облагороженную целлюлозу сушили в два этапа: 1) СВЧ-сушка до влажности 45 – 50 %; 2) конвективная сушка теплым воздухом до влагосодержания 5 – 9 %. Разработанный метод физико-химического модифицирования можно считать универсальным, поскольку он не имеет ограничений по маркам исходного сырья. В зависимости от требований к качеству конечной продукции метод обеспечивает получение любой марки целлюлозы для химической переработки (целлюлоза вязкозная, ацетатная, кордная). При этом массовая доля альфа-целлюлозы в конечном продукте составляет 93 – 99 %.

Ключевые слова: товарная древесная целлюлоза; целлюлоза для химической переработки; массовая доля альфа-целлюлозы; физико-химическое модифицирование; универсальная лабораторная модульная установка.

A METHOD OF PHYSICOCHEMICAL TREATMENT OF THE WOOD PULP BASED ON COLD REFINING

© Ksenia I. Kovaleva¹, Vitaliy V. Gorshkov², Dmitry S. Gerasimov³,
Maria G. Mikhaleva¹, Darya N. Vtyurina¹, Galina G. Politenkova¹,
Sergey N. Nikol'sky¹, Sergey V. Stovbun¹

¹ Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia; e-mail: kovaleva_kseniya@bk.ru

² NPO ASU TP, Lobnya, Russia; e-mail: v.gorshkov@npoasutp.ru

³ PJSC IL, Moscow, Russia; e-mail: info@ilyushin.net

Received March 2, 2018. Revised December 16, 2018. Accepted December 19, 2018.

We develop a universal method of physicochemical refining of the market wood pulp to the level given by the requirements of State standards for fibrous semi-finished products for deep chemical processing into various functional derivatives and artificial materials (Na-CMC, colloxylin, pyroxylin, viscose and cordage fibers). An experimental laboratory modular setup was designed and manufactured at the Semenov Institute of Chemical Physics (RAS). The modification includes the following stages: preparation of the

* Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема 45.9, 0082-2014-0011, AAAA-A17-117111600093-8).

raw materials, chemical modification, washing, and drying of the final product. At the first stage the original market pulp was dispersed to obtain a homogeneous suspension, cleaned and dried. After washing, the refined cellulose was dried in two stages: i) microwave drying to a moisture content of 45 – 50%; ii) convective drying with warm air to a moisture content of 5 – 9%. The basis of chemical modification is the stage of cold refining. Compared to other methods of refining wood pulp (acid-alkali treatment, hot refining) cold refining does not require special equipment which operate at elevated temperature and pressure. The developed procedure of physicochemical modification of the market wood pulp is universal, since it has no restrictions on the brand of the initial raw material. Depending on the quality requirements to the final product, the proposed method provides obtaining all brand of cellulose for chemical processing — viscose cellulose, acetate cellulose, cord cellulose. Mass fraction of the alpha-cellulose in the final product ranges from 93 to 99%.

Keywords: market wood pulp; cellulose for chemical processing; mass fraction of alpha cellulose; physical and chemical modification; universal laboratory modular setup.

Содержание альфа-целлюлозы — основная характеристика технической целлюлозы, определяющая ее свойства при химической переработке и дальнейшем использовании. Так, при содержании альфа-целлюлозы 92 – 94 % сырье пригодно для получения нитратов целлюлозы, при более 96,7 % — для производства вискозного корда. Товарную целлюлозу с содержанием альфа-целлюлозы ниже 92 % используют исключительно для производства различных видов бумаги, картона и волокнистых полуфабрикатов.

Основной технологический прием повышения химической чистоты технической целлюлозы — обработка растворами едкого натра (облагораживание) [1]. В зависимости от условий применяют следующие способы облагораживания:

горячее (концентрация NaOH — 0,5 – 2,0 %, температура — 100 – 105 °С);

кислородно-щелочное (концентрация NaOH — 0,5 – 2,0 %, температура — 100 – 110 °С; давление кислорода — до 1 МПа);

холодное (концентрация NaOH — 10 – 15 %, температура — 15 – 20 °С).

В настоящее время основной метод глубокой химической переработки древесного сырья — сульфатный, который осуществляют в сильно-щелочной среде при температуре 170 – 175 °С. Однако горячее облагораживание, как и кислородно-щелочное, не позволяет получить конечный продукт с содержанием альфа-целлюлозы выше 92 – 93 %. Вместе с тем повышенные температура и давление требуют использования специального основного и вспомогательного оборудования.

Холодное облагораживание, проводимое при атмосферном давлении без нагрева, — наиболее универсальный и технически приемлемый метод, поскольку дает возможность повысить массовую долю альфа-целлюлозы до 97 %.

Цель работы — разработка метода физико-химического модифицирования товарной древесной целлюлозы на основе способа холодного облагораживания до уровня требований государственных стандартов, предъявляемых к волок-

нистым полуфабрикатам для глубокой химической переработки.

Исследовали следующие образцы целлюлозы:

1) целлюлоза сульфатная беленая из смеси лиственных пород древесины (марка ЛС-0, породный состав — береза/осина ≈ 50/50 %) [2];

2) целлюлоза сульфатная беленая из хвойной древесины (марка ХБ-2, породный состав — сосна/ель ≈ 50/50 %) [3];

3) целлюлоза сульфитная полубеленая (марка ПБ-1, породный состав — ель 100 %) [4, 5].

Роспуск и диспергирование образцов контролировали следующим образом. Пробу объемом 50 – 100 мл помещали в стеклянный цилиндр с плотно закрывающейся крышкой и разбавляли водой в 10 – 15 раз. Цилиндр встряхивали, плотность роспуска массы оценивали визуально. Должным образом подготовленная суспензия должна быть однородной и не иметь нераспустившихся сгустков и комков.

При физико-химическом модифицировании жидкостные модули (отношение массы реагента к массе обрабатываемого материала) оставались постоянными и составляли 30 (для роспуска и диспергирования) и 15 кг/кг (для процесса холодного облагораживания). Продолжительность холодного облагораживания составляла 30 мин. Показатели качества образцов определяли в соответствии с действующими методиками [6, 7].

Модифицирование включало следующие этапы: 1) подготовку сырья (механическое диспергирование или роспуск); 2) облагораживание; 3) промывку конечного продукта целлюлозы; 4) сушку.

Товарную целлюлозу производят в виде папок (табл. 1), толщина и объемная плотность которых не позволяют эффективно и равномерно проводить модифицирование. Естественно, что товарный полуфабрикат необходимо предварительно готовить.

В табл. 2 приведены результаты роспуска и диспергирования товарной целлюлозы. Видно, что понижение температуры до 15 – 18 °С приво-

дит к существенному увеличению продолжительности этапа подготовки (до 4 – 5 ч), что неприемлемо в условиях действующего производства. Дальнейшее снижение температуры (до 10 – 12 °С) полностью прекращает процесс диспергирования волокнистой массы.

Повышение температуры до 25 – 30 °С одновременно с уменьшением продолжительности подготовки до 20 – 25 мин вызывает рост массовой доли мелкой фракции практически в два раза (с 1,5 – 2 до 3 – 3,8 %), что приводит к неоправданным потерям сырья.

Приняли как оптимальные следующие условия роспуска и диспергирования: температура — 20 – 25 °С; жидкостный модуль — 30 кг/кг; частота вращения мешалки — до 100 мин⁻¹. Общая продолжительность этапа подготовки — 30 – 45 мин.

Результаты исследования влияния концентрации раствора едкого натра на процесс холодного облагораживания беленой целлюлозы представлены в табл. 3. Видно, что при концентрации выше 17 – 18 % значительно снижается растворимость целлюлозы, т.е. уменьшается эффект облагораживания. Одновременно существенно растут удельный расход реагентов на процесс облагораживания и расход свежей воды на промывку целлюлозы, что ведет к падению экономической эффективности процесса.

Вместе с тем холодное облагораживание позволяет получить модифицированную целлюлозу с содержанием альфа-целлюлозы 92 — 98 — 99,5 % масс., что дает возможность производства всего спектра продукции химической переработки — от нитратов и вискозных волокон до вискозного корда.

Полученные результаты использовали при разработке модульной лабораторной установки (см. рисунок) для физико-химического модифицирования товарной древесной целлюлозы.

С помощью установки моделировали режимы работы потоков сырья, химикатов, растворов, включая воду, и возврата химических реагентов в условиях действующего производства таким образом, чтобы обеспечить максимальную загрузку технологического оборудования.

Узел подготовки сырья (см. рисунок) включал емкость 1 для роспуска и диспергирования товарной целлюлозы до однородной суспензии, не содержащей сгустков и комочков (рабочий объем — 10 л, температура — 20 – 100 °С, мощность ТЭН — 0,7 кВт, перемешивающее устройство — до 100 мин⁻¹). Также здесь осуществляли термическую обработку материалов, включая горячее облагораживание целлюлозы. Блок химического модифицирования — нутч-фильтр НФЛ 0,035 – 225 ПП 2 (приемник суспензии — 5 л; приемник фильтрата — 8 л; перемешивающее устройство — 100 мин⁻¹) — предназначен для обработки подготовленного полуфабриката растворами едкого натра различной концентрации в течение заданного времени, дальнейшей промывки и обезвоживания модифицированной целлюло-

Таблица 1. Характеристика товарной целлюлозы

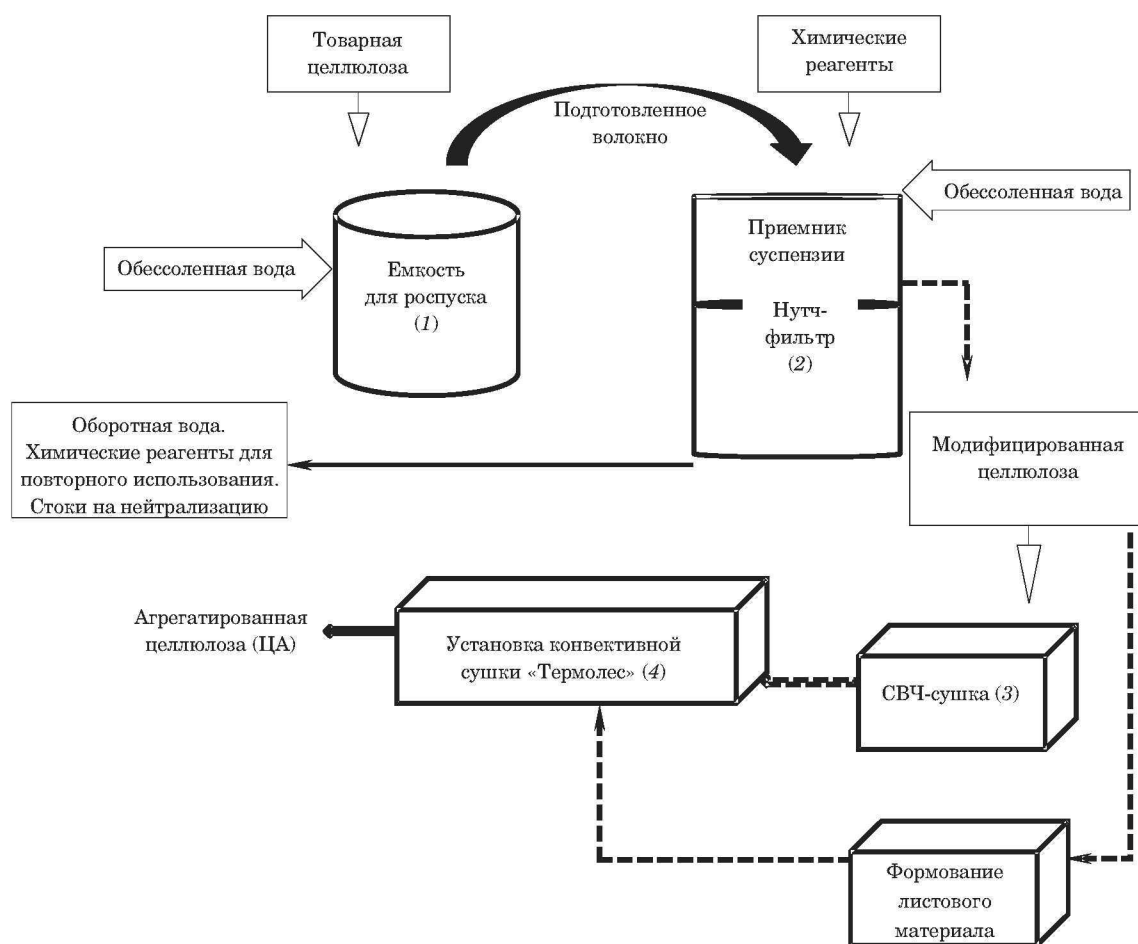
Марка целлюлозы	Масса целлюлозы площадью 1 м ² , г	Толщина, мм	Плотность, г/см ³
ЛС-0	650	1,10	0,59
ХБ-2	640	1,10	0,58
ПБ-1	509	1,00	0,51

Таблица 2. Результаты роспуска и диспергирования товарной целлюлозы

Температура, °С	Продолжительность процесса, мин	Роспуск, доля мелкой фракции, %
10 – 12	—	Отсутствует
15 – 18	240 – 300	Полный; 1,5 – 2,0
20 – 25	30 – 45	Полный; 1,5 – 2,0
25 – 30	20 – 25	Полный; 3,0 – 3,8

Таблица 3. Результаты исследования влияния концентрации раствора едкого натра на холодное облагораживание беленой целлюлозы

Марка целлюлозы	Концентрация NaOH, %	Выход, %	Альфа-целлюлоза, % масс.	Пентозаны, % масс.
Б-1	0	100,0	88,6	4,5
	4	92,5	92,0	—
	8	88,6	95,5	2,65
	10	85,0	97,6	—
	12	83,5	98,0	2,25
	17,5	82,0	98,8	2,10
ХБ-2	17,5	85,0	99,0	—
ЛС-0	5	81,1	94,0	—
	17,5	80,5	99,5	—



Блок-схема экспериментальной установки

зы. Узел сушки — для удаления избыточной влаги и доведения влажности конечной продукции до необходимого уровня. Модифицированную целлюлозу сушили в два этапа. Сначала — в СВЧ-сушке 3 (мощность — 1 кВт, система удаления влаги; контроль массы высушиваемого материала) до относительной влажности 45–50 %. Установили, что снижение влажности ниже указанного уровня приводит к пожелтению волокон и ухудшению качества конечной продукции. Затем проводили конвективную сушку в установке «Термолес» 4 теплым (80–90 °С) воздухом до относительной влажности 5–9 % (объем сушильной камеры — 20 л, контроль температуры и влажности воздуха).

В итоге получали модифицированную целлюлозу в виде как рыхлой массы — агрегатированной целлюлозы (АЦ), так и плоских бумагоподобных образцов, в том числе ромбовидной формы заданных размеров для оптимизации процессов нитрования [9].

Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что независимо от исходных характеристик модифицированная целлюлоза имеет высо-

кие показатели качества, в первую очередь, массовую долю альфа-целлюлозы.

Вместе с тем смачиваемость у образцов АЦ ХБ-2 и ПБ-1 не превышает 120 г, что не соответствует требованиям, предъявляемым к целлюлозе для нитрования [7]. Однако отметим, что данный параметр не может быть критерием, определяющим качество сырья [10, 11].

Таким образом, разработанный универсальный (не имеет ограничений по маркам товарной целлюлозы, получаемой как из хвойной, так и лиственной древесины) модульный способ холодного облагораживания древесной товарной целлюлозы с использованием установки физико-химического модифицирования сырья [12] позволяет получать продукцию, отвечающую требованиям государственных стандартов, предъявляемых к волокнистым полуфабрикатам для глубокой химической переработки. Полученные образцы модифицированной целлюлозы (марка ЛС-0) тестировали в нескольких независимых лабораториях. При этом такие показатели качества, как «динамическая вязкость» и «белизна», не рассматривали, поскольку динамическая вязкость

Таблица 4. Результаты испытаний модифицированной целлюлозы

Показатель	Марка целлюлозы			Норма		
	ХБ-2	ПБ-1	ЛС-0	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт
Массовая доля альфа-целлюлозы, % не менее (в скобках — исходное сырье)	98,7 (88,3)	98,7 (84,0)	98,1 – 99,6 (88,6)	99,0	98,0	97,5
Смачиваемость (для производства нитроцеллюлозы), г не менее (в скобках — исходное сырье)	120 (60)	93 (60)	132 – 135 (63)	150	140	130
Массовая доля воды, % не более	—	—	7,3 – 9,6	8,0	10,0	10,0
Массовая доля золы, % не более	—	—	0,09 – 0,1	0,1	0,2	0,3
Массовая доля смол и жиров, % не более	—	—	0,1 – 0,11	Не нормируется		
Массовая доля лигнина, % не более	—	—	0,1	Не нормируется		
Массовая доля остатка, нерастворимого в серной кислоте, % не более	—	—	0,06 – 0,3	0,1	0,3	0,5
Динамическая вязкость, сПа · с (СП)	2,6 (26)	—	4,6 (46) – 5,7 (57)	2,1 (21) – 3,0 (30); 4,6 (46) – 8,5 (85)		
Объемная концентрация окиси азота, мл/г	210	212,3	213,2	209 – 215 (марка 1П [9])		
	—	—	195,5	190 – 198 (марка 2П [9])		

определяется в первую очередь породой древесины, а белизна обусловлена схемой отбеливания технической целлюлозы, применяемой на том или ином предприятии [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпаков Ф. В. Отбеливание целлюлозы. В кн.: Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. Т. 1. — СПб.: Политехника, 2003. С. 471 – 589.
2. ГОСТ 28172–89. Целлюлоза сульфатная беленая из смеси лиственных пород древесины. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1989.
3. ГОСТ 9571–89. Целлюлоза сульфатная беленая из хвойной древесины. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1990.
4. ТУ 5411-016-43508418–2004. Целлюлоза сульфитная полубеленая из хвойной древесины. Технические условия. — Сызстрой: ОАО «Сызский ЦБК», 2004.
5. ГОСТ 3914–89. Целлюлоза сульфитная беленая из хвойной древесины. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1990.
6. ГОСТ 21101–83. Целлюлоза сульфатная предгидролизная кордная холодного облагораживания. Технические условия. — М.: Издательство стандартов, 2000.
7. ГОСТ 9575–79. Целлюлоза хлопковая. Технические условия. — М.: Издательство стандартов, 2002.
8. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 1978. — 368 с.
9. Дементьева Д. И., Кононов И. С., Мамашев Р. Г. и др. Введение в технологию энергонасыщенных материалов: учеб. пособие. — Барнаул: изд-во Алтайского государственного технического университета. 2009. — 254 с.
10. Целлюлозно-бумажная промышленность СССР. — М.: Минлесбумпром СССР, 1983. — 634 с.
11. Никольский С. Н., Ковалева К. И., Политенкова Г. Г. и др. О неприменимости показателя «смачиваемость» по ГОСТ 595–79 при оценке качества древесной целлюлозы для нитрования / Лесной вестник. 2017. Т. 21. № 6. С. 73 – 76.
12. Ковалева К. И., Горшков В. В., Герасимов Д. С. и др. Масштабирование процесса физико-химического модифицирования древесной целлюлозы / Международная науч.-практ. конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья»: сб. тр. — СПб., 2018. С. 324.

REFERENCES

1. Shpakov F. V. Pulp bleaching. In the book: Pulp and paper production technology. Reference materials. Vol. 1. — St. Petersburg: Politekhnik, 2003. P. 471 – 589. [in Russian].
2. State Standard GOST 28172–89. Sulphate bleached pulp of mixture of broadleaved wood species. Specifications. — Moscow: Izd. standartov, 1989 [in Russian].
3. State Standard GOST 9571–89. Sulphate bleached pulp of coniferous wood. Specifications. — Moscow: Izd. standartov, 1990 [in Russian].
4. TU 5411-016-43508418–2004. Technical requirements for semi-bleached sulphite pulp from coniferous species. — Syaz'stroy: OAO «Syazsky TsBK», 2004 [in Russian].
5. State Standard GOST 3914–89. Sulphite bleached pulp of coniferous wood. Specifications. — Moscow: Izd. standartov, 1990 [in Russian].
6. State Standard GOST 21101–83. Sulphate prehydrolyzed cold refind pulp for cord. Specifications. — Moscow: Izd. standartov, 2000 [in Russian].
7. State Standard GOST 595–79. Cotton Pulp. Technical Conditions. Official Edition. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
8. Nikitin V. M., Obolenskaya A. V., Shchegolev V. P. Chemistry of wood and pulp. — Moscow: Lesnaya promyshlennost, 1978. — 368 p. [in Russian].
9. Dement'yeva D. I., Kononov I. S., Mamashev R. G., et al. Introduction to the technology of energy-saturated materials: a tutorial. — Barnaul: Izd. Altay. gos. tekhn. univ., 2009. — 254 p. [in Russian].
10. Pulp and Paper Industry of the USSR (materials on the development of the industry). — Moscow: Minlesbumprom SSSR, 1983. — 634 p. [in Russian].
11. Nikolskiy S. N., Kovaleva K. I., Politenkova G. G., et al. About the independence of the indicator "absorption capacity" by GOST 595–79 at the evaluation of the quality of wood chemical pulp for nitration / Les. Vestnik. 2017. Vol. 21. N 6. P. 73 – 76 [in Russian].
12. Kovaleva K. I., Gorshkov V. V., Gerasimov D. S., et al. Scaling of physical chemical modification of wood pulp / International scientific-practical conference "Chemical Engineering for Processing of Mineral Raw Materials and Industrial Wastes": collection of works. — St. Petersburg, 2018. P. 324 [in Russian].