

На правах рукописи



Волкова Наталья Николаевна

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕЁ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Бийск – 2012 г.

Диссертация выполнена в Бийском технологическом институте (филиале) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова”

Научный руководитель	кандидат технических наук, доцент Куничан Владимир Александрович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Верещагин Александр Леонидович кандидат технических наук, доцент Питеркин Рудольф Николаевич
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет»

Защита состоится « 29 » мая 2012 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.08 в Бийском технологическом институте (филиале) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова” по адресу: 659305, Алтайский край, г. Бийск, ул. Трофимова, 27.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Бийского технологического института (филиала) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова”.

Автореферат разослан «25» апреля 2012 года.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета



Верещагин А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Хлопковая целлюлоза (ХЦ) по-прежнему является сырьем, используемым как в оборонной промышленности для изготовления нитроцеллюлозы, так и в гражданской промышленности для получения различных материалов и производных целлюлозы. В связи с расширением областей гражданского применения целлюлозы и номенклатуры продукции на её основе в последние годы возросла потребность расширения списка промышленных марок ХЦ, и улучшения экономических показателей её производства.

В этой связи для имеющихся в России производств ХЦ актуальной является задача совершенствования технологии выработки целлюлозы с учетом возможного снижения затрат, а также разработки технологических параметров получения марок целлюлозы, которые ранее практически не выпускались. Кроме того, представляет значительный интерес адаптация производства ХЦ для переработки иных видов растительного сырья. В частности в условиях Алтайского края представляет интерес технология производства целлюлозы для химической переработки на основе льна, как для гражданских, так и для оборонных целей.

Исходя из перечисленных выше факторов, настоящая работа посвящена разработке технологии получения широкого диапазона марок ХЦ заданных параметров качества и возможности адаптации действующей технологической нитки производства ХЦ для получения льняной целлюлозы.

Цели и задачи исследования.

Целью настоящей работы является разработка методов управления степенью полимеризации (СП) при получении хлопковой целлюлозы в промышленных условиях, а также применение промышленного производства ХЦ для выпуска льняной целлюлозы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить несколько задач:

- разработать математическое описание деструкции ХЦ в процессе ее получения на стадиях щелочной варки и гипохлоритной отбелки;
- экспериментально определить основные кинетические параметры деструкции ХЦ на фазах варки и отбелки. Исследовать влияние качества исходного сырья на эти процессы. Провести проверку адекватности математического описания деструкции ХЦ на фазах варки и отбелки;
- провести экспериментальные исследования возможности получения льняной целлюлозы по технологии ХЦ;
- разработать рекомендации по подбору режимов получения ХЦ с заданной СП в промышленных условиях и управлению этим параметром в технологическом процессе. Провести проверку в промышленных условиях разработанных рекомендаций по получению хлопковой и льняной целлюлозы заданных параметров.

Объект, предмет и методы исследования. В настоящей работе объектом исследования является технология изготовления хлопковой и льняной целлюлозы. Предметом исследования является деструкция хлопковой целлюлозы на разных стадиях её получения. Работа основывается на аналитических и экспе-

риментальных методах исследования. В работе использованы стандартные методы определения физико-химических показателей целлюлозы в процессе её получения.

Научная новизна работы:

- разработано математическое описание процесса деструкции хлопковой целлюлозы на стадиях варки и отбелки с учетом «легкодоступных» и «труднодоступных» связей;
- на основе экспериментальных исследований определены зависимости для расчета коэффициентов скорости деструкции связей различного типа и количества этих связей в целлюлозе; показана применимость полученного математического описания деструкции хлопковой целлюлозы на стадиях варки и отбелки;
- показана возможность адаптации производства хлопковой целлюлозы для льняного сырья.

Практическая ценность и реализация работы.

По результатам проведенных исследований разработаны технологические режимы варки и отбелки хлопковой целлюлозы с целью получения продукта с заданными параметрами.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы и основные ее результаты обсуждались на научно-технических конференциях: «Современные проблемы технической химии» (Казань, 2003, 2004, 2009); «Материалы и технологии XXI века» (Москва, 2000); «Управление качеством образования, продукции и окружающей среды» (Барнаул, 2006).

На защиту выносятся:

- математическое описание деструкции хлопковой целлюлозы в процессе варки и отбелки;
- результаты экспериментальных исследований деструкции хлопковой целлюлозы в процессе варки и отбелки и получения льняной целлюлозы;
- промышленные режимы изготовления хлопковой целлюлозы с заданной вязкостью;
- результаты промышленных наработок льняной целлюлозы на технологической линии производства хлопковой целлюлозы.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано девять работ, включая 2 статьи в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 173 наименований, приложения и содержит 109 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены актуальность, направленность и цели исследования.

В первой главе рассмотрены особенности структуры макромолекулы целлюлозы, физико-химические свойства и области применения целлюлозы. Проведен сравнительный анализ способов химической очистки линта на стадии-

ях варки и отбелки. Рассмотрены виды деструкции целлюлозы в процессе варки и отбелки, а также факторы, влияющие на скорость гидролитической и окислительной деструкции. Показано, что наиболее заметно деструкция целлюлозы происходит на стадиях варки и отбелки. Формулируются основные цели исследования.

Во второй главе рассмотрены особенности деструкции целлюлозы в процессе варки и отбелки. Предложено рассматривать реакцию деструкции целлюлозы в процессе варки как процесс разрушения «легкодоступных» и «труднодоступных» связей. Разработано математическое описание процесса деструкции целлюлозы в процессе варки. Предложено рассматривать реакцию деструкции целлюлозы в процессе отбелки как процесс разрушения разнопрочных связей. Разработано математическое описание деструкции целлюлозы в процессе отбелки.

Исходя из рассмотренных в литературном обзоре особенностей производства хлопковой целлюлозы и в результате проведенных лабораторных и промышленных экспериментов, для математического описания деструкции целлюлозы в процессе варки можно сделать следующие допущения:

- исходная целлюлоза по молекулярной массе монодисперсна;
- процесс деструкции целлюлозы рассматривается как совокупность процессов разрушения «легкодоступных» и «труднодоступных» связей;
- скорости деструкции обоих типов связей как «легкодоступных», так и «труднодоступных» описываются уравнениями реакций нулевого порядка;
- основными параметрами, определяющими скорость деструкции целлюлозы на стадии варки, являются температура, продолжительность варки и концентрация NaOH в варочном растворе;
- количество «легкодоступных» связей может зависеть от температуры.

С учетом сделанных допущений математическое описание деструкции целлюлозы в процессе щелочной варки, представляет собой систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} z_{ce} = n_{ce} \cdot (1 - \exp(-K_{ce} \cdot \tau)), \quad (1) \\ z_{ne} = K_{ne} \cdot \tau, \quad (2) \\ P_e = \frac{1}{z_{ne} + z_{ce}}, \quad (3) \\ K_{ce} = A_{ce} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ce}}{R \cdot T}\right), \quad (4) \\ K_{ne} = A_{ne} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ne}}{R \cdot T}\right), \quad (5) \\ n_{ce} = f(T), \quad (6) \end{array} \right.$$

где z_{ce} – удельное число разрывов «легкодоступных» связей, приходящихся на одно ангидрогликозидное звено на стадии варки; n_{ce} – удельное число «легкодоступных» связей (число связей, приходящихся на одно звено); K_{ce} – коэффициент скорости деструкции «легкодоступных» связей на стадии варки, м³/кг·с; τ – про-

должительность процесса, с; z_{ne} – удельное число разрывов «труднодоступных» связей, приходящихся на одно ангидрогликозидное звено на стадии варки; K_{ne} – коэффициент скорости деструкции «труднодоступных» связей на стадии варки, $\text{м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$; P_e – степень полимеризации полимера на стадии варки, ед.; A_{ce} – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для «легкодоступных» связей, зависящий от концентрации щелочи, $\text{м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$; E_{ce} – энергия активации процесса деструкции «легкодоступных» связей целлюлозы в варочном растворе, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); T – температура реакционной массы, К; A_{ne} – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для «труднодоступных» связей, зависящий от концентрации щелочи, $\text{м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$; E_{ne} – энергия активации процесса деструкции «труднодоступных» связей целлюлозы в варочном растворе, Дж/моль.

Исходя из рассмотренных в литературном обзоре особенностей производства хлопковой целлюлозы и в результате проведенных лабораторных и промышленных экспериментов, для математического описания деструкции целлюлозы в процессе отбелки можно сделать следующие допущения:

- получаемая целлюлоза в результате деструкции на стадии варки по молекулярной массе монодисперсна;
- деструкция определяется «труднодоступными» и «легкодоступными» связями;
- количество разрушаемых связей обоих типов ограничено и определяется степенью полимеризации, полученной на стадии варки;
- кинетика деструкции целлюлозы на стадии отбелки описывается уравнениями реакций псевдопервого порядка;
- основными параметрами, определяющими скорость деструкции целлюлозы на стадии отбелки, являются концентрации активного хлора, щелочи и температура.

С учетом сделанных допущений математическое описание деструкции целлюлозы в процессе гипохлоритной отбелки, представляет собой систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} z_{co} = \left(\frac{1}{P_e \cdot \epsilon_{co}} - \frac{1}{P_e} \right) \cdot (1 - \exp(-K_{co} \cdot C_x \cdot \tau)), \quad (7) \\ z_{no} = \frac{1}{P_e} + \left(\frac{1}{P_e \cdot \epsilon_{no}} - \frac{1}{P_e} \right) \cdot (1 - \exp(-K_{no} \cdot C_x \cdot \tau)), \quad (8) \\ P_o = \frac{1}{z_{no} + z_{co}}, \quad (9) \\ K_{co} = A_{co} \cdot \exp\left(-\frac{E_{co}}{R \cdot T}\right), \quad (10) \\ K_{no} = A_{no} \cdot \exp\left(-\frac{E_{no}}{R \cdot T}\right), \quad (11) \end{array} \right.$$

где z_{co} – удельное число разрывов «легкодоступных» связей, приходящихся на одно ангидрогликозидное звено на стадии отбелки; P_o – степень полимеризации целлюлозы на стадии варки, ед.; ϵ_{co} и ϵ_{no} – коэффициенты учитывающие соотношение разрушаемых связей различной доступности; K_{co} – коэффициент скорости деструкции «легкодоступных» связей на стадии отбелки, $\text{м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$; C_x – концентрация гипохлорита, $\text{кг}/\text{м}^3$; τ – продолжительность процесса, с; z_{no} – удельное число разрывов «труднодоступных» связей, приходящихся на одно ангидрогликозидное звено на стадии отбелки; K_{no} – коэффициент скорости деструкции «труднодоступных» связей на стадии отбелки, $\text{м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$; P_o – степень полимеризации полимера на стадии отбелки, ед.; A_{co} – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для «легкодоступных» связей, зависящий от рН, $\text{м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$; E_{co} – энергия активации процесса деструкции «легкодоступных» связей целлюлозы в белильном растворе, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); T – температура реакционной массы, К; A_{no} – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для «труднодоступных» связей, зависящий от рН, $\text{м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$; E_{no} – энергия активации процесса деструкции «труднодоступных» связей целлюлозы в белильном растворе, Дж/моль.

Используя оба математического описания, можно рассчитать конечную степень полимеризации целлюлозы, прошедшей варку и отбелку. Однако для использования этих математических описаний необходимы данные по величинам параметров в них входящих, таких как энергии активации реакции деструкции «легкодоступных» и «труднодоступных» связей целлюлозы в варочном растворе и энергии активации реакции деструкции в процессе гипохлоритной отбелки, предэкспоненциальные множители уравнений Аррениуса.

В третьей главе приведено описание экспериментальных установок и приведены методики исследований кинетики деструкции целлюлозы. Представлены результаты экспериментальных исследований по определению коэффициентов скорости деструкции целлюлозы в процессе ее получения. Получены зависимости степени полимеризации целлюлозы от режимов варки и отбелки.

Для выполнения экспериментальных исследований процессов деструкции целлюлозы на стадиях варки и отбелки, для подтверждения математических описаний деструкции хлопковой целлюлозы на стадиях варки и отбелки, и определения соответствующих коэффициентов были разработаны лабораторные установки и методики исследования.

Основной объем исследований по варке и отбелке был проведен для хлопковой целлюлозы, в диапазоне режимов и составов растворов, соответствующих условиям действующего промышленного производства. Также были проведены исследования возможности получения льняной целлюлозы на основе промышленной технологии хлопковой целлюлозы.

Обработка экспериментальных данных в процессе варки была проведена на основе разработанного математического описания (в системе уравнений (1) – (6)). В процессе обработки были получены значения энергий активаций и составили для «легкодоступных» и «труднодоступных» связей соответственно:

$$E_{ce}=4,47 \times 10^4 \text{ Дж/моль}, E_{ne}=9,31 \times 10^4 \text{ Дж/моль}.$$

На основании экспериментальных данных по влиянию концентрации щелочи в диапазоне от 5 до 20 кг/м³ на скорость деструкции целлюлозы в процессе варки для определения предэкспоненциальных множителей уравнения Аррениуса получены расчетные формулы:

$$\dot{A}_{\tilde{n}d} = 1,29 \cdot 10^6 (0,82 + \tilde{N}_e m_{ca}),$$

$$\dot{A}_{\tilde{v}d} = 2,05 \cdot 10^7 (0,72 + \tilde{N}_e m_{va}),$$

где C_k – концентрация щелочи, кг/м³; $m_{ce}=0,014$; $m_{ne}=0,019$.

Обработка полученных кинетических зависимостей с помощью предложенных уравнений подтвердила, что для адекватного описания процесса необходимо ввести зависимость числа «легкодоступных» связей от температуры. Проведенные исследования показали, что с ростом температуры число этих связей увеличивается. Вероятно, отмеченный факт связан с увеличением доступности макромолекул целлюлозы в соответствующих участках при увеличении температуры.

Полученная на основе обработки экспериментальных данных зависимость числа «легкодоступных» связей от температуры может быть описана уравнением:

$$n_{ce} = \left[k \cdot \left(\frac{t + 273}{273} \right) + c \right],$$

где $k = 1,53 \times 10^{-3}$; $c = -2,06 \times 10^{-3}$.

Результаты экспериментальных исследований по кинетике деструкции хлопковой целлюлозы представлены на рисунке 2.

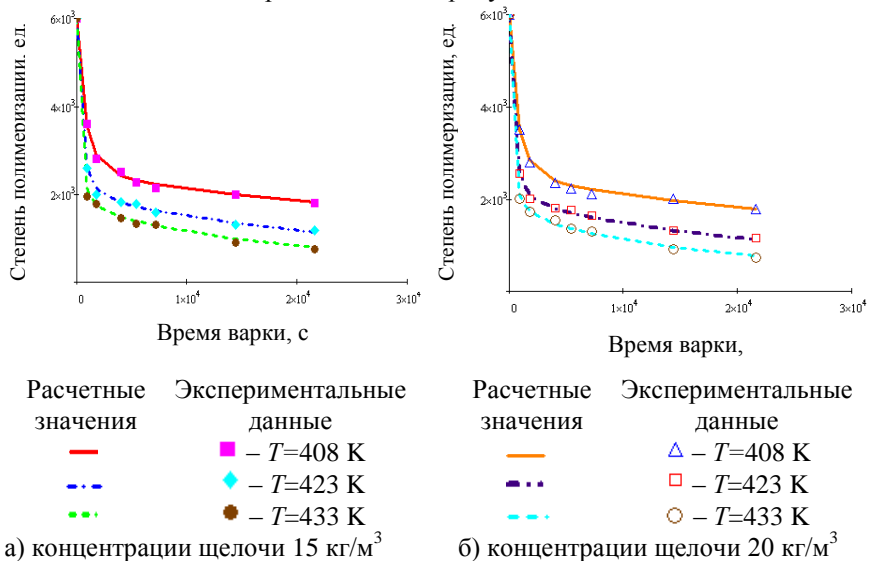


Рисунок 2 – Кинетика деструкции целлюлозы в процессе варки при различных температурах

Разработанное математическое описание позволяет рассчитать изменение степени полимеризации хлопковой целлюлозы в процессе щелочной варки и прогнозировать ожидаемый конечный результат с достаточной для технологических целей точностью.

В рамках расширения сырьевой базы для производства целлюлозы, были проведены исследования по разработке технологии химической обработки льняного волокна применительно к возможностям завода волокнистых материалов ОАО «Полиэкс». Варка льняного сырья в лабораторных условиях проводилась по той же методике, что и хлопкового линта. В качестве исходного сырья использовалось льняное волокно производства ОАО «Бийский льнокомбинат» со следующими характеристиками: длина волокна – 40–60 мм, влажность – 5–6 %, засоренность – 10–13 %. Температура варок варьировалась от 373 К до 423 К, продолжительность варок – от 1 до 6 часов (в одну или две ступени), концентрация щелочного варочного раствора – от 5 до 20 кг/м³, гидромодуль – 10.

В процессе проведения исследований определялись такие показатели как выход целлюлозы, во многом определяющий экономичность производства, а также основные характеристики продукта. В таблице 1 приведены результаты выходов бученной льняной целлюлозы, в таблице 2 – характеристика льняной целлюлозы после варки.

Таблица 1 – Результаты выходов бученной льняной целлюлозы

Время варки, ч	Температура варки, К	Выход после варки, %
1,0	373	80,6
3,0	373	78,0
6,0	373	76,2
1,0	408	77,5
2,5	408	76,6
4,0	408	74,1
4,0	418	70,0
6,0	418	65,0

Как видно из таблицы, выходы на стадии варки бученной льняной целлюлозы сравнимы с выходами высокозасоренных образцов хлопковой целлюлозы после фазы варки, которые как показали исследования, составляют 73,45 %.

Таблица 2 – Результаты анализа льняной целлюлозы после варки

Наименование показателей	Результаты анализа льняной целлюлозы после варки
Степень полимеризации, ед.	1600...1750
Смачиваемость, г	90...95
Массовая доля альфа-целлюлозы, %	96...97,5

Как показывают эксперименты, целлюлоза такого качества после соответствующей отбелки может быть использована, например, при производстве карбоксиметилцеллюлозы для технических целей. Проведенные исследования по варке показывают, что бученная льняная целлюлоза по степени очистки и сво-

им характеристикам для подобранных режимов соответствует хлопковой целлюлозе. Однако выход ее по сравнению с ХЦ одинаковой степени засоренности меньше на 15 – 20 %, это указывает на то, что количество примесей удаляемых в процессе варки льняной целлюлозы в два раза выше, чем для хлопковой целлюлозы.

В ходе исследований кинетики деструкции хлопковой целлюлозы были получены данные об изменении степени полимеризации целлюлозы в процессе отбеливания при различных условиях, таких как температура и концентрация гипохлорита.

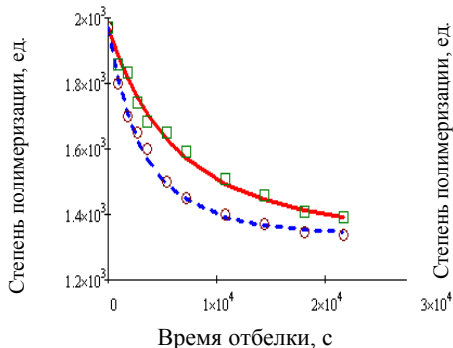
В процессе обработки были получены значения энергии активации, предэкспоненциальные множители в уравнениях (10), (11) для расчета константы степеней деструкции, которые имеют следующие значения:

$$E_{co}=1,18 \times 10^4 \text{ Дж/моль}, \quad E_{no}=8,88 \times 10^4 \text{ Дж/моль},$$

$$A_{co}=0,03 \text{ м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}, \quad A_{no}=6,74 \times 10^7 \text{ м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}.$$

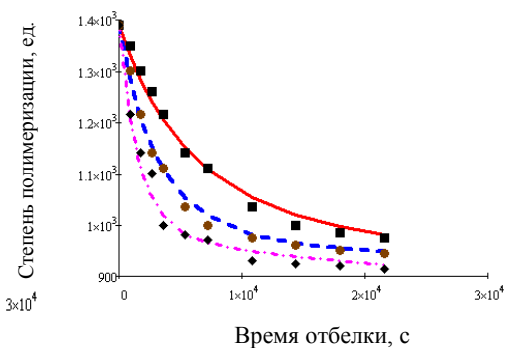
Получены значения коэффициентов $\epsilon_{co}=0,33$ и $\epsilon_{no}=0,71$ в уравнениях (7), (8) соответственно, учитывающие соотношение разрушаемых на стадии отбеливания связей различной доступности формируемых на стадии варки.

На рисунках 3, 4 приведены сравнительные результаты расчетных и экспериментальных зависимостей для некоторых режимов проведения процесса отбеливания.



Расчетные значения	Экспериментальные данные
— (solid red line)	□ — $C=0,5 \text{ кг/м}^3$
--- (dashed blue line)	○ — $C=1,0 \text{ кг/м}^3$

Рисунок 3 – Кинетика деструкции целлюлозы в процессе отбеливания с начальной степенью полимеризации 1970 единиц при температуре 293 К



Расчетные значения	Экспериментальные данные
— (solid red line)	◆ — $C=0,5 \text{ кг/м}^3$
--- (dashed blue line)	● — $C=1,0 \text{ кг/м}^3$
- · - · (dash-dot magenta line)	◆ — $C=2,0 \text{ кг/м}^3$

Рисунок 4 – Кинетика деструкции целлюлозы в процессе отбеливания с начальной степенью полимеризации 1390 единиц при температуре 293 К

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что математическое описание хорошо описывает эксперименты по деструкции хлопковой целлюлозы в процессе отбеливания и возможность прогнозировать ожидае-

мый конечный результат с достаточной точностью, а также подтверждает сделанные теоретические допущения.

Предварительные эксперименты показали, что при отбелке льняной целлюлозы режимы должны быть более жесткими, чем при отбелке хлопковой целлюлозы и это приводит к значительной деструкции. В связи с этим при отбелке льняной целлюлозы использовался ингибитор окислительной деструкции – жидкое стекло.

Для отбелки использовалась бученная льняная целлюлоза, имеющая исходную степень полимеризации 1600 – 1750 ед. Отбелка проводилась в две стадии в течение трех часов при температуре от 288 К до 293 К, гидромодуль – 20, концентрация гипохлорита – 2 кг/м³, концентрация силиката натрия (жидкое стекло) – 1 кг/м³. Все остальные операции, включая кислотки и промывки, не отличаются принципиально от аналогичных для хлопковой целлюлозы.

Льняная целлюлоза была проанализирована по физико-химическим показателям для хлопковой целлюлозы с целью определения возможности переработки ее в вату.

Представленные в таблице 3 данные анализа льняной целлюлозы показывают соответствие нормам для хлопковой целлюлозы марки 35.

Таблица 3 – Характеристика беленой льняной целлюлозы

Наименование показателей	Результаты анализа льняной целлюлозы	Норма для ХЦ 2-го сорта по ГОСТ 595-79
Массовая доля альфа-целлюлозы, %	98,0	не менее 97,5
Смачиваемость, г	133	не менее 130
Массовая доля воды, %	7,0	не более 10,0
Массовая доля золы, %	0,24	не более 0,30
Массовая доля остатка, нерастворенного в серной кислоте, %	0,31	не более 0,50
Динамическая вязкость, мПа·с	40	31-45

Проведенные экспериментальные исследования могут быть использованы для выбора промышленных режимов получения льняной целлюлозы.

В четвертой главе представлены методики для выбора температурных и временных режимов варки, обеспечивающих получение бученной массы с заданной вязкостью. Описана система управления процессом варки в случае переменных параметров. Приведены расчеты и графики для выбора режимов отбелки, которые обеспечивают получение целлюлозы заданных марок. Представлены результаты освоения в промышленных условиях технологии получения льняной целлюлозы для химической переработки и льняной ваты.

Варка, как показывает промышленный опыт, для получения наиболее качественно химически очищенной целлюлозы целесообразно проводить варку при максимально возможной температуре. Однако, особенно для высоковязких марок целлюлозы на максимальную температуру есть ограничения, связанные с

малой длительностью процесса при больших температурах, ввиду быстрого снижения СП. Малая длительность процесса не позволяет осуществить равномерный прогрев массы в варочном котле. Это объясняется особенностями работы системы варочного котла.

Конкретное минимальное время варки выбирается исходя из необходимой вязкости бученной целлюлозы и предельных параметров греющего пара, которые могут быть реализованы в промышленных условиях.

С учетом конструктивных ограничений промышленного технологического оборудования на основе разработанного математического описания были проведены расчеты времени варки для получения заданных марок целлюлозы при постоянной температуре, результаты которых сведены в таблицу 4. Выделенные ячейки таблицы 4 показывают оптимальное время варки для получения бученной массы с заданной вязкостью.

Таблица 4 – Длительность варки целлюлозы для получения бученной массы заданной вязкости, ч

Ожидаемая марка целлюлозы	Температура варки, К						
	433	428	423	418	413	408	403
	Время варки, ч						
800	0,18	0,24	0,36	1,00	2,00	3,42	6,54
700	0,20	0,26	0,43	1,09	2,12	4,18	7,36
600	0,22	0,30	0,53	1,20	2,36	4,48	8,30
500	0,24	0,35	1,00	1,42	3,12	5,36	9,30
400	0,30	0,41	1,12	2,12	3,54	6,36	10,54
300	0,72	1,00	2,12	2,54	4,48	8,00	12,24
200	1,24	1,50	2,36	4,12	6,12	10,12	16,0
100	2,00	3,00	4,00	6,48	10,30	15,30	23,24
50	3,30	5,05	6,18	9,48	15,30	23,48	33,12
40	4,12	6,12	7,00	12,30	18,30	26,48	39,12
30 – 10	5,30	7,36	8,12	15,42	22,30	33,00	46,18
Концентрация NaOH – 15 кг/м ³							

Для достижения минимального с точки зрения экономики и охраны окружающей среды расхода гипохлорита целесообразно проводить отбелку максимально глубоко проваренного целлюлозного сырья, однако для низковязких марок существуют технологические ограничения для получения бученной массы с вязкостью менее 25 мПа·с. Исходя из практического опыта и имеющихся в литературе данных различных исследователей для получения необходимой марки готового продукта, бученная масса должна иметь определенную вязкость.

При проведении процесса отбелки в промышленных условия существуют ограничения по минимальной длительности процесса отбелки, связанные со сложностью достижения однородного поля концентраций и температур в отбельном чане.

На основе аналитических и экспериментальных исследований были про-

ведены расчеты и получены графики для выбора режимов отбели, обеспечивающих получение целлюлозы заданных марок. Графики построены исходя из минимального времени отбели, обеспечивающего получение однородного продукта, 1 час и максимального времени отбели – 6 часов, с точки зрения производительности и потерь гипохлорита на испарение из отбельных чанов. Примеры графиков приведены на рисунках 5 и 6. Предложенные графики могут быть использованы для выбора промышленных режимов отбели целлюлозы.

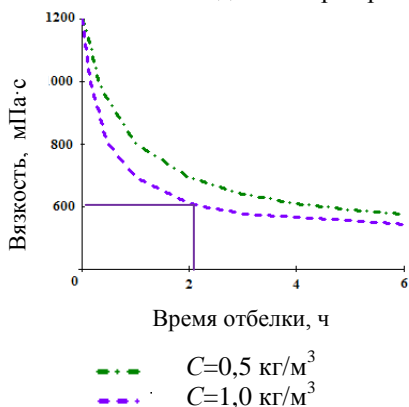


Рисунок 5 – Снижение вязкости целлюлозы на стадии отбели при получении марок 650–250 при температуре 293 К

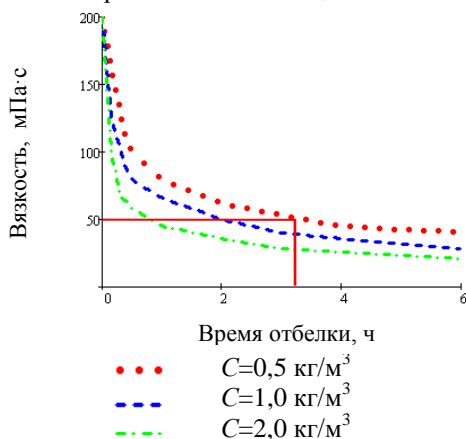


Рисунок 6 – Снижение вязкости целлюлозы на стадии отбели при получении марок 70–25 при температуре 313 К

В промышленных условиях ОАО «Полиэкс» проводились наработки партий хлопковой целлюлозы различных марок в соответствии со сделанными рекомендациями. Данные результатов по отработке режимов сведены в таблицу 5.

Таблица 5 – Результаты промышленных наработок целлюлозы заданных марок

Номер партии	Ожидаемая марка целлюлозы	Вязкость продукта, мПа·с	
		фактическая	допуск по ГОСТ 595-79
030	650	718	431 – 850
112	350	395	301 – 430
059	250	234	176 – 300
086	150	148	116 – 176
075	100	91	86 – 115
048	70	83	46 – 85
115	35	40,4	31 – 45
075	25	21,36	21 – 30
066	10	11,42	10 – 20

Как следует из таблицы 5, все изготовленные партии хлопковой целлюло-

зы удовлетворяют требованиям стандарта по вязкости на соответствующие марки продукта. На основе изготовленных партий ХЦ проведены исследования по получению эфиров целлюлозы, в частности карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). В промышленных условиях на непрерывной технологической нитке ОАО «Полиэкс» изготовлены партии КМЦ различных марок.

На основе разработанного математического описания для фазы варки может быть реализована система управления процессом варки в случае переменных параметров. Схематически варочный котел, как объект управления, представлен на рисунке 7. Основными технологическими параметрами, контролируемыми в ходе проведения процесса варки, являются температура в варочном котле и давление.

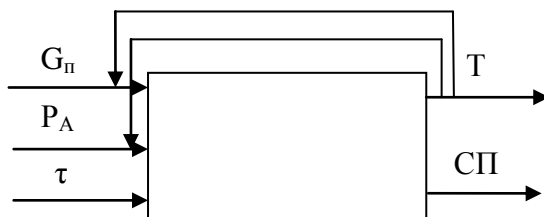


Рисунок 7 – Схема управления варочного котла

С использованием разработанного математического описания система управления позволяет проводить непрерывный расчет текущей вязкости бученной массы с учетом колебаний температур и определять момент разгрузки аппарата.

Для наработки в промышленных условиях ОАО «Полиэкс» партий льняной целлюлозы использовался в качестве исходного сырья суровый льняной котонин производства ОАО «Бийский льнокомбинат» со следующими характеристиками: длина волокна 40 – 60 мм, влажность 5 – 6 %, засоренность 10 – 13 %. В результате проведенных работ были освоены в промышленных условиях технологии получения льняной целлюлозы для химической переработки, льняной ваты, химической котонизации льняного волокна для текстильной промышленности применительно к технологическим возможностям завода волокнистых материалов ОАО «Полиэкс». В таблице 6 представлены характеристики беленой льняной целлюлозы для производства ваты.

Таблица 6 – Характеристики беленой целлюлозы для производства ваты

Наименование показателей	Норма для ваты по ГОСТ 5556-81			Результаты анализа льняной целлюлозы после отбелок		
	глазная	хирургическая	гигиеническая	однократная	двукратная	трехкратная
Капиллярность, мм, не менее	77	70	67	69	80	80

Продолжение таблицы 6

Поглотительная способность, г, не менее	21	20	19	15	23	25
Зольность, %, не более	0,20	0,30	0,40	0,43	0,27	0,24
Степень белизны, %, не менее	76	72	66	70	82	84
Реакция водной вытяжки	нейтральная			нейтральная		

Приведенные в таблице результаты промышленной отработки позволяют сделать вывод о возможности получения льняной целлюлозы приемлемого качества на технологической линии производства хлопковой целлюлозы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Усовершенствована промышленная технология получения хлопковой целлюлозы заданной степени полимеризации в диапазоне марок от 10 до 650 и подтверждена возможность выпуска льняной целлюлозы на действующей технологической линии производства хлопковой целлюлозы.

2. Получено математическое описание деструкции хлопковой целлюлозы в процессе варки и отбелки на основе подхода, впервые учитывающего наличие в макромолекуле целлюлозы связей различной доступности, количество которых зависит от режимов обработки.

3. На основе экспериментальных исследований определены параметры для расчета коэффициентов скорости деструкции на стадиях варки и отбелки для различного типа связей, определено их количество с учетом технологических параметров и подтверждена адекватность разработанного математического описания.

4. Экспериментально доказана возможность изготовления льняной целлюлозы по технологии, применяемой для получения хлопковой целлюлозы.

5. На основе разработанных режимов освоено промышленное производство получения хлопковой целлюлозы заданной вязкости в диапазоне марок от 10 до 650 при минимизации расходов белильного раствора; изготовлены по предложенным режимам в промышленных условиях партии льняной целлюлозы, пригодной для использования в химической промышленности и медицине; получены два акта о промышленном внедрении.

ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Куничан, В.А. Разработка непрерывной технологической схемы производства КМЦ на основе хлопковой целлюлозы / В.А. Куничан, С.В. Харитонов, М.С. Дунин, В.А. Ягушкин, Н.Н. Волкова, М.В. Обрезкова, Н.М. Шагаева, // *Материалы и технологии XXI века: тезисы докладов I Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых.* – М.: ЦЭИ «Химмаш», 2000. – С. 271-272.

2. Куничан, В.А. Получение марок целлюлозы с высокой степенью полимеризации / В.А. Куничан, Н.Н. Волкова, М.В. Обрезкова, Д.В. Чашилов // Современные проблемы технической химии: материалы докладов Всероссийской научно-технической конференции. – Казань: КГТУ, 2003. – С. 226-227.
3. Куничан, В.А. Получение марок целлюлозы с низкой степенью полимеризации / В.А. Куничан, Н.Н. Волкова, М.В. Обрезкова, Д.В. Чашилов // Современные проблемы технической химии: материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2004. – С. 204-205.
4. Легаев, А.И. Температура как основной технологический параметр, влияющий на показатели качества натрий-карбоксиметилцеллюлозы / А.И. Легаев, М.В. Обрезкова, Н.Н. Волкова, В.А. Куничан, Д.В. Чашилов // Управление качеством образования, продукции и окружающей среды: материалы всероссийской научно-практической конференции. – Барнаул: АлтГТУ, 2006. – С. 214-215.
5. Волкова, Н.Н. Получение льняной целлюлозы на технологической линии производства хлопковой целлюлозы / Н.Н. Волкова, М.В. Обрезкова, В.А. Куничан // Ползуновский вестник. – 2007. – № 3. – С. 25-27.
6. Волкова, Н.Н. Моделирование деструкции хлопковой целлюлозы в процессе щелочной варки / Н.Н. Волкова, М.В. Обрезкова, А.И. Легаев, Г.И. Севодина, В.А. Куничан // Современные проблемы технической химии: матер. докл. Всерос. науч.-техн. и метод. конф. – Казань: КГТУ, 2009. – С. 140-143.
7. Обрезкова, М.В. Деструкция карбоксиметилцеллюлозы в процессе синтеза твёрдофазным способом / М.В. Обрезкова, Н.Н. Волкова, А.И. Легаев, Г.И. Севодина, В.А. Куничан // Деп. в ВИНТИ 25.03.2009 №157 – В2009. – 2009. – 7 с.
8. Обрезкова, М.В. Моделирование процесса деструкции КМЦ при твёрдофазном способе карбоксиметилирования целлюлозы / М.В. Обрезкова, Н.Н. Волкова, А.И. Легаев, Г.И. Севодина, В.А. Куничан // Современные проблемы технической химии: матер. докл. Всерос. науч.-техн. и метод. конф. – Казань: КГТУ, 2009. – С. 143-145.
9. Волкова, Н.Н. Деструкция хлопковой целлюлозы в процессе гипохлоритной отбелки / Н.Н. Волкова, А.И. Легаев, В.А. Куничан, Д.В. Чашилов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 1. – С. 150-153.