

логия органических веществ : материалы 86-ой науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. [Электронный ресурс] БГТУ / отв. за издание И. В. Войтов; Минск: БГТУ, 2022. – С. 56–61.

6. Вершук В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 190 с.

УДК 676.2.017.63:665.947.2

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.;
Н.В.Черная, д-р техн. наук, проф.;
Н.А. Герман, канд. техн. наук, ст. преп.;
О.А. Мисюров, соискатель;
С.А. Дашкевич, студ. (БГТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ. ПРИМЕНЕНИЕ ИХ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БУМАГИ И КАРТОНА В КИСЛОЙ, НЕЙТРАЛЬНОЙ И СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ

Исследования проводили в рамках ГБ 21-118 (НИР 2/2) «Физико-химические закономерности получения новых нейтральных и высокосмоляных видов модифицированной канифоли с улучшенными гидрофобизирующими свойствами и разработка практических рекомендаций их применения на целлюлозно-бумажных предприятиях по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям» по заданию 4.1 «Создание и анализ новых продуктов на основе производных смоляных кислот с упрочняющими, гидрофобизирующими и влагопрочными свойствами для целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности» (ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Лесохимия-2», 2021–2025 гг.)

Существующая технология гидрофобизации бумаги и картона основана на последовательном введении в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) конкретного вида канифольной эмульсии (нейтральной или высокосмоляной) и раствора электролита.

Широко применяемые импортные канифольные эмульсии (нейтральные – ТМ, ЖМ, Мерсайз, Рехлііта и др.; высокосмоляные – Sacocell-309, Marlos и др.) отличаются структурой частиц дисперсной фазы, поскольку для модифицирования смоляных кислот применяют различные соединения, к числу которых наиболее часто используемых относятся малеиновый ангидрид, моноэтилцеллозольвмалеинат и

триэтаноламин. Средний диаметр частиц дисперсной фазы, присутствующих в канифольных эмульсиях, находится в диапазоне 190–230 нм.

В качестве электролитов традиционно используют различные алюмосодержащие соединения (сульфат алюминия, алюминат натрия, технический глинозем, полиоксихлориды алюминия, квасцы (алюмокалиевые, хромокалиевые, алюмоаммонийные) и др.). Они отличаются качественным и количественным распределением форм гидроксо соединений алюминия $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$.

Одним из основных недостатков широко применяемых импортных канифольных эмульсий (Flousize-200, Fennoize KD 225 YP, AKD KV 150 HP, TM, ЖМ, Sacocell-309 и др.) является протекание в бумажных массах процесса проклейки в режиме гомокоагуляции. Исходные частицы дисперсной фазы (имеют размер 190–230 нм) агрегируются в коагуляты (размер находится в диапазоне 3500–7000 нм), что приводит к адсорбции последних на волокнах в виде неоднородного слоя с повышенной толщиной. Это препятствует равномерному распределению проклеивающих комплексов монослоем и не обеспечивает прочную фиксацию их на поверхности отрицательно заряженных волокон. Кроме того, последующая обязательная термообработка бумаги и картона при температуре 110–130 °С, осуществляемая в конце второй группы сушильных цилиндров бумагоделательной (картоноделательной) машины, способствует протеканию процессов плавления и спекания проклеивающих комплексов, что обеспечивает образование на поверхности волокон гидрофобной пленки. Последняя является неравномерной и неоднородной. Ее толщина на определенных участках является «тонкой», а в других – «увеличенной». При этом отдельные участки поверхности волокон остаются без гидрофобной пленки. Все это снижает эффективность процесса канифольной проклейки бумажных масс в кислой, нейтральной и слабощелочной средах. Следствием этого является необходимость увеличения расходов применяемых канифольных эмульсий (нейтральных и высокосмоляных) и, следовательно, электролитов для компенсации недостатков процесса гидрофобизации в режиме гомокоагуляции, протекающего по существующим технологиям при получении широкого ассортимента клееных видов бумажной и картонной продукции.

В настоящее время остается нерешенной проблема смещения процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Эта проблема является актуальной с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – разработка способа смещения процесса проклейки бумажных масс из традиционного режима гомокоагуляции

в более эффективный режим гетероадагуляции на основе создания новых видов нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий и применения их для гидрофобизации бумаги и картона в кислой, нейтральной и слабощелочной средах.

Традиционно получаемые бумажные массы отличаются содержанием и соотношением применяемых химических веществ (канифольная эмульсия : электролит) и, следовательно, видом присутствующих проклеивающих комплексов. Последние формируются в результате коллоидно-химических взаимодействий, протекающих между отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы канифольных эмульсий и присутствующими в дисперсных системах положительно заряженными формами гидроксосоединений алюминия. Протекающий процесс электролитной коагуляции приводит к тому, что образовавшиеся проклеивающие комплексы отличаются дисперсностью (размер коагулятов находится в диапазоне от 3500 до 7000 нм) и электрокинетическим потенциалом (находится в диапазоне от -20 до $+20$ мВ, то есть в области критических значений). Такие крупнодисперсные, неоднородные и разнопотенциальные проклеивающие комплексы не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). Следствием этого является протекание процесса проклейки в режиме гомокоагуляции, что снижает эффективность применения канифольных эмульсий и электролитов. Поэтому для повышения степени «покрытия» поверхности волокон проклеивающими комплексами и достижения необходимой гидрофобности бумаги и картона приходится увеличивать содержание в бумажных массах применяемых химических веществ на 40–60% и более. Это относится как к канифольной эмульсии, так и к электролиту.

Отсутствие в научной и технической литературе информации о перспективных способах повышения эффективности процесса канифольной проклейки в кислой (применяют нейтральные эмульсии), нейтральной и слабощелочной (используют высокосмоляные эмульсии) средах не позволяет одновременно решить комплекс трех важных проблем: 1) минимизировать затраты на процесс канифольной проклейки бумажных масс; 2) повысить гидрофобность бумаги и картона; 2) уменьшить себестоимость готовой продукции.

Установлено, что соотношение канифольная эмульсия : электролит увеличивается, как правило, в 1,3–1,5 раза при замене целлюлозных суспензий на макулатурные. При этом вид канифольных эмульсий и количество электролита, введенных в волокнистые суспензии, существенно влияют, во-первых, на эффективность процесса гидрофобизации бумаги и картона и, во-вторых, на рН проклеенных бумажных масс. Поэтому при использовании нейтральных эмульсий бу-

мажные массы имеют кислую среду (рН 4,8–5,2), а при применении высокосмоляных – нейтральную (рН 6,5–7,2) или слабощелочную (рН 7,2–7,5) среды.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что технология получения новых видов нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий основана на последовательном осуществлении сначала предварительной стадии (осуществляется получение нового модифицирующего вещества) и четырех основных стадий: 1) модифицирование смоляных кислот канифоли с использованием нового модифицирующего вещества; 2) нейтрализация (полная или частичная) свободных смоляных кислот; 3) стабилизация частиц дисперсной фазы, присутствующих в синтезированном пастообразном продукте; 4) приготовление 2–5 %-ных канифольных эмульсий (нейтральных и высокосмоляных) на основе синтезированного пастообразного продукта для последующего дозирования их в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные).

На предварительной стадии необходимо обеспечить получение принципиально нового модифицирующего вещества, способного в дальнейшем химически взаимодействовать со смоляными кислотами канифоли. Структура и свойства такого вещества зависят от условий реакции этерификации, протекающей между малеиновым ангидридом и высшим жирным спиртом. Установлена высокая эффективность высших жирных спиртов двух видов фракций: С10–С18 и С12–С14. Полученные моноэфиры проявляют высокие модифицирующие свойства при последующем их химическом взаимодействии со смоляными кислотами канифоли, что способствуют увеличению в модифицированной канифоли числа карбоксильных групп –СООН от одной до двух-трех. Следствием этого является улучшение гидрофобизирующих свойств конечного продукта (нового вида модифицированной канифоли). Реакция этерификации протекает при необходимом мольном соотношении используемых компонентов «высший жирный спирт : малеиновый ангидрид», которое составляет 1,0 : 0,9. Температура (тп, °С) протекающей реакции и ее продолжительность (тп, мин) зависят от вида используемой фракции высшего жирного спирта. При применении С10–С18 обязательными условиями являются тп = 115 °С и тп = 100 мин, а при использовании фракции С12–С14 – тп = 125° С и тп = 120 мин.

На первой стадии необходимо осуществить химическое взаимодействие нового модифицирующего вещества (моноэфира малеинового малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракций С10–С18 (С12–С14)) со смоляными кислотами канифоли. Протекающий диеновый синтез зависит от количества добавленного к талловой канифоли модифицирующего вещества (МВ, мас. %), температуры (t_1 ,

°С) и продолжительности (τ_1 , мин) их взаимодействия.

При использовании модифицирующего вещества, содержащего в своей структуре высший жирный спирт фракции $C_{10}-C_{18}$, процесс модифицирования рекомендуется проводить при следующих условиях: $MВ = 18 \text{ мас. \%}$, $t_1 = 200 \text{ °С}$ и $\tau_1 = 90 \text{ мин}$. Установлено, что замена в структуре модифицирующего вещества высшего жирного спирта фракции $C_{10}-C_{18}$ на фракцию $C_{12}-C_{14}$ диктует необходимость изменения условий протекающего диенового синтеза; при этом основные параметры первой стадии должны соответствовать следующим значениям: $MВ = 18 \text{ мас. \%}$, $t_1 = 205 \text{ °С}$ и $\tau_1 = 120 \text{ мин}$.

На второй стадии рекомендуется проводить нейтрализацию карбоксильных групп с целью получения их натриевых форм. Процесс полной нейтрализации с использованием 21 %-ного раствора едкого натра позволяет получать нейтральные канифольные продукты, применяемые для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в кислой среде ($pH 4,8-5,2$), а процесс частичной нейтрализации способствует получению высокосмоляных канифольных продуктов, используемых в нейтральной ($pH 6,5-7,2$) и слабощелочной ($pH 7,3-7,5$) средах.

Для получения нейтральных канифольных продуктов, содержащих в своей структуре высший жирный спирт фракции $C_{10}-C_{18}$, при полной нейтрализации присутствующих карбоксильных групп процесс протекает при температуре $t_2 = 60 \text{ °С}$ в течение $\tau_2 = 30 \text{ мин}$, а при использовании $C_{12}-C_{14}$ – $t_2 = 70 \text{ °С}$ и $\tau_2 = 40 \text{ мин}$.

На третьей стадии необходимо осуществлять стабилизацию частиц дисперсной фазы, присутствующих в модифицированных канифольных продуктах (содержат 40–70 % сухих веществ). Это способствует повышению их агрегативной устойчивости, что имеет важное практическое значение при их применении в технологии бумаги и картона в кислой, нейтральной и слабощелочной средах. В качестве стабилизирующих веществ рекомендуется применять соединения различной природы, к числу которых относятся казеинат аммония, ПАВ, латексная дисперсия и крахмал модифицированный. Для получения агрегативно устойчивых высокосмоляных канифольных эмульсий целесообразно использовать казеинат аммония, а для изготовления нейтральных эмульсий – казеинат аммония или ПАВ. Эффективность стабилизирующего действия латексной дисперсии и крахмала модифицированного уступает стабилизирующему действию казеината аммония и ПАВ. Температура (t_3 , °С) и продолжительность (τ_3 , мин) процесса стабилизации зависят от структуры частиц дисперсной фазы, присутствующих в модифицированных канифольных продуктах, и, следовательно, от их физико-химических свойств. Стабилизацию частиц дисперсной фазы, содержащих в своей структуре высший жир-

ный спирт фракции $C_{10}-C_{18}$, целесообразно проводить при $t_3 = 50\text{ }^\circ\text{C}$ и $15 \leq \tau_3 \leq 20$ мин, а при использовании фракции $C_{12}-C_{14}$ – $t_3 = 40\text{ }^\circ\text{C}$ и $10 \leq \tau_3 \leq 15$ мин.

Полученные новые виды нейтральных и высокосмоляных канифольных продуктов отличаются от импортных аналогов улучшенными гидрофобизирующими свойствами, а приготовленные на их основе рабочие эмульсии – высокой агрегативной устойчивостью и стабильностью при хранении.

На четвертой стадии должно осуществляться смешивание с водой синтезированных пастообразных канифольных продуктов (содержат сухие вещества в количестве 50–70 %). Полученные канифольные эмульсии имеют рабочую концентрацию ($C_{\text{раб}}$, %) от 2–5 % до 10–15 %. На целлюлозно-бумажных предприятиях рекомендуется осуществлять двухстадийное разбавление водой пастообразных продуктов следующим образом: на первой стадии – до $C_{\text{раб}} = 10-15\%$; на второй стадии – до $C_{\text{раб}} = 2-5\%$. При производстве новых видов модифицированных видов канифоли на оборудовании предприятия-изготовителя можно предусмотреть получение сначала пастообразного продукта, а затем – смешивание его с водой до $C_{\text{раб}} = 10-15\%$; в этом случае на целлюлозно-бумажных предприятиях упрощается технологический процесс за счет возможности его канифольной эмульсии в волокнистые суспензии с использованием стандартных дозирующих устройств. Полученные канифольные эмульсии (нейтральные и высокосмоляные) обладают высокой агрегативной устойчивостью и улучшенным гидрофобизирующим действием на бумагу и картон.

Процесс модифицирования смоляных кислот способствует, во-первых, увеличению количества карбоксильных групп от одной до двух-трех и, во-вторых, введению в структуру смоляных кислот дополнительных двух видов функциональных групп (аминных и эфирных).

Особенностью процесса канифольной проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в режиме гетероадагуляции в отличие от гомокоагуляции является, по нашему мнению, повышение дисперсности проклеивающих комплексов и смещение их электрокинетического потенциала в положительную область. Это объясняет необходимость сначала получения мелкодисперсных положительно заряженных проклеивающих комплексов, а затем осуществления равномерного распределения монослоем и прочной фиксации их на поверхности отрицательно заряженных волокон.

Смещению процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции способствует выполнения двух основных условий.

Во-первых, размер проклеивающих комплексов (d_n) должен

максимально приближаться к размеру исходных частиц дисперсной фазы (d_0), присутствующих в канифольных эмульсиях (нейтральных и высокосмоляных). Поэтому необходимо обеспечить выполнение условия $d_{\text{п}} \approx d_0$, когда $150 \leq d_0 \leq 250$ нм.

Во-вторых, электрокинетический потенциал (ξ , мВ) проклеивающих комплексов необходимо сместить из традиционной области критических значений ($-20 \leq \xi \leq +20$ мВ) в область существования положительно заряженных частиц ($+35 \leq \xi \leq +50$ мВ). Таким образом, результаты исследования позволили сделать следующие научно обоснованные выводы.

Во-первых, разработанные технологии получения новых видов нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий основаны на неограниченном смешивании с водой пастообразных продуктов, содержащих в структуре модифицированных смоляных кислот новое модифицирующее вещество. Оно представляет собой моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции C_{10} – C_{18} (C_{12} – C_{14}). Полученные канифольные эмульсии обладают высокой агрегативной устойчивостью и улучшенным гидрофобизирующим действием на бумагу и картон.

Во-вторых, применение разработанных нейтральных канифольных эмульсий для гидрофобизации бумаги и картона позволяет осуществлять процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в кислой среде (рН 4,8–5,2), а использование высокосмоляных эмульсий – в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (7,3–7,5) средах.

В-третьих, достоинством разработанных канифольных эмульсий в отличие от импортных аналогов является их универсальность, поскольку они оказывают высокое гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, изготовленные не только из первичных (целлюлозы) волокнистых полуфабрикатов, но и вторичных (макулатуры). Использование разработанных канифольных эмульсий (нейтральных и высокосмоляных) в отличие от импортных аналогов (нейтральных – ТМ, ЖМ, Мерсайз, Рехлима и др.; высокосмоляных – Sacocell-309, Marlos и др.) упрощает технологию гидрофобизации бумаги и картона.

В-четвертых, применение новых видов канифольных эмульсий для гидрофобизации бумаги и картона позволяет сместить процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Это свидетельствует о перспективности использования новых видов канифольных эмульсий на бумажных и картонных предприятиях для одновременного решения двух актуальных проблем – импортозамещение и ресурсосбережение.