

УДК 665.947.828

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОСМОЛЯНОГО КЛЕЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ПРОКЛЕИВАЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

В. Л. ФЛЕЙШЕР⁺, А. И. ЛАМОТКИН, Т. В. ЧЕРНЫШЕВА, Н. В. ЧЕРНАЯ, Ж. В. БОНДАРЕНКО

Белорусский государственный технологический университет, ул Свердлова, 13а, 220050 г. Минск, Беларусь

Разработана технология получения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н (с использованием модифицирующей добавки на основе талловой канифоли и моноэтаноламина) для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде и проведена опытно-промышленная выработка на Борисовском ОАО «Лесохимик».

Введение

Одним из перспективных направлений развития целлюлозно-бумажной промышленности является создание и внедрение высокосмоляных продуктов модификации канифоли, позволяющих перевести процесс проклейки бумаги и картона из традиционной кислой среды в более эффективную нейтральную среду. Это способствует повышению и стабилизации гидрофобных свойств бумажной и картонной продукции при одновременном снижении расходов проклеиваемого материала и коагулянта. Следствием этого является снижение себестоимости производимой продукции и повышение экологичности предприятия.

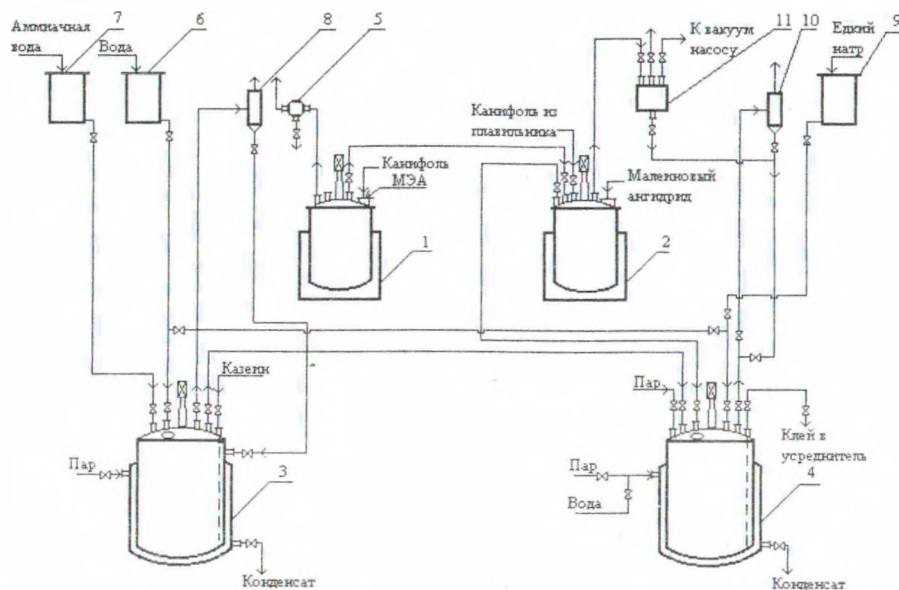
В Республике Беларусь канифольные проклеивающие материалы производятся на ОАО «Лесохимик» (г. Борисов). На этом предприятии осуществляется серийное производство таких традиционных клеев на канифольной основе, как укрепленный клей-паста на основе талловой (клей марки ТМ) и живичной (клей марки ЖМ) канифолей. С 1994 г. на этом предприятии выпускается укрепленный клей марки ТМВС-2 [1] (талловая канифоль, модифицированная моноэфирами малеинового ангидрида и высшими алифатическими n-спиртами фракции C₁₂ – C₁₈), а с 1996 г. – клеевая канифольная композиция марки ТМВС-2Н [2] (продукт модификации талловой канифоли моноэфирами малеинового ангидрида и высшими алифатическими n-спиртами фракции C₁₂–C₁₈ с последующей стабилизацией аддукта казеинатом аммония). Укрепленный клей марки ТМВС-2 используется для проклейки бумаги и картона в кислой среде, а клеевая канифольная композиция

ТМВС-2Н – для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде. Однако повышенный расход казеината аммония (16%, здесь и далее мас.%) в клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н повышает себестоимость этого проклеиваемого материала.

Одним из перспективных направлений производства высокоэффективных клеевых канифольных композиций является использование в их составе модификатора, полученного взаимодействием смоляных кислот канифоли и таких аминопиртов [3], как моно-, ди- или триэтаноламины. Использование последних снижает расход дорогостоящего казеина и позволяет получать проклеивающие материалы на канифольной основе с повышенным содержанием в них свободных смоляных кислот. Это направление послужило основой для создания высокосмоляного клея с улучшенными проклеивающими свойствами путем модификации малеинезированной канифоли продуктом взаимодействия смоляных кислот канифоли с моноэтаноламином.

На кафедре химической переработки древесины Белорусского государственного технологического университета разработана рецептура и технология получения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н на действующем оборудовании ОАО «Лесохимик» (г. Борисов). Этот проклеивающий материал представляет собой модифицированную талловую канифоль, полученную взаимодействием малеинезированной талловой канифоли (продукт А) с продуктом (В). При этом продукт В получают взаимодействием смоляных кислот с моноэтаноламином. После частичной нейтрализации смоляных кислот и стабилизации

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.



Технологическая схема производства клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н: 1 – реактор-этерификатор; 2 – реактор-модификатор; 3 – реактор казеината аммония; 4 – реактор-нейтрализатор; 5 – фонарь; 6 – мерник воды; 7 – мерник аммиачной воды; 8, 10 – сепаратор; 9 – мерник раствора едкого натра; 11 – ресивер

полученного аддукта казеинатом аммония (расход 5,8%) получают клеевую канифольную композицию ТМАС-3Н, которая относится к высокосмоляным видам пастообразных клеев и в соответствии с ТУ РБ 600012243.020-2003 содержит 40–45% свободных смоляных кислот, $60 \pm 5\%$ сухих веществ и после растворения в воде образует агрегативно устойчивую канифольную эмульсию с высокими проклеивающими свойствами.

Постановка задачи и ее решение

Цель работы – получить в промышленных условиях ОАО «Лесохимик» опытно-промышленную партию клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н с требуемыми физико-химическими и проклеивающими свойствами.

Для достижения поставленной цели использовали следующее сырье и химикаты: канифоль талловая (высший сорт) ГОСТ 14201-83, малеиновый ангидрид ГОСТ 11153-75, моноэтаноламин (I сорт) ТУ 6-09-2447-91, казеин технический ГОСТ 17626-81, аммиак водный технический ГОСТ 9-92, едкий натр технический ГОСТ 2263-79.

Технологический процесс получения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н состоит из следующих стадий:

- 1) получение модифицирующей добавки (продукт А), представляющей собой продукт взаимодействия смоляных кислот талловой канифоли с моноэтаноламином;
- 2) получение малеинизированной талловой канифоли (продукт В);
- 3) получение аддукта (продукт С) путем взаимодействия продуктов А и В;

- 4) получение казеината аммония;
- 5) частичная нейтрализация смоляных кислот в аддукте (продукт С) едким натром;
- 6) стабилизация частиц дисперсной фазы клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н с использованием казеината аммония.

Получение модифицирующей добавки осуществлялось путем взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином при температуре 170°C и при их мольном соотношении 1:1.

Технологическая схема получения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н представлена на рисунке.

При получении продукта А в реактор-этерификатор 1, снабженный пропеллерной мешалкой, электрообогревом и воздушным охлаждением, загружали 211 кг талловой канифоли и содержимое реактора подогрели до температуры 160°C ; после этого сюда же загружали 42 кг моноэтаноламина, повышали температуру до 170°C и проводили процесс в течение 3 час с целью получения модифицирующей добавки с кислотным числом 100 ± 10 мг КОН/г.

При получении продукта В в реактор-модификатор 2, снабженный пропеллерной мешалкой, электрообогревом и воздушным охлаждением, загружали 1111 кг расплавленной талловой канифоли, к которой при непрерывном перемешивании при температуре $150\text{--}160^\circ\text{C}$ добавляли 55,6 кг малеинового ангидрида. По окончании загрузки температуру реакционной смеси поднимали до $190\text{--}195^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение 1,5–2,0 час. Кислотное число малеинизированной канифоли составляло не менее 175 мг КОН/г.

Таблица 1. Свойства полученной клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н

Наименование показателя	Норма по ТУ РБ 600012243.020-2003	Получено фактически
Внешний вид	Однородная вязкая масса от светло-коричневого до темно-коричневого цвета	Однородная вязкая масса светло-коричневого цвета
Содержание сухих веществ, %	60±5	62
Массовая доля свободных смоляных кислот (в пересчете на сухое вещество), %, не менее	40	46,6
Растворимость в воде	Полная	Полная

При получении продукта С в реактор-модификатор 2 из реактора-этерификатора 1 при помощи вакуума 73–85 кПа перетягивалась модифицирующая добавка (продукт А). Содержимое реактора-модификатора перемешивали в течение 1 часа при 170 °С. Кислотное число продукта А превышало 155 мг КОН/г. После окончания реакции содержимое реактора охлаждали до температуры 140–150 °С.

При получении казеината аммония в реактор 3, снабженный мешалкой и паровой рубашкой, загружали через люк 76 кг казеина и из мерника 6 дозировали 803 кг воды. После набухания казеина в течение 1 час к нему из мерника 7 добавляли 41 кг 25%-ной аммиачной воды. После этого содержимое реактора 3 подогревали до 30–40 °С путем подачи в рубашку реактора глухого пара низкого давления (0,3 МПа) и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 60–120 мин.

Нейтрализацию смоляных кислот в продукте С проводили 21%-ным раствором едкого натра с целью получения аддукта канифоли, содержащего 40±5% свободных смоляных кислот. Для этого использовали метод обратной нейтрализации (сначала в реактор-нейтрализатор 4 заливали 250,8 кг раствора едкого натра, а затем при помощи вакуума (73–77 кПа) при непрерывном перемешивании в него перетягивали 1400 кг продукта С). Продолжительность и температура процесса нейтрализации составляли 20–30 мин и 90–100 °С соответственно. Испаряющиеся пары поступали в сепаратор 10, откуда вода возвращалась в реактор-нейтрализатор 4.

После завершения процесса частичной нейтрализации смоляных кислот в продукте С в реактор-нейтрализатор 4 подавали 920 кг 10%-ного казеината аммония. Для этого казеинат аммония пережимали из реактора 3 в реактор-нейтрализатор 4. Продолжительность стадии стабилизации частиц дисперсной фазы при получении клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н составляла 50–60 мин, при этом температура находилась в пределах 100–105 °С.

Готовую клеевую канифольную композицию ТМАС-3Н пережимали из нейтрализатора при помощи подачи острого пара давлением 2,0 Атм в усреднитель, откуда товарный продукт при помощи насоса сливали в автоцистерну и отправляли на бумажные и картонные предприятия для последующего использования этого проклеиваю-

щего материала при производстве клеевых видов бумаги и картона.

Результаты промышленных испытаний и их обсуждение

При апробации технологии получения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н проведены две опытно-промышленные варки. На основании анализов, проведенных в заводской лаборатории, усредненный клей ТМАС-3Н имел показатели (табл. 1), соответствующие ТУ РБ 600012243.020-2003.

Материальный баланс производства клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н на 1 т готового продукта представлен в табл. 2.

Таблица 2. Материальный баланс производства 1 т клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н

Наименование компонентов	Расходы компонентов, кг
Канифоль талловая	502,1
Моноэтаноламин	41,2
Малеиновый ангидрид	52,4
Едкий натр в 100%-ном исчислении	24,5
Вода для разбавления щелочи	92,2
Казеинат аммония	259,0
в т.ч.:	
– казеин	29,2
– вода	214,7
– аммиак 25%-ный	15,1

Необходимо отметить, что расход казеина в клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н по сравнению с ТМВС-2Н (табл. 3) снижен в 2,7 раза, а дорогостоящие высшие алифатические н-спирты фракции C₁₂–C₁₈ заменены более дешевым и доступным моноэтаноламином.

В лабораторных условиях проведены испытания по определению проклеивающих свойств клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н и проведена сравнительная оценка этих свойств с лучшими отечественными аналогами (укрепленный клей-паста марки ТМ, укрепленный клей марки ТМВС-2 и клеевая канифольная композиция марки ТМВС-2Н). Установлено, что разработанная канифольная композиция ТМАС-3Н обладает улучшенными проклеивающими свойствами, так как впитываемость при одностороннем смачивании для образцов картона марки НВП-0,7 (покровный слой / основной слой) снизилась от 42/54 до 27/33 г/м², а для образцов картона марки КВС-0,45 этот показатель уменьшился с 35 до

Таблица 3. Расходные нормы сырья и химикатов на 1 т проклеивающего материала на канифольной основе

Наименование компонента	Расходные нормы, кг/т			
	существующие технологии			разработанная технология
	ТМ	ТМВС-2	ТМВС-2Н	ТМАС-3Н
Канифоль талловая	Состав			
	607,5	561,5	364,3	510,4
Малеиновый ангидрид	30,0	24,7	18,2	21,5
Этилцеллозольв	29,0	—	—	—
Высшие алифатические n-спирты фракции C ₁₂ – C ₁₈	—	50,4	38,2	—
Диспергатор НФ	10,0	—	—	—
Едкий натр (в 100%-ном исчислении)	89,0	78,6	31,0	20,4
Моноэтаноламин	—	—	—	16,2
Казеин	—	—	72,9	29,3
Аммиак водный (25%)	—	—	9,2	15,8
	Особенности применения			
	Проклейка в кислой среде	Проклейка в кислой среде	Проклейка в нейтральной среде	Проклейка в нейтральной среде

25 г/м². При использовании клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н для проклейки бумаги в нейтральной среде (рН 6,5–7,2) обеспечена впитываемость при одностороннем смачивании упаковочной бумаги массой 80 г/м² в пределах 24–26 г/м² и 25–31 г/м² для упаковочной бумаги массой 70 г/м², что на 30–40% отн. ниже по сравнению с традиционной проклейкой в кислой среде.

Выводы

Опытно-промышленная партия клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н соответствует ТУ РБ 600012243.020-2003 и обладает улучшенными проклеивающими свойствами, что позволяет использовать ее для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде при одновременном

снижении удельных расходных норм коагулянта. Повышенное содержание свободных смоляных кислот в этой композиции способствует улучшению ее проклеивающих свойств.

Литература

1. Способ получения укрепленного клея: патент, 1577, РБ, МКИ D21H 17/62, D21H 21/16 // C09J 193/04, C09F, заявл. 10.12.95; оп. 14.10.96 / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров и др.
2. Способ получения клеевой композиции для проклейки бумаги и картона: патент, 2820, РБ, МКИ D21H 17/62, D21H 21/16 // C09J 193/04, C09F 1/04, заявл. 22.08.97; оп. 31.12.98. / А. И. Ламоткин, А. А. Комаров, Н. В. Черная, и др.
3. Size composition papermaking: патент, 5201944, США, МКИ C09D 189/00, № 707, 791, заявл. 30.05.91; опубл. 13.04.93. / Т. Nakata, К. Aoki, S. Kakogawa, Y. Himeji, M. Kakogawa

Fleisher V.L., Lamotkin A.I., Chernysheva T.V., Chernaya N.V., and Bondarenko Zh.V.

The experimental-industrial production of highly resinous glue with the improved sizing characteristics.

The technology of glue rosin composition ТМАС-3Н with the use of modifying additive on the basis of tall rosin and monoethanolamine for the paper and cardboard sizing in neutral environment was developed. The experimental-industrial production at Joint Stock Company «Lesokhimik» in Borisov was also performed.

Поступила в редакцию 27.12.2004.

© В. Л. Флейшер, А. И. Ламоткин, Т. В. Чернышева, Н. В. Черная, Ж. В. Бондаренко, 2005.