

О НЕПРИМЕНИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ «СМАЧИВАЕМОСТЬ» ПО ГОСТ 595–79 ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ НИТРОВАНИЯ

С.Н. Никольский, К.И. Ковалева, Г.Г. Политенкова, М.Г. Михалева, С.В. Стовбун

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН), 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

nikolskij56@mail.ru

Рассматриваются факторы, определяющие показатель «смачиваемость» по ГОСТ 595–79 древесной целлюлозы, предназначенной для последующей переработки в нитроцеллюлозу (коллоксилин, пироксилин), как один из важнейших параметров, определяющих ее пригодность для нитрования. В экспериментах целлюлозу использовали как в исходном состоянии, так и в виде агрегатированного материала после физико-химического модифицирования на экспериментальной установке ИХФ РАН. В результате экспериментов с образцами агрегатированной целлюлозы, полученными из товарной беленой и небеленой древесной целлюлозы как хвойных, так и лиственных пород древесины, установлено, что основными факторами, влияющими на показатель «смачиваемость» по ГОСТ 595–79, являются: наличие воздушных пузырей в целлюлозной массе; степень уплотнения волокнистой массы в процессе обезвоживания на сетке фильтра; использование оборотной воды при промывке целлюлозной суспензии. Таким образом, показатель «смачиваемость» по ГОСТ 595–79 для хлопковой целлюлозы: 1) зависит не только от физико-химических и морфологических свойств древесной целлюлозы, 2) не может быть критерием, определяющим качество древесной целлюлозы для нитрования, 3) не может быть критерием для сравнения древесной и хлопковой целлюлозы по отношению к процессу нитрования. Установлено, что независимо от величины показателя «смачиваемость» процесс нитрования обеспечивает получение конечной продукции с требуемой концентрацией окиси азота. Следовательно, показатель «смачиваемость» по ГОСТ 595–79, не может применяться в качестве базового критерия при оценке качества древесной целлюлозы при нитровании.

Ключевые слова: хлопковая целлюлоза, древесная целлюлоза для нитрования, пироксилин, показатель «смачиваемость», ГОСТ 595–79

Ссылка для цитирования: Никольский С.Н., Ковалева К.И., Политенкова Г.Г., Михалева М.Г., Стовбун С.В. О неприменимости показателя «смачиваемость» по ГОСТ 595–79 при оценке качества древесной целлюлозы для нитрования // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2017. Т. 21. № 6. С. 73–76.
DOI: 10.18698/2542-1468-2017-6-73-76

В соответствии с требованиями ГОСТ 595–79 «Целлюлоза хлопковая. Технические условия» в перечне показателей качества присутствует такой параметр, как «смачиваемость». Хорошо известно, что это один из важнейших показателей, который определяет пригодность целлюлозы для нитрования. При этом вполне справедливо считается, что параметры ГОСТ 595–79, включая смачиваемость, достаточно полно отражают используемые в промышленности физико-химические свойства хлопковой целлюлозы, критичные для нитрования.

Тем не менее проводившиеся ранее эксперименты не позволяют однозначно определить комплекс физико-химических факторов, влияющих на смачиваемость хлопковой целлюлозы [1, 2]. В то же время с середины XXI в. и особенно в годы Великой Отечественной войны для нитрования и получения пироксилина широко использовалась древесная целлюлоза [3].

В связи с этим представляется крайне важным разобраться, в какой степени смачиваемость по ГОСТ 595–79 характеризует качество древесной целлюлозы по отношению к нитрованию.

Цель настоящей работы — рассмотреть факторы, влияющие на показатель «смачиваемость» древесной целлюлозы, но не связанные с ее физико-хими-

ческими или морфологическими особенностями, а также степень значимости данного параметра для процесса нитрования древесной целлюлозы.

Материалы и методы исследования

Материалом для экспериментов послужили следующие промышленные образцы товарной целлюлозы из древесины и однолетних растений:

- целлюлоза сульфатная беленая из смеси лиственных пород древесины по ГОСТ 28172–89, марка ЛС-0 (изготовитель — ОАО «Архангельский ЦБК»);
- целлюлоза сульфатная беленая из хвойных пород по ГОСТ 9571–89, марка ХБ-2 (изготовитель — ОАО «Архангельский ЦБК»);
- целлюлоза сульфитная беленая из хвойных пород горячего облагораживания (опытная партия, изготовитель — ОАО «Сясьский ЦБК»);
- целлюлоза хлопковая (изготовитель — компания UzCell, Узбекистан).

Древесную целлюлозу использовали как в исходном состоянии, так и в виде агрегатированного материала — агрегата целлюлозы (АЦ) после физико-химического модифицирования на экспериментальной установке ИХФ РАН до содержания альфа-целлюлозы более 98 % [4].

Основные стадии получения АЦ на экспериментальной установке.

I. Стадия подготовки сырья. Основные операции:

- роспуск товарной целлюлозы при жидкостном модуле 30 кг/кг;
- тонкое диспергирование волокнистой суспензии;
- обезвоживание на сетке нутч-фильтра с применением вакуума.

II. Стадия химического модифицирования подготовленного сырья. Основные операции:

- обработка волокнистой суспензии водным раствором едкого натра различной концентрации;
- промывка и обезвоживание конечного продукта.

III. Сушка конечного продукта.

Испытания образцов волокнистых полуфабрикатов по показателю «смачиваемость» проводили в соответствии с методикой ГОСТ 595–79.

Проколы в образцах АЦ выполняли стальной спицей диаметром 2 мм. Проколы делали медленно в виде сквозных вертикальных каналов с квазиравномерным распределением по торцевой поверхности образца. Геометрические размеры образцов с проколами полностью соответствовали требованиям нормативной документации на проведение испытаний.

Результаты и обсуждение

Для оценки степени связанности параметра смачиваемости древесной целлюлозы с ее физико-химическими или морфологическими свойствами был выполнен ряд экспериментов по оценке влияния на смачиваемость проколов тонкой спицей массы древесной целлюлозы.

Данные о зависимости смачиваемости от количества проколов в образце приведены в табл. 1. Для контроля измеряли смачиваемость образца из хлопковой целлюлозы.

Т а б л и ц а 1

Влияние количества проколов на смачиваемость образца древесной целлюлозы марки ЛС-0

Influence of the number of punctures on the absorption of a wood pulp sample of grade ЛС-0

Образец целлюлозы	Смачиваемость, г
Целлюлоза древесная (АЦ из целлюлозы ЛС-0)	
Контрольный образец (без проколов)	125
Образец целлюлозы с проколами	
5 проколов	136
10 проколов	135
20 проколов	132
Хлопковая целлюлоза (контрольный образец без проколов)	140

Как видно из табл. 1, при прокалывании массы целлюлозы ее смачиваемость возрастает: со значений, вообще не отвечающих требованиям ГОСТ 595-79, до значений, соответствующих второму сорту.

Вполне очевидно, что такой способ повышения смачиваемости древесной целлюлозы не связан ни с каким ее физико-химическим модифицированием или изменением морфологического строения.

Вероятнее всего, увеличение значений показателя «смачиваемость» обусловлено наличием воздушных пузырей в массе древесной целлюлозы. При этом образование воздушных пузырей вызвано более плотной упаковкой агрегатов целлюлозы по сравнению с хлопковой целлюлозой. Это обусловлено морфологическими различиями между древесной целлюлозой и хлопковой (ГОСТ 7500–85). При нанесении проколов возникают каналы, обеспечивающие беспрепятственное смачивание образцов АЦ. Воздушные пробки при этом исчезают. Показатель смачиваемости, соответственно, увеличивается практически до требуемых по ГОСТ 595–79 значений.

Это, в свою очередь, указывает на неприменимость параметра смачиваемости по ГОСТ 595–79 для древесной целлюлозы.

Для дополнительного подтверждения полученных результатов проведены эксперименты по влиянию на смачиваемость следующих факторов:

- 1) степени уплотнения массы на фильтре (изменяли за счет продолжительности фильтрации на сетке нутч-фильтра);
- 2) наличия мелкой фракции (в специальных экспериментах использовалась оборотная вода для промывки образца);
- 3) повторного роспуска образца (таким путем можно повысить показатель).

Установлено, что увеличение концентрации массы древесной целлюлозы при формировании на сетке приводит к существенному снижению ее смачиваемости (табл. 2).

Использование оборотной воды при окончательной промывке целлюлозы также приводит

Т а б л и ц а 2

Зависимость смачиваемости модифицированной древесной целлюлозы марки ЛС-0 от ее концентрации при формировании

Dependence of the absorption of modified wood pulp grade ЛС-0 on its concentration during molding

Концентрация массы, % а.с.в.	Смачиваемость, г
6,3	143
7,2	134
9,1	127

к уплотнению после сушки и, как следствие, к снижению смачиваемости древесной целлюлозы.

Применение достаточно простого технологического приема, а именно повторного роспуска и последующее формование с использованием свежей воды обеспечило значительное повышение показателя «смачиваемость» — с 119 до 135 г.

В заключение рассмотрим результат нитрования образцов модифицированной древесной целлюлозы марок ЛС-0, ХБ-2, сульфитной белевой хвойной целлюлозы, имеющих содержание альфа-целлюлозы более 98 %, смачиваемость которых по ГОСТ 595–79 находилась в интервале от 90 до 125 г. Установлено, что независимо от величины смачиваемости нитрование образцов проходило практически одинаково и объемная концентрация окиси азота для всех образцов составила 210...213 мл/г.

Выводы

В настоящей работе выявлено, что показатель «смачиваемость» по ГОСТ 595–79 для хлопковой целлюлозы:

- 1) зависит не только от физико-химических и морфологических свойств древесной целлюлозы;
- 2) не может быть критерием, определяющим качество древесной целлюлозы для нитрования;
- 3) не может быть критерием для сравнения древесной и хлопковой целлюлозы по отношению к процессу нитрования.

Сведения об авторах

Никольский Сергей Николаевич — канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, nikolskij56@mail.ru

Ковалева Ксения Игоревна — ведущий инженер Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, kovaleva_kseniya@bk.ru

Политенкова Галина Григорьевна — научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, g_politenkova@mail.ru

Михалева Мария Геннадьевна — инженер-исследователь Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, wawe@bk.ru

Стовбун Сергей Витальевич — д-р. физ.-мат. наук, зав. лабораторией Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, s.stovbun@chph.ras.ru

Основанием для таких выводов послужила экспериментально установленная зависимость смачиваемости от манипуляций, не меняющих морфологические и физико-химические свойства целлюлозы. Следует отметить, что исторически введение показателя смачиваемости для древесной целлюлозы было связано с необходимостью отсеять бракованное сырье с относительно большим содержанием лигнина, смол и жиров. При современном производстве сульфатной белевой древесной целлюлозы доля остаточного лигнина значительно меньше этого количества [5] и поэтому не является проблемой для нитрования.

Список литературы

- [1] Фиошина М.А., Русин Д.Л. Основы химии и технологии порохов и твердых ракетных топлив. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 207 с.
- [2] Дементьева Д.И., Кононов И.С., Мамашев Р.Г., Харитонов В.А. Введение в технологию энергонасыщенных материалов. Бийск: Алтайский ГТУ, 2009. 254 с.
- [3] Целлюлозно-бумажная промышленность СССР. Материалы о развитии отрасли. М.: Минлесбумпром СССР, 1983. 634 с.
- [4] Ковалева К.И., Горшков В.В., Никольский С.Н., Стовбун С.В. Технологическая автоматизированная линия физико-химической модификации товарной целлюлозы // Матер. 18-й Междунар. науч.-техн. конф. «Год экологии в России и на предприятиях ЦБП. Качество макулатурного сырья. Производство бумаги и картона для гофротары и упаковки», Караваево, 25–26 мая 2017 г. Караваево: ОАО «Караваево», 2017. С. 45–50.
- [5] Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. СПб.: Политехника, 2005.

Статья поступила в редакцию 04.09.2017 г.

ABOUT THE INDEPENDENCE OF THE INDICATOR «ABSORPTION CAPACITY» BY GOST 595–79 AT THE EVALUATION OF THE QUALITY OF WOOD CHEMICAL PULP FOR NITRATION

S.N. Nikolskiy, K.I. Kovaleva, G.G. Politenkova, M.G. Mikhaleva, S.V. Stovbun

Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, st. Kosygina, 4

nikolskij56@mail.ru

The factors determining the «absorption capacity» index according to GOST 595–79 of wood pulp for subsequent processing into nitrocellulose (colloxylin, pyroxylylene) are considered as one of the most important parameters determining its suitability for nitration. In experiments, cellulose was used both as a starting material and as aggregated material after physicochemical modification at the experimental installation of the Institute of Experimental Chemistry of the Russian Academy of Sciences. As a result of the conducted experiments on samples of aggregated cellulose obtained from commercial bleached and unbleached wood pulp, both coniferous and hardwood, it was found that the main factors determining the «absorption capacity» index in accordance with GOST 595–79 are: the presence of air bubbles in the pulp; the degree of compaction of the pulp during dehydration on the filter screen, the use of recycled water during the washing of the cellulosic suspension. Thus, it was experimentally shown that the «absorption capacity» index for GOST 595–79 for cotton cellulose, firstly, is not determined solely by the physicochemical and morphological properties of wood pulp, and secondly, it cannot be a criterion determining the quality of wood pulp for nitration and, thirdly, it cannot be a criterion for comparing wood and cotton cellulose with respect to the nitration process. It was found that irrespective of the value of the «absorption capacity» index, the nitration process provides the final product with the required concentration of nitric oxide. Consequently, the «absorption capacity» index in accordance with GOST 595–79 cannot be used as a basic criterion in assessing the quality of wood pulp during nitration.

Keywords: cotton cellulose, wood chemical pulp for nitration, pyroxylylene, «absorption capacity» indicator, GOST 595–79

Suggested citation: Nikolskiy S.N., Kovaleva K.I., Politenkova G.G., Mikhaleva M.G., Stovbun S.V. *O neprimenimosti pokazatelya «smachivaemost'» po GOST 595–79 pri otsenke kachestva drevesnoy tsellyulozy dlya nitrovaniya* [About the independence of the indicator «absorption capacity» by GOST 595–79 at the evaluation of the quality of wood chemical pulp for nitration]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2017, vol. 21, no. 6, pp. 73–76. DOI: 10.18698/2542-1468-2017-6-73-76

References

- [1] Fiozhina M.A., Rusin D.L. *Osnovy khimii i tekhnologii porokhov i tverdykh raketnykh topliv* [Fundamentals of chemistry and technology of propellants and solid rocket fuels]. Moscow: Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2001, 207 p.
- [2] Dement'eva D.I., Kononov I.S., Mamashev R.G., Kharitonov V.A. *Vvedenie v tekhnologiyu energonasyschennykh materialov* [Introduction to the technology of energy-saturated materials]. Biysk: Altai State Technical University, 2009, 254 p.
- [3] *Tsellyulozno-bumazhnaya promyshlennost' SSSR. Materialy o razvitiit otasli* [Pulp and paper industry of the USSR. Materials about the development of the industry]. Moscow: Minlesbumprom USSR, 1983, 634 p.
- [4] Kovaleva K.I., Gorshkov V.V., Nikolskiy S.N., Stovbun S.V. *Tekhnologicheskaya avtomatizirovannaya liniya fiziko-khimicheskoy modifikatsii tovarnoy tsellyulozy* [Technological automated line of physical and chemical modification of commodity pulp]. Materials of the 18th International Scientific and Technical Conference The Year of Ecology in Russia and at the pulp and paper industry. Quality of recycled raw materials. Manufacture of paper and cardboard for corrugated packaging and packaging, «Kara-vaevo» 25–26 May 2017, pp. 45–50.
- [5] *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva* [Technology of pulp and paper production]. In 3 t. St. Petersburg: Politehnica, 2005.

Authors' information

Nikolskiy Sergey Nikolaevich — Cand. Sci. (Chem.), senior scientist, Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, nikolskij56@mail.ru

Kovaleva Ksenia Igorevna — leading engineer of Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, kovaleva_kseniya@bk.ru

Politenkova Galina Grigoryevna — scientist, Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, g_politenkova@mail.ru

Mikhaleva Maria Gennadyevna — Cand. Sci. (Phys.-Math.), research engineer, Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, wawe@bk.ru

Stovbun Sergey Vitalyevich — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of laboratory of Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, s.stovbun@chph.ras.ru

Received 04.09.2017