

文章编号: 0253-9721(2008)02-0029-04

# 基于絮凝工艺的 Lyocell 纺丝溶剂 NMMO 的纯化回收

韩增强<sup>1</sup>, 汪少朋<sup>2</sup>, 武志云<sup>1</sup>, 蔡 剑<sup>2</sup>

(1. 内蒙古工业大学 轻工与纺织学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 中国纺织科学研究院, 北京 100025)

**摘 要** 介绍 Lyocell 纤维纺丝凝固浴中 NMMO 溶剂纯化回收新工艺——絮凝工艺。研究表明在选用合适的添加剂与絮凝剂, 适当控制絮凝的温度、搅拌速度、各试剂的添加量和添加顺序等相关工艺参数的条件下, 凝固浴中的絮状固体杂质、未溶解的胶态和半胶态形式存在的大分子性杂质等都被去除, 絮凝物块大而疏松, 沉降迅速, 除杂纯化效果非常理想, 大大提高了后续处理工艺中阴阳离子交换树脂的处理能力。絮凝澄清液经阴阳离子交换树脂处理后的再溶解和纺丝性能优良, 有利于 NMMO 溶剂的工业化回收。

**关键词** 絮凝工艺; NMMO; 溶剂回收; Lyocell

中图分类号: TQ 340.472.1 文献标识码: A

## Flocculation process based purification and recovery of Lyocell spinning solvent NMMO

HAN Zengqiang<sup>1</sup>, WANG Shaopeng<sup>2</sup>, WU Zhiyun<sup>1</sup>, CAI Jian<sup>2</sup>

(1. College of Textile and Light Industry, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Inner Mongolia 010051, China;  
2. China Textile Academy, Beijing 100025, China)

**Abstract** This paper introduced a new idea for the purification and recovery of NMMO in the coagulation bath—the flocculation process. The results show that proper control of additive, flocculating agent, temperature, stir speed, quantity of each agent and other process parameters could effectively remove the impurities in the coagulation bath such as the solid, big molecules in the forms of undissolved colloid and semi-colloid. The sizes of flocculates are big and loose, ready to precipitate, therefore the impurity removing effect is very ideal, greatly improving the exchange ability of the ion exchange resin in the subsequent process. The resulting solution after flocculation and ion-exchanging treatment shows very good redissolving and spinning properties, facilitating the industrial recovery of NMMO.

**Key words** flocculation; NMMO; solvent recovery; Lyocell

20 世纪石油工业的迅猛发展, 极大地推动了化纤工业的进步, 性能各异的合成纤维相继问世, 这在很大程度上满足了人们日益增长的消费需求, 但随之而来的环境污染和由此而导致的健康问题也逐渐凸现出来, 人们在享受新科技带来美好时光的同时, 也承受着生态破坏、环境污染造成的报复。随着环境污染的加剧, 人们逐渐意识到保护环境、保护生态的重要性, 对环保型纺织纤维的要求也与日俱增。

纤维素纤维作为一种丰富的天然高分子材料, 以其惊人的发展速度和优良的服用性能, 逐渐受到人们的重视。粘胶纤维作为再生纤维素纤维的一种, 以其原料丰富、服用舒适等优点得到迅猛的发展, 但是粘胶纤维的生产工艺冗长, 能源消耗量大, 对环境污染严重, 并且湿强度较低, 这些性能上的缺陷使它的发展受到了限制。Lyocell 纤维是一种不经过化学反应制得的新型纤维素纤维, 该纤维集合成

收稿日期: 2007-03-16 修回日期: 2007-05-30

作者简介: 韩增强(1980—), 男, 硕士生。主要研究方向为纺织新材料的研究与开发、纺织材料的染色与后整理技术。汪少朋, 通讯作者, E-mail: shaopengw@yahoo.com.cn.

纤维与天然纤维的优点于一身,既具有天然纤维舒适的服用性能,又具有合成纤维高强度的优点。其采用的封闭式溶解、纺丝、溶剂回收等工艺,流程简短,整个生产流程仅为粘胶纤维的一半,耗水量仅为粘胶纤维的  $1/10^{[1-2]}$ ;Lyocell 纤维可生物降解,消除了白色污染;其纺丝溶剂比酒精的毒性还低,且能回收;生产过程所用化学药品很少,能量消耗低,溶剂和水大部分可再循环利用<sup>[3-4]</sup>。

Lyocell 纤维纺丝凝固浴的纯化回收有 3 种方法:1)直接进行过滤,但过滤装置技术要求高<sup>[6]</sup>,过滤速度慢,难以实现工业化生产,且以胶态和半胶态形式存在的大分子杂质难以去除。2)直接进行离子交换<sup>[7]</sup>,但树脂使用寿命短,再生频繁,消耗量大。3)向凝固浴溶液中直接加入絮凝剂絮凝<sup>[8]</sup>,仅出现微量絮状物,除杂有限,以胶态和半胶态形式存在的大分子性杂质难以去除。本文研究了 Lyocell 纤维纺丝凝固浴中 NMMO 溶剂纯化回收新工艺,有利于 NMMO 溶剂的工业化回收。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

78-2 型双向磁力搅拌器,DK-98-1 型电热恒温水浴锅,PHS-3C 型台式酸度计,DDS-11A 型数字电导率仪,2WA-J 型阿贝折射仪,乌氏毛细管黏度计,烧杯,离子交换柱。

### 1.2 试剂

自制碱金属化合物添加剂 J(质量分数为 10%),阴离子聚丙烯酰胺类絮凝剂 M(质量分数为 0.1%),国产阴阳离子交换树脂各 100 mL。

### 1.3 实验方法

1)取纯净的 NMMO 溶剂(质量分数为 50%,BASF 生产)1 L,加入添加剂 J 1~15 mL,并且在水浴中从室温 20℃加热至 70℃,观察现象。

2)取纯净的 NMMO 溶剂(质量分数为 50%,BASF 生产)1 L,加入絮凝剂 M 0.2~10 mL,并且在水浴中从室温 20℃加热至 70℃,观察现象。

3)取纯净的 NMMO 溶剂(质量分数为 50%水溶液,BASF 生产)1 L,加入添加剂 J 1~15 mL,加入絮凝剂 M 0.2~10 mL,并且在水浴中从室温 20℃加热至 70℃,观察现象。

4)取纺丝凝固浴的上层清液 1 L(NMMO 的质量分数为 20%),加入絮凝剂 M 0.2~10 mL,并且在水浴中从室温 20℃升至 70℃,观察现象。

5)取纺丝凝固浴的上层清液 1 L(NMMO 的质量分数为 20%),加入添加剂 J 1~15 mL,加入絮凝剂 M 0.2~10 mL,并且在水浴中从室温 20℃升至 70℃,观察现象。

## 2 结果与分析

### 2.1 添加剂和絮凝剂的选择

在絮凝工艺中,添加剂和絮凝剂对絮凝效果影响非常大,实验中对添加剂和絮凝剂进行了筛选,筛选出有效的添加剂 J 和具有高效絮凝作用的阴离子聚丙烯酰胺类絮凝剂 M,对他们的絮凝除杂作用进行了实验。

仔细观察实验现象,发现实验 1)、2)、3)在改变试剂及其加入量的情况下均未出现浑浊,溶液仍然澄清透明,实验 1)、2)的现象说明了添加剂 J 和絮凝剂 M 各自与纯净的 NMMO 溶液不产生作用,实验 3)的现象说明添加剂 J 和絮凝剂 M 与纯净的 NMMO 之间不发生作用。实验 4)在加入絮凝剂 M 并逐渐升温后出现微量絮状悬浮物,溶液透明度基本没变化,这说明絮凝剂仅使凝固浴中的固体不溶物产生了絮凝。实验 5)在室温下加入添加剂 J 后溶液没有明显变化,但当温度逐渐升高后,溶液逐渐变浑。50℃下加入絮凝剂 M 后,溶液中迅速出现大量块大而疏松的棉团状絮凝物,并能快速沉降,且絮凝物很易过滤,这说明凝固浴中除固体不溶杂质以外,以未溶解的胶态和半胶态形式存在的大分子性杂质也被去除了。

用阿贝折射仪测试上面 5 个实验前后溶液的折光率,其折光率都没有变化,这说明絮凝不影响溶液中 NMMO 的含量。

### 2.2 添加剂 J 对絮凝效果的影响

图 1 示出了添加剂 J 对絮凝沉淀量的影响情况。从图 1 和实验现象可以得出,随着添加剂 J 的不断加入,絮凝物逐渐增加,加入量在 8~10 mL/L 时达到最大值。絮凝是 Lyocell 纤维纺丝凝固浴溶液纯化回收的第 1 步,原则是在不引入或最低限度引入非主要杂质的前提下有效地去除非溶解性杂质,因而本文取 8 mL/L。添加剂 J 对溶液的具体作用目前还不很清楚,推测是添加剂 J 的加入封闭了胶体中大分子上的部分基团,破坏了其中的氢键,打破了胶体与水和 NMMO 的静态平衡,从而引发了附聚。

### 2.3 絮凝剂 M 对絮凝效果的影响

絮凝剂通过“架桥效应”可以加快悬浮小颗粒和

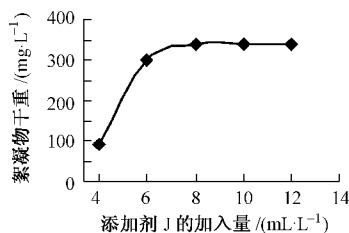


图 1 添加剂 J 对絮凝沉淀量的影响

Fig.1 Effect of the additive on the quantity of the flocculate

大胶粒的附聚,大大缩短絮凝时间和提高絮凝物的成块质量,图 2 示出流过乌氏毛细管黏度计时间  $t$  随絮凝剂加入量的变化情况(纵坐标轴是各测量值减去 63 s 后的秒数)。

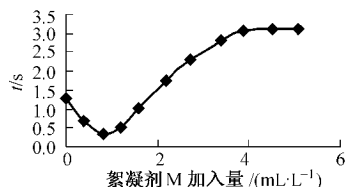


图 2 絮凝剂 M 对溶液黏度的影响

Fig.2 Effect of the flocculating agent M on the viscosity of the solution

从图 2 可以看出,随着絮凝剂的不断加入,絮凝后澄清液的黏度先降低后逐渐升高。这说明絮凝剂先和附聚的微粒发生作用结块沉淀出来,这时溶液的黏度由于胶态杂质的去除而降低,富余的絮凝剂就使得溶液的黏度再次升高,所以本文认为絮凝剂的体积分数为 0.8 mL/L 时絮凝效果最好。

## 2.4 絮凝对离子交换树脂处理效果的影响

凝固浴溶液直接经阴阳离子交换树脂处理后在不同处理倍率(溶液体积/树脂体积)下的电导率(系列 2)和絮凝后再经阴阳离子交换树脂处理后的电导率(系列 1)的关系如图 3 所示。

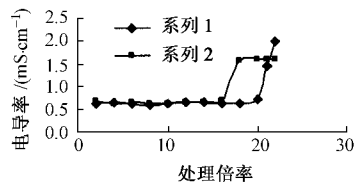


图 3 絮凝前后离子交换树脂处理液电导率比较

Fig.3 Comparison of the electrical conductivity of the exchanging solution before/after flocculation

可以看出,凝固浴溶液不经絮凝直接用离子交换树脂处理,处理倍率为 16 时,电导率跳跃式升高,树脂的有效交换能力丧失,需要再生,而絮凝后再经

离子交换树脂处理,处理倍率可以达到 20 以上。这是因为直接交换处理时凝固浴中以胶态和半胶态形式存在的大分子性杂质会迅速包附到树脂上,减少了树脂的有效接触面积,并且可直接影响树脂的再生处理,缩短了树脂的使用寿命。

## 2.5 温度和搅拌速度对絮凝的影响

实验还发现,在低于 40 °C 时,凝固浴溶液在加入添加剂 J 一段时间后基本不出现浑浊,当温度升至 50 °C,加入添加剂 J 后立即出现浑浊,考虑到 NMMO 的高温分解和经济因素把温度控制在 50 ~ 70 °C。为了使添加剂与杂质混合体充分反应,使非溶解性杂质充分地絮凝去除,在快速搅拌下加入添加剂 J,搅拌反应 15 min,然后加入絮凝剂 M,停止搅拌,这样絮状絮凝物不致被搅碎,块大而疏松,能快速沉降,便于过滤,絮凝效果非常理想。

## 2.6 絮凝后纯化回收溶液的纺丝性能

凝固浴溶液先经絮凝除去非溶解性杂质,再经阴阳离子交换树脂处理后澄清透明。将回收溶剂(NMMO 质量分数为 20%)抽真空浓缩至 NMMO 质量分数为 80% 以上,加入质量分数 10% 的浆粕,在 90 °C 下用 600 孔喷丝板纺丝,所纺纤维的各项性能与用 BASF 新溶剂纺得纤维的性能比较见表 1。

表 1 絮凝回收溶剂与新溶剂的纺丝性能比较

Tab.1 Comparison of the filature capability between the recycling solvent after flocculation and the new

溶剂种类	线密度/ dtex	干强/ (cN·tex <sup>-1</sup> )	湿强/ (cN·tex <sup>-1</sup> )	断裂伸 长率/%
絮凝后回收溶剂	1.66	40.2	35.8	14.1
BASF 的新溶剂	1.67	40.3	35.7	14.2

从表 1 中的数据可以看出,絮凝回收溶剂和新溶剂的纺丝质量基本一致,回收溶剂的再溶解纺丝性能优良,完全可以进行工业化絮凝纯化回收。

## 3 结论

1) 在温度为 50 ~ 70 °C,添加剂 J 用量为 8 mL/L,絮凝剂 M(质量分数为 0.1%)用量为 0.8 mL/L 时,絮凝效果最好。高速搅拌下加入添加剂 J,搅拌反应 15 min 加入絮凝剂 M(质量分数为 0.1%),然后迅速停止搅拌,絮凝物的成块性和沉降速度最好。

2) 絮凝有效地去除了 Lyocell 纤维纺丝凝固浴中的固体悬浮性杂质和未溶解的以胶态或半胶态形式存在的大分子性杂质。

3) Lyocell 纤维纺丝凝固浴溶液经絮凝后大大提高了阴阳离子树脂的处理倍率,有利于 NMMO 溶剂的工业化回收。

4) 絮凝不影响回收凝固浴溶液中 NMMO 的质量与含量,絮凝澄清液经离子交换后,无色透明,再溶解和纺丝性能均良好。 **FZXB**

### 参考文献:

- [ 1 ] 唐人成,赵建平,梅士英. Lyocell 纺织品染整加工技术[M]. 北京:中国纺织出版社,2001.
- [ 2 ] 董奎勇,杨萍. Lyocell 纤维发展概况及趋势[J]. 中国纤检,2004(11): 40 - 42.
- [ 3 ] Thomas Rosenau, Antje Potthast, Herbert Sixta, et al. The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process)[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26: 1763 - 1837.
- [ 4 ] Woodings C R. The development of advanced cellulosic fibers [J]. Int J Biol Macromol, 1995, 17(6): 305 - 309.
- [ 5 ] 吴翠玲,李新平,秦胜利,等. 新型有机纤维素溶剂—NMMO 的研究[J]. 兰州理工大学学报,2005, 31 (2): 73 - 76.
- [ 6 ] 岳文涛,邵惠丽,章潭莉,等. 溶剂法纤维素纤维制备过程中溶剂回收的工艺: 中国, 200410054335. 8[P]. 2005 - 04 - 06.
- [ 7 ] 岳文涛,周美华,邵惠丽,等. 离子交换树脂法纯化和回收 Lyocell 纤维纺丝溶剂 NMMO[J]. 合成纤维, 2002, 31(2): 28 - 30.
- [ 8 ] 穆勒德,曼琴,舒文宁格,等. 净化叔胺氧化物水溶液的方法: 奥地利, 96190934. X [P]. 1997 - 11 - 29.