

УДК 676.18+661.728.86

Д.Г. КРУГЛИЙ, К.М. КЛЕВЦОВ
Херсонський національний технічний університет**ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ЛЛЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ
ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ**

В роботі розглянуті питання, пов'язані з особливістю варіння соломи, короткого льняного волокна і лляної костриці. Обґрунтовано доцільність використання цих компонентів для розробки ресурсозберігаючих і енергозберігаючих технологій та виробництва на їх основі напівфабрикатів, які застосовуються в целюлозно-паперовій промисловості.

Ключові слова: льон, волокно, костриця, целюлоза.

Д.Г. КРУГЛИЙ, К.Н. КЛЕВЦОВ
Херсонский национальный технический университет**ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ**

В работе рассмотрены вопросы, связанные с особенностью варки соломы, короткого льняного волокна и льняной костры. Обоснована целесообразность использования этих компонентов для разработки ресурсосберегающих и энергосберегающих технологий и производства на их основе полуфабрикатов, применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности.

Ключевые слова: лен, волокно, костра, целлюлоза.

D. KRUGLYJ, K. KLEVTSOV
Kherson National Technical University**FEATURES TECHNOLOGY FOR PRODUCING FLAX CELLULOSE
FOR CHEMICAL PROCESSING**

The paper discusses issues related to the feature of the straw pulping, short flax fiber and flax fires. The expediency of using these components for the development of resource-saving and energy-saving technologies and the production of semi-finished products based on them, used in the pulp and paper industry.

Keywords: flax, fiber, wood chips, pulp.

Постановка проблеми

Пошук шляхів раціонального використання продукції та відходів льонозаводів для отримання волокнистих напівфабрикатів присвячені роботи багатьох вчених [1, 2]. Однак докладні комплексні дослідження пошуку раціональної технології переробки соломи, короткого волокна і лляної костриці для виробництва паперу та картону практично відсутні.

Одним із шляхів раціонального застосування льняної соломи, низькосортного волокна і костриці з метою отримання з них целюлозовмісних напівфабрикатів за допомогою натронної, сульфатної або сульфатної варок є актуальним питанням сьогодення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Варка целюлозовмісної сировини з різними хімічними реагентами при підвищених температурах і тиску призводить до отримання технічної целюлози з різним якісним виходом.

Відповідно за величиною виходу технічна целюлоза поділяється на три основні категорії: деревна маса, напівцелюлоза і целюлоза високого і нормального виходу. У різних літературних джерелах вказується кількісна оцінка виходів, але ці категорії технічних целюлозо є загальноновизнаними [3-5].

У технічній целюлозі крім хімічно чистої целюлози містяться основні компоненти; лігнін, геміцелюлоза, смоли, жири; віск та ін. Чим більше в напівфабрикаті геміцелюлози і лігніну, тим більше його вихід. Геміцелюлози покращують папероутворюючі властивості волокна, тоді як лігнін їх погіршує.

Формулювання мети дослідження

На основі проведених поглиблених досліджень властивостей і хімічного складу стебел льону, пропонується розширити сферу застосування компонентів льняного стебла з отриманням на їх основі нових целюлозних напівфабрикатів.

Викладення основного матеріалу досліджень

За допомогою механічної переробки деревної сировини в лісохімічній промисловості отримують подрібнену деревину у вигляді деревних частинок різної форми і розмірів: тріску, стружку, тирсу,

деревну муку і деревний пил (ГОСТ 23246 – 78), які за своїм хімічним складом і фізико-механічних властивостями відповідають компонентам стебла луб'яних культур (табл. 1, 2).

Таблиця 1

Хімічний склад рослинної сировини, %

Компонент	Бавовна	Льон-довгунець		Коноплі		Ялина	Береза
		волокно	костриця	волокно	костриця		
Целюлоза	96,13	63,4-76,4	46-52	67,4	42,9	52,4	45,8
Лігнін	-	2,9-4,9	26,30	6,5	12,5	28,1	21,2
Пентозани	1,52	9,3-11,0	21-22	5,6	21,7	10,0	22,0
Речовини, що екстрагуються:							
– гарячою водою	-	5,3-13,3	3-4	3,8	5,1	1,8	3,5
– 1%-м розчином NaOH	-	12,6	до 17	20,8	22,9	-	-
– спирто-бензолом	0,63	3,3	до 2,2	3,9	1,7	1,1	1,3
Зола	1,12	3,0-3,5	1,0-2,5	3,5	1,9	0,20	0,35

Таблиця 2

Розміри рослинних волокон

Сировина	Довжина L, мм	Ширина b, мкм	Відношення L до b
Бавовна	7-100	12-38	180-8000
Льон-довгунець:			
– волокно	9-70	5-38	200-1800
– костриця	1,0	18	55
Коноплі:			
– волокно	15-95	15-58	35-870
– костриця	1,5	30	65
Хвойна деревина	1,3-5,6	17-47	76-120
Листяна деревина	0,8-1,7	18-45	40-80

Як видно з табл. 1, з усіх наведених представників рослин, бавовна має найвищу хімічну чистоту і містить дуже мало нецелюлозних домішок. Наявність лігніну в технічному лінті, який використовується для одержання целюлози для хімічної переробки, зумовлюється тільки механічними включеннями фрагментів коробочок і лушпайок. Нецелюлозні компоненти в бавовні не мають хімічних зв'язків з целюлозою, що спрощує одержання целюлози [6]. На відміну від бавовни, у деревині значно менший вміст целюлози. У порівнянні з листяною деревиною, у хвойній деревині при практично однаковому вмісті целюлози знаходиться більше лігніну та СЖВ, але менше пентозанів.

Такі лубоволокнисті технічні культури, як коноплі, та льон, складаються з луб'яних волокон та деревної частини (костриці) і, на відміну від бавовняного волокна, мають більший різновид нецелюлозних домішок, які неоднорідні за структурою. Хімічний склад волокна лубоволокнистих рослин значно відрізняється від хімічного складу деревної частини стебла. Луб'яні волокна містять більше целюлози і менше лігніну та пентозанів, ніж костриця [7].

Оскільки для луб'яних волокон потрібна більш м'яка хімічна обробка, ніж для виділення целюлози із костриці, тому складно отримати якісну целюлозу із технічних культур без значного зменшення міцності волокна.

Залежно від призначення технологічну тріску для целюлозно-паперового виробництва виготовляють за ГОСТ 15815 – 83 трьох марок: Ц-1, Ц-2 і Ц-3. Тріска марки Ц-1 призначена для вироблення сульфатної целюлози і деревної маси з регламентованою засміченістю, тріска марки Ц-2 – для вироблення сульфатної целюлози і деревної маси для паперу та картону з нерегламентованою засміченістю, а також сульфатної і бісульфатної целюлози для паперу та картону з регламентованою засміченістю, тріска марки Ц-3 – для вироблення сульфатної целюлози і різних видів напівцелюлози для паперу та картону з нерегламентованою засміченістю. Якість технологічної тріски для целюлозно-паперової промисловості визначається породою деревини, геометричними розмірами частинок, дефектами обробки торцевих зрізів, домішками кори, гнилі і сторонніх включень.

Найбільш широке застосування знаходять сосна, ялина, ялиця, осика, береза і модрина. Для вироблення сульфатної і бісульфітом целюлози споживається деревина ялини та ялиці з обмеженими

домішками до 10% листяних порід. Деревна маса виробляється тільки з деревини ялини та ялиці без домішки листяних порід.

Сировина для виробництва деревостружкових плит

За ГОСТ 15815 – 83 щепу для виробництва деревостружкових плит виготовляють марки ПС. Якість тріски визначається породою деревини, геометричними розмірами частинок і змістом домішок. Кут зрізу частинок і якість крайок не регламентують.

Породи деревини при виготовленні тріски марки ПС стандарт не обмежує. Допускається використання всіх листяних і хвойних порід. Відомо, однак, що породи деревини дуже впливають на фізико-механічні властивості деревостружкових плит. Міцність їх тим вище, чим менше щільність вихідної деревини. При однаковій кількості сполучного плити з хвойних і м'яколистяних порід приблизно на 20% міцніше плит з березової і на 40% міцніше плит з букової деревини. Високі показники міцності плит з деревини низької щільності пояснюються тим, що при одній і тій же вихідній масі обсмолювання стружки з менш щільного деревини займає більший обсяг. При пресуванні виходить більш тісний зв'язок між частинками через їхню велику кількість в одиниці об'єму плит і більш розвиненою сумарною поверхні контакту.

З деревини осики, незважаючи на її невисоку щільність, плити виходять більш низької міцності, так як крім щільності велике значення мають і показники міцності вихідної сировини.

Деревні частки з осики мають підвищену ворсистість і більш інтенсивно вбирають в'язучу речовину, в результаті чого знижується міцність їх склеювання.

У виробництві тришарових деревостружкових плит для зовнішніх шарів рекомендується використовувати деревину хвойних порід, для внутрішнього шару – деревину твердолистяних.

При такому розподілі сировини, за інших рівних умов виходять плити з високими показниками міцності на вигин і розтягнення перпендикулярно пластин. Дуже важливо забезпечити постійний породний склад сировини. Поставка тріски марки ПС допускається з суміші різних порід, але їх кількісний склад слід узгоджувати зі споживачем.

Геометричні розміри тріски для деревостружкових плит встановлені стандартом в наступних межах: довжина тріски за волокном повинна бути в межах від 10 до 60 мм, товщина – не більше 30 мм. В трісках марки ПС масова частка великої фракції частинок розмірами понад 30 мм повинна бути не більше 5%. Кондиційна фракція розміром від 5 до 30 мм повинна становити не менше 8 5%, а масова частка дрібної фракції – не більше 10%.

Сировина для виробництва деревоволокнистих плит

За ГОСТ 15815 – 83 щепу для виробництва деревоволокнистих плит виготовляють марки ПВ. Якість тріски визначається породою деревини, геометричними розмірами і змістом домішок. Тріска марки ПВ повинна бути без м'ятих крайок, з кутом зрізу частинок 30-60 °. Якість тріски, що не відповідає цим вимогам, не повинно перевищувати 30% обсягу партії.

Породу деревини для виробництва деревоволокнистих плит застосовують без обмежень (як хвойні, так і листяні).

При мокрому способі виробництва переважно переробляють деревину хвойних порід, при сухому – листяних.

Підвищений вміст в деревині листяних порід легкогідролізуємих речовин погіршує якість зворотних вод, знижує вихід волокнистої маси при переробці мокрим способом.

Менша, приблизно в 3 рази, довжина волокна в порівнянні з трахеїдами хвойних порід позначається і на механічні властивості плит. Однак завдяки вдосконаленню технології виробництва і застосування зміцнюючих добавок частка листяних порід деревини для виробництва плит мокрим способом значно зросла. Деякі підприємства повністю перейшли на використання цієї деревини. Поставка тріски марки ПВ допускається з суміші хвойних і листяних порід тільки за погодженням із споживачем.

Геометричні розміри тріски встановлені наступні: довжина частинок у напрямку волокон повинна бути в межах від 10 до 35 мм, товщина – не більше 5 мм. Масова частка кондиційної фракції з розміром частинок від 10 до 30 мм повинна бути не менше 79%. Масова частка великої фракції з розміром частинок більше 30 мм і дрібної фракції з розмірами частинок від 5 до 10 мм допускається не більше ніж по 10%. Відсів частинок розмірами менше 5 мм обмежений і повинен бути не більше 1%.

Сировина для гідролізного виробництва

В залежності від призначення тріски для гідролізного виробництва виготовляють за ГОСТ 15815 – 83 трьох марок: ГП-1, ДП-2 і ГП-3. Тріска марки ГП-1 призначена для вироблення спирту, дріжджів, глюкози і фурфуролу, марки ГП-2 – для вироблення харчового кристалічного ксиліту, марки ГП-3 – для вироблення фурфуролу і дріжджів при двофазному гідролізі.

Якість крайок і кут зрізу частинок в тирсі для гідролізу не враховують.

Породний склад сировини при виробленні тріски ГП1-1 залежить від профілю гідролізного виробництва і виду одержуваної продукції.

Для спиртового і дріжджового виробництва придатна деревина усіх хвойних і листяних порід. Однак суміш деревини допускається в будь-якому співвідношенні порід тільки для заводів дріжджового профілю. У виробництві спирту використовують тріску, що складається не менше ніж на 70% з хвойної або листяної деревини, з домішкою відповідно листяної або хвойної не більше 30%. Для гідролізних заводів фурфурольного профілю придатна тріска ГП-1 з сировини будь-яких листяних порід, однак масова частка деревини хвойних порід допускається не більше 5%. Для виробництва глюкози використовують деревину тільки хвойних порід без домішок листяних.

Тріску марки ГП-2 для виробництва ксиліту виробляють тільки з деревини берези з домішкою осики не більше 10%.

У виробництві фурфуролу і дріжджів при двофазному гідролізі також використовують тільки листяні породи. В цьому випадку тріску марки ГП-3 виготовляють з деревини берези, бука, клена, дуба і граба з обмеженою домішкою осики не більше 10%.

Геометричні розміри частинок тріски всіх марок для гідролізних виробництв нормуються по довжині волокна в межах від 5 до 35 мм, за товщиною не більше 5 мм. Ширина щепи не регламентується. Зі збільшенням розмірів частинок зменшується питома щільність завантаження сировини в гідролізних апаратах, сповільнюється процес просочення, що призводить до зменшення швидкості процесу гідролізу. З більших частинок повільніше йде процес дифузії цукру в навколишню рідину, знижується його вихід. Чим більше частки, тим менше вихід цукру. Так, при переробці тирси вихід цукру досягає 50% абсолютно сухої маси. При переході від тирси до тріски розміром 10x50 мм вихід цукру зменшується на 4-10%, а при переробці ще більшої тріски розміром 15x60 мм вихід цукру падає на 25%.

Фракційний склад тріски однаковий для марок ГП-1 і ДП-2. Масова частка кондиційної фракції розміром від 5 до 30 мм повинна становити не менше 90%. Велика фракція частинок розміром понад 30 мм і дрібна фракція розміром менше 5 мм повинні складати не більше ніж 5%. Фракційний склад тріски марки ГП-3 дещо відрізняється, хоча зміст великої фракції регламентується в тих же межах.

Відомо, що з тирси у гідролізному виробництві отримують великий вихід цукру. Однак їх домішки в трісці небажані, так як процес гідролізу вимагає рівномірного гранулометричного складу сировини. Тому поставки гідролізним заводам тирси і щепи повинні проводитися окремо, зі зменшенням діаметра сировини. Підвищений вміст кори в трісках можливо, але вимагає коригування кислотного режиму варіння. Більш жорстко регламентується вміст кори в трісках марок ГП-2 і ГП-3, де її масова частка – не більше 3%.

Технологічний режим варіння лляної целюлози

Аналіз існуючих вимог, запропонованих для підготовки деревної сировини та подальшому її хімічному переробленні, дозволив встановити оптимальні технологічні режими варіння лляної целюлози. При хімічній обробці соломи і відходів льонозаводів білими лугами, в якості хімічних реагентів застосовували: їдкий натр, їдкий натр і сульфат натрію, їдкий натр і моносульфат натрію. Варіння здійснювалися періодичним методом в автоклаві при модулі ванни 1:10 і рН середі 9-11. Залежно від ступеня хімічної і механічної обробки рослинної сировини були отримані різні волокнисті напівфабрикати: деревну масу, напівцелюлозу і целюлозу.

Для отримання деревної маси обробку сировини проводили при температурі 5-95°C протягом 30-60 хв., потім відпрацьований розчин відокремлювався, а отриманий волокнистий напівфабрикат додатково розмелювали.

Процес виробництва хімічної деревної маси з соломи, короткого льняного волокна і костриці складається з наступних основних операцій:

- 1) сортування і різання сировини;
- 2) приготування варильного розчину;
- 3) хімічна обробка варильним розчином;
- 4) відділення від відпрацьованого лугу;
- 5) механічний поділ на волокна;
- 6) зневоднення та сушка.

Виробництво напівцелюлози складається з двох ступенів обробки: хімічної і механічної. У процесі хімічної обробки із недеревної сировини видаляється лігнін і геміцелюлози, а при механічній – під дією гарячого розмелювання відбувається поділ на волокна. Варка лляної сировини проводилася при температурі 90-180°C, протягом 1-5 годин.

Технологія варіння лляної сировини включає наступні операції:

- 1) підготовка сировини;
- 2) приготування варильного розчину;
- 3) варка;
- 4) розмелювання при $t = 90-100^{\circ}\text{C}$;
- 5) промивання маси;

- б) віджимання до сухості 60% і більше;
- 7) сортування.

Загальна схема виробництва целюлози з короткого волокна і лляної костриці складається з наступних стадій:

- 1) підготовка сировини (очищення костриці від пилу і різання короткого волокна);
- 2) приготування варильного розчину;
- 3) замочування сировини в варильному розчині протягом 24 год.;
- 4) промивання;
- 5) очищення, зневоднення і сушка.

Варіюючи рН середовища на різних стадіях варіння, часом і складом варильного розчину, можна отримати різні волокнисті напівфабрикати з наперед заданими властивостями.

Результати варіння компонентів лляного стебла за лужним і кислотним способами наведені в табл. 3-7.

Таблиця 3

Технологічний режим варіння лляної костриці натронним способом

Режим варіння		Склад варильного розчину		Напівфабрикат	
температура, °С	тривалість, хв	NaOH, г/л	вихід, %	категорія напівфабрикату	
5-95	30-60	20-30	85,1-90,3	д.м. і п.ц.	
90-120	30-150	10-15	83,3-90,3	д.м. і п.ц.	
120-140	180	15-30	80,1-70,7	п.ц.	
160-170	180-300	30-40	59,5-69,7	п.ц. і ц.в.в.	
180	180-300	20-40	58,5-52,4	ц.в.в.	
180-190	60	60	62,5	ц.в.в.	
170-180	180	45-50	37,0-43,0	ц.в.в.	
180-190	120-140	50-60	32,5-34,7	ц.в.в.	

Примітка: д.м. – деревна маса; п.ц. – напівцелюлоза;

ц.в.в. – целюлоза високого виходу; ц.н.в. – целюлоза нормального виходу.

Таблиця 4

Технологічний режим варіння лляної костриці сульфитним способом

Режим варіння		Склад варильного розчину		Напівфабрикат	
температура, °С	тривалість, хв	NaOH, г/л	NaSO ₃ , г/л	вихід, %	категорія напівфабрикату
160-170	180-300	20	10	78,4-82,4	п.ц.
160-170	180-300	30	20	72,1-76,6	п.ц.
160-170	180-300	40	30	67,2-70,9	п.ц.
160-170	180-300	20	5	80,0-80,9	д.м. і п.ц.
160-170	180-300	30	10	75,8-79,8	п.ц.
160-170	180-300	40	15	69,1-73,5	п.ц.
180	180-300	40	15	54,0-58,1	ц.в.в.
180	180-300	40	30	52,0-56,1	ц.в.в.
190	180-210	50	20	36,5-38,0	ц.в.в.

Таблиця 5

Технологічний режим варіння лляної костриці сульфатним способом

Режим варіння		Склад варильного розчину		Напівфабрикат	
температура, °С	тривалість, хв	NaOH, г/л	NaSO ₃ , г/л	вихід, %	категорія напівфабрикату
160-170	180-300	20	5	66,2-85,5	п.ц. і п.ц.в.в.
160-170	180-300	30	10	60,2-79,8	п.ц.
160-170	180-300	40	15	54,5-69,1	п.ц. і ц.в.в.
180-190	180-210	50	15	43,0-48,0	ц.в.в.

Таблиця 6

Технологічний режим варіння лляної соломи натронним способом

Режим варіння		Склад варильного розчину	Напівфабрикат	
температура, °С	тривалість, хв	NaON, г/л	вихід, %	категорія напівфабрикату
160-170	180-300	15-30	90,0-83,8	д.м. и п.ц.в.в.
180	180-300	30-40	81,2-75,7	п.ц.в.в. и п.ц.
180-190	300	50-60	72,3-70,1	п.ц.
180-190	120-300	70-80	69,5-66,8	п.ц.
180-190	180-240	80-100	65,2-62,1	п.ц.
180-190	180-300	100-110	63,1-60,1	п.ц.

Таблиця 7

Технологічний режим варіння короткого лляного волокна натронним способом

Режим варіння		Склад варильного розчину	Напівфабрикат	
температура, °С	тривалість, хв	NaON, г/л	вихід, %	категорія напівфабрикату
120-140	180	15-30	85,2-75,1	п.ц.
160-170	180-300	30-40	65,1-70,5	п.ц.
170-180	180-300	20-40	60,5-57,4	ц.в.в.
170-180	180-240	45-50	45,1-43,7	ц.н.в.
180-190	120-240	50-60	35,7-38,6	ц.н.в.

Висновки

Аналіз експериментальних досліджень показує, що отримання целюлози високого виходу з лляної костриці можливо при температурі 160-170°C і тривалості варіння 180-300 хв при концентрації варильного розчину NaON 30-40 г/л (табл. 3).

Варіння необроблених стебел лляної соломи натронним способом дозволяє отримати вихід целюлози від 60,1 до 90,0% (табл. 6).

Якщо в якості сировини використовувати коротке лляне волокно, то целюлозу високого виходу можна отримати при температурі варіння від 170 до 160°C і тривалості варіння 180-300 хв при концентрації варильного розчину NaON 45-50 г/л (табл. 7).

Отримані дані свідчать про доцільність використання соломи, низькосортного короткого волокна і лляної костриці для виробництва волокнистих напівфабрикатів.

Таким чином, лляну сировину, оброблену різними хімічними способами, можна використовувати в целюлозно-паперовій промисловості як в окремому вигляді, так в суміші з іншими матеріалами.

Список використаної літератури

1. Cantillo Beato Juan A., Ruiz Hernandez, Fdolfo M., Iglesias Gerardo B. Estudio preliminar de la nitracion de la celulosa del bagazo//Tecnol. Guim.- 1986.- №2.- P.54-62.
2. Клевцов К.Н. Ресурсосбережение в отрасли первичной переработки лубяных культур / К.Н. Клевцов, Л.А. Чурсина, А.А. Решетей // Ресурсосберегающие технологии в первичной переработке натуральных волокон. сб. науч.тр. – К.: УкрИНТЭИ. – 1995. – С. 5-8.
3. Ресурсосберегающие технологии заводов по переработке текстильного сырья: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. / Л.А. Чурсина, О.Ф. Богданова, К.Н. Клевцов и др. – К.: ИСМО, 2000. – 76 с.
4. Технология целлюлозы: В 3 т. /Непенин Ю.Н. - М.: Экология, 1994.- Т.3: Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы. -592 с.
5. Даревский Ю.С., Ходырев В.И., Латош М.В., Кушнер М.А. Изучение химии процессов получения льяной целлюлозы// Химия древесины.- 1985.-№5.-С.38-42.
6. Примаков С.П., Барбаш В.А. Технологія паперу та картону: Навчальний посібник для вузів.-К.: Екмо, 2002.-396 с.
7. Соболев М.А. Химия льна и лубоволокнистых материалов. - М: Гизлеспром, 1963.-120 с.