

УДК 677.027.5.04

## **ПЕРЕРАБОТКА ЛЬНЯНОЙ СОЛОМЫ МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Богданова О.Ф., к.т.н.,

Головенко Т.Н., к.т.н.,

Князев А.В., к.т.н.

Херсонский национальный технический университет

Тел. (0552) 51-71-72

***Аннотация*** – в данной работе освещены результаты исследований по переработке стеблей льна-кудряша механо-химическим способом с целью получения отечественной целлюлозы. Полученная качественная целлюлоза из соломы льна-кудряша может расширить сырьевую базу целлюлозно-бумажного производства Украины.

***Ключевые слова*** – стебли, солома, лен-кудряш, механическая переработка, химический способ, целлюлоза.

*Постановка проблемы.* При производстве целлюлозы на Украине одним из основных вопросов является вопрос о сырьевой базе. Как известно, сырьем для этой продукции служит техническая древесная целлюлоза, получаемая варкой древесины хвойных пород по сульфитному способу.

Однако наша страна не обладает лесными насаждениями в достаточной мере и поэтому отечественная бумажная промышленность собственной сырьевой базы не имеет. В связи с вышеизложенным, производители целлюлозы вынуждены закупать значительное количество сырья за границей, что, с одной стороны, удорожает стоимость готовой продукции, а, с другой стороны, затрудняет работу транспорта.

*Анализ последних исследований.* Украина, как земледельческий район, производящий рожь, пшеницу, ячмень, овес, согласно статистических данных, ежегодно дает от 16 до 24 млн. тон соломы, из которой не более 0,2% используется как промышленное сырье.

Для производства целлюлозы наиболее ценным источником сырья, наряду с древесиной и однолетними растениями, считаются лубяные волокна, которые по своей форме и размерам напоминают либрифорные волокна лиственной древесины. Средняя длина волокон соломы составляет 1,0 - 1,5 мм, среднее отношение длины к ширине 50:-:100:1. Сырьем для получения целлюлозы могут быть не только

хвойные, но и лиственные породы деревьев и однолетние растения. Для этого может оказаться пригодным и лен-кудряш, который, главным образом состоит на 75% из целлюлозы. Данную культуру сеют, в основном для сбора семян, из которых получают ценное льняное масло. Такая практика широко распространена в странах Европы, а, особенно, в США. Солома льна-кудряша сжигается и только в небольших количествах перерабатывается на низкосортную паклю.

При этом, как показали научные исследования, в льняном стебле имеются пучки, состоящие из длинных малодревесневших волокон (10% лигнина). Древесина (костра) содержит 28% лигнина.

В США и в Канаде перерабатывают некоторое количество пеньковой полумассы на целлюлозу для производства филигранной и других тонких сортов бумаги, от которых требуется высокая прочность, например, бумаги для воздушной почты, документной и для денежных знаков [1].

Переработка соломы льна-кудряша, то-есть декортикация стеблей, представляет собой большие трудности, поскольку в них, в отличие от тресты, содержатся еще одревесневшие клетки, клетки эпидермиса и большие сосуды. За наружным слоем эпидермиса имеется паренхимная ткань с пучками лубяных волокон в виде концентрированного слоя. Эта волокнистая часть стебля отделена камбиальным слоем от внутренней древесинной его части (костры). Лубяные волокна крепко связаны с остальной частью стебля клеящими веществами, так называемыми пектинами. Чтобы ослабить или нарушить эту связь, необходимо пектиновые вещества превратить в растворимое состояние. Для этого стебли льна на полях при естественных природных условиях подвергают расстилу (стланцевая треста) или мочке в специальных производственных емкостях (моченцовая треста).

Обращает на себя внимание тот факт, что при переработке стланцевой или моченцовой тресты традиционные режимы получения целлюлозы (варка) не обеспечивают достаточного провара и бумага получается с большим содержанием костры. Кроме того, в полученной целлюлозе остаются зольные вещества. Как известно, остатки золы в бумажном изделии служат причиной его недолговечности и снижении качественных свойств.

*Постановка задания.* Целью нашей работы является изучение влияния механо-химического способа переработки соломы льна-кудряша для получения качественной целлюлозы с возможностью ее применения в бумажной промышленности.

*Основная часть.* Для проведения исследований, а, именно, получения целлюлозы, в качестве источника сырья применяли стебли соломы льна-кудряша. Данные стебли подвергались механической обработке (декортикации), а затем проводили щелочную варку.

При выборе оборудования для выделения луба руководствовались его доступностью, а также наличием на отечественных производствах. Традиционный процесс выделения луба из соломы льна-кудряша представлен на рис. 1.

Процесс сушки проводят в сушильных машинах. Проминают стебли подсушенной соломы на мяльных машинах с 25 парами рифленых вальцов, которые являются ее основной рабочей частью. Данные вальцы расположены параллельно друг другу в специальной станине и имеют разный профиль: от крупных профилей в начале машины, до более мелких – в конце. Данные мяльные машины предназначены для декортикации всех видов льняной соломы.



Рис. 1. Процесс выделения луба из соломы льна

После мятья полученная кудель проходит через трясильно-трепальную машину – куделеочиститель, который предназначен для переработки турбинных отходов. Он состоит из неподвижного подающего стола, питающего валика, бильного барабана, трясилки и пневматического устройства. Этот куделеочиститель устанавливается непосредственно за мяльной машиной; все вместе представляет собой единый мяльно-трепально-трясильный агрегат.

Применение механического способа обработки соломы льна-кудряша на декортикационной установке заключается в целесообразности предварительного, в нужной степени, разделения лубяных и древесных частей стебля. Это соответствует требованиям технологического процесса варки, так как лубяное и древесное волокно одного и того же сырья требует различных режимов варки.

При декортикационной обработке механическим путем в стебле соломы разрушается связь между лубоволокнистой и древесной его частью, что обеспечивает интенсивное проникновение варочного

раствора. Учитывая некоторые потери при обработке, выход луба из соломы льна-кудряша составляет 20–22% и 77% одревесневших волокон. Степень закорстности луба 10–15%. Значительно закорстивший луб повышает зольность этого материала.

Поэтому нужна тщательная сортировка и очистка закорстившего волокна перед его химической обработкой. Для того, чтобы свести закорстивший к минимуму, то есть 1-2%, необходим весьма тщательный прочес полученного материала.

Для переработки льняной соломы существует много химических способов, но лишь немногие из них имеют промышленное значение. Большая часть предложенных способов основана на применении щелочей, например, гидрата окиси натрия, гидрата окиси вместе с сульфидом натрия, карбоната натрия, извести, тринатрийфосфата и сульфита натрия. Кроме этого, предлагается хлор и азотная кислота.

Чтобы получить из соломы высококачественную целлюлозу, необходимо стремиться к увеличению содержания в продукте альфа-целлюлозы и к уменьшению его зольности. Этим определяется выбор способа варки соломы льна-кудряша. Для удаления спутников клетчатки (лигнина, пентозанов и др.) пригодны все основные методы получения целлюлозы (натронный, сульфитный, сульфатный и моносульфатный). Но для перевода в раствор зольных составных частей исходного материала, состоящих в главной массе до 70% из кремниевой кислоты, необходимо применять только щелочные способы. В данной работе использовались три щелочных способа делигнификации луба льна-кудряша: натронный, сульфатный и моносульфитный [2, 3].

Процесс производства целлюлозы по механо-химическому способу состоит из следующих операций:

- резка сырья;
- сортировка сырья;
- механическая обработка (декортикация);
- предгидролиз;
- щелочная варка сырья;
- промывка щелочной целлюлозы;
- сортировка целлюлозы;
- отбелка целлюлозы;
- промывка целлюлозы;
- сушка целлюлозы.

В результате проведенных опытов установлены оптимальные условия химической обработки луба льна-кудряша. Итак, при сульфатном способе, количество химикатов при расходе активной щелочи составляет: NaOH – 15%, Na<sub>2</sub>S – 5% к весу сырья; при натронном способе – NaOH – 15–20%; при моносульфатном способе, состоящем главным образом из

сернистонатриевой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , концентрация ее составляет 10%, т.е. оптимальное соотношение  $\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{SO}_3$  можно считать 2:1.

Щелочные варки осуществлялись в лабораторном котле периодического действия при  $\text{pH} = 12,0$ . Сульфатная и натронная варка проводились при температуре  $160-180^\circ\text{C}$  и давлении  $0,7-1,2$  МПа, тогда как моносльфитная – при температуре  $130-150^\circ\text{C}$  и давлении  $0,6-1,2$  МПа. Химический состав щелочной целлюлозы при различных способах определялся по известным методикам. Для сравнения данные образцов щелочной целлюлозы, полученной при сульфатном, натронном и моносльфитном способах варки, после декорткации стеблей и без их декорткации, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительные качественные показатели щелочной целлюлозы с декорткацией стеблей и без нее

№ з/п	Химический состав щелочной целлюлозы	Значения щелочной целлюлозы					
		механо-сульфатная	сульфатная	механо-натронная	натронная	механо-моносльфитная	моносльфитная
1.	Выход, %	59,5	55,5	57,5	53,1	45,5	40,5
2.	Лигнин, %	2,18	2,65	2,38	2,85	3,15	3,85
3.	Зольность, %	1,75	2,18	2,25	2,55	3,65	3,72
4.	Альфа-целлюлоза, %	90,1	84,19	89,15	82,47	79,12	72,47
5.	Пентозаны, %	5,92	6,32	6,52	6,98	12,5	14,12

Анализ полученных результатов показывает эффективность действия механической обработки (декорткации) перед щелочными варками, т.е. снижается зольность и повышается содержание альфа-целлюлозы. Наглядно иллюстрируется преимущество механической обработки соломы льна-кудряша перед сульфатной варкой по сравнению с традиционной сульфатной, натронной и моносльфитной. Однако и ее показатели значительно хуже установленных данных для высококачественной целлюлозы.

Для получения щелочной целлюлозы из соломы льна-кудряша применялся перед щелочными варками водный предгидролиз. Жесткие условия предгидролиза могут вызвать конденсацию лигнина из луба льна-кудряша, поэтому необходимо опытным путем находить оптимальные условия предгидролиза, которые не вызывают торможения делигнификации при последующих щелочных варках и в то же время

способствуют достаточно эффективному удалению пентозанов и низкомолекулярных фракций.

По результатам исследований хорошие результаты получаются, если водный предгидролиз луба льна-кудряша проводить после механической обработки перед основными щелочными варками при температуре 155-170<sup>0</sup>С в течение 30-60 минут. Качественные показатели щелочной целлюлозы, полученной сульфатным, натронным и моносulфитным способами варки с декортикацией и с предварительным водным гидролизом представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Химический состав образцов механо-химической целлюлозы с предгидролизом

№ з/п	Химический состав механо-химической целлюлозы с предгидролизом	Значения механо-химической целлюлозы с предгидролизом		
		механо-сульфатной	механо-натронной	механо-моносульфитной
1.	Выход, %	56,5	54,2	42,65
2.	Лигнин, %	1,8	2,00	3,05
3.	Зольность, %	1,2	1,40	2,90
4.	Альфа-целлюлоза, %	94,1	92,75	79,57
5.	Пентозаны, %	2,5	2,9	8,05

Проведение водного предгидролиза перед механо-сульфатной, механо-натронной и механо-моносulфитной варкой значительно снижает количество зольности целлюлозы, которая находится в пределах 1,2-2,9 %, чем при основной сульфатной, натронной и моносulфитной варке и на удаление низкомолекулярных фракций. При механо-сульфатном способе с предгидролизом значительно снижаются пентозаны в 2,4 раза по сравнению с механо-сульфатным без предгидролиза и целлюлоза имеет буроватый цвет. Но в таком виде она не пригодна для выработки белой бумаги.

Поэтому в дальнейшем для улучшения качественных показателей полученной целлюлозы проводили ее отбелку. Отбелку льняной целлюлозы проводили в одну стадию, которая заключается в воздействии перекиси на свежую целлюлозную массу при контролируемых условиях температуры, щелочности и концентрации. Процесс перекисной отбелки состоит из трех этапов:

- 1) быстрого и полного смешивания раствора перекиси с массой;
- 2) выдерживания смеси до окончания отбелки;
- 3) обработки массы восстанавливающими и нейтрализующими средствами для уничтожения остающихся следов перекиси в массе.

Перекисную отбелку полученной льняной целлюлозы при механо-сульфатном способе с предгидролизом проводили при расходе от 0,5 до 5,0% перекиси водорода при температуре 50-90<sup>0</sup>С. Перекись каталитически разлагается в присутствии железа, меди, свинца и некоторых энзимов. Для того, чтобы помешать каталитическому влиянию следов этих металлов и стабилизировать белильный раствор, во время его приготовления к перекиси добавляют силикат натрия с концентрацией от 3,0 до 5,0%. Для разрушения остатков перекиси к концу периода отбелки в нейтрализующее вещество вводят восстановитель. Подкисление массы до рН = 5,5-6,5 повышает белизну. Лучшим средством для этой цели является раствор сернистой кислоты, так как она не только снижает рН, но и разрушает оставшуюся перекись. Обычно на это требуется концентрация кислоты SO<sub>2</sub> от 0,3 до 1,0% от веса сухой массы [5].

Испытание качественных свойств небеленой и беленой целлюлозы проводили в соответствии с ГОСТ 14363.4-89. Размол проводили в течение 10-15 минут в стандартном аппарате до степени помола 45<sup>0</sup>-60<sup>0</sup> ШР. Затем целлюлозу отливали на листоотливном аппарате, отливки подсушивали и определяли их физико-механические показатели. Результаты исследований качественных характеристик полученной небеленой и беленой целлюлозы из стеблей соломы льна-кудряша по механо-сульфатному способу с предгидролизом представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Сравнительные данные целлюлозы беленой и небеленой, полученной по механо-сульфатному способу с предгидролизом

№ з/п	Физико-механические характеристики целлюлозы	Наименование способов обработки целлюлозы	
		Небеленая	Беленая
1.	Степень помола, <sup>0</sup> ШР	52	51
2.	Разрывная длина, м	5430	5425
3.	Сопротивление на растяжимость, %	4,10	3,95
4.	Число двойных перегибов, шт.	115	113
5.	Сопротивление надрыва, г	43,0	40,0
6.	Альфа-целлюлоза, %	94,1	93,9
7.	Зольность, %	1,5	0,5
8.	Белизна, %	21,5	74,0

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что механо-сульфатный способ с предгидролизом дает возможность получить достаточно прочную льняную целлюлозу по всем физико-

механическим характеристикам за исключением сопротивления надрыва. Относительно низкое сопротивление надрыва обусловлено, по-видимому, малой длиной волокна, однако надо заметить, что луб меньше укорачивается при размоле и поэтому сопротивление надрыва мало снижается в процессе бумажного производства. Особенностью перекисной отбелки, как белящего реагента, является то, что она хорошо отбеливает сорные примеси, находящиеся в образце льняной целлюлозы.

Как показали результаты проведенных исследований, обработка льняной целлюлозы перекисью водорода повышает ее отбелку в 3,4 раза (т.е. белизна ее составляет 74%). Кроме этого, перекисная отбелка льняной целлюлозы снижает зольность льняной целлюлозы в 3 раза и сохраняет содержание альфа-целлюлозы и ее прочностные свойства.

Критический анализ стандартных требований к технической беленой и небеленой целлюлозе дал возможность определить основные физико-механические показатели качества льняной целлюлозы, по которым можно прогнозировать функциональное ее предназначение для целлюлозно-бумажного производства.

*Выводы:* в результате проведенных исследований получена качественная целлюлоза из стеблей соломы льна-кудряша по сульфатному способу с предварительной их механической обработкой и предгидролизом. Качественные физико-механические характеристики льняной целлюлозы объясняют ее целесообразность получения и многофункциональное использование в целлюлозно-бумажной промышленности.

#### Литература:

1. *Живетин В.В.* Лен и его комплексное использование / В.В. Живетин, Л.Н. Гинзбург, О.М. Ольшанская // – М.: Информ. - Знание, 2002. – С.400.

2. *Поляков Ю.А.* Производство сульфатной целлюлозы / Ю.А. Поляков, В.Н. Рошин // – М.: Лесная промышленность, 1987. – С.312.

3. *Шитов Ф.А.* Технология целлюлозно-бумажного производства / Ф.А. Шитов // М.: Лесная промышленность, 1978. – С.384с.

4. *Непенин Ю.Н.* Технология целлюлозы / Ю.Н. Непенин // – М.: Лесная промышленность, 1990. – Т.2: Производство сульфатной целлюлозы. – С.600.

5. Деклараційний патент на винахід. Спосіб відбілювання лляного целюлозного напівфабрикату / Богданова О.Ф., Путінцева С.В., Чурсіна Л.А. // № 33428 А від 15.02.01. Бюл. № 1 2001 р.



## **ПЕРЕРОБКА ЛЛЯНОЇ СОЛОМИ МЕХАНО-ХІМІЧНИМ СПОСОБОМ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЯКІСНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ**

Богданова О.Ф., Головенко Т.М., Князев О.В.

*Анотація* – у даній роботі висвітлено результати досліджень по переробці стебел льону-кудряша механо-хімічним способом з метою отримання вітчизняної целюлози. Отримана якісна целюлоза зі стебел соломки льону-кудряша розширить сировинну базу целюлозно-паперової промисловості України.

## **PROCESSING FLAX STRAW MECHANOCHEMICAL METHOD TO OBTAIN QUALITATIVE OF CELLULOSE**

Bogdanova O., Golovenko T., Knyazev A.

### *Summary*

**In this work, the results of research on processing flax stalks mehanhimicheskim way to obtain domestic cellulose. Getting quality cellulose from straw flax can expand the raw material base of cellulose and paper production in Ukraine.**