

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ ДЛЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В данной работе освещены результаты исследований по переработке льняной костры с целью получения отечественной качественной целлюлозы, которая позволит расширить сырьевую базу целлюлозно-бумажного производства Украины.

Ключевые слова: костра, химическая обработка, механическая переработка, предгидролиз, целлюлоза, сырье.

O.F. BOGDANOVA, T.N. GOLOVENKO

Kherson National Technical University

USE LINEN STRAW FOR CELLULOSE AND PAPER PRODUCTION

Abstract – The article presents the results of a feasibility study of processing flax straw on the sulphate process with machining and prehydrolysis. From the work done can be concluded that the straw of flax is acceptable raw material for the production of semi-finished product, recyclable wrapping and other commodity grades of paper; campstraw after bleaching pulp can - serve for the manufacture of paper cultivars, however, due to the short length of its fibers - only composition long-fiber material.

To verify these findings, and treatment must be straw in the factory. Thus, the study of standard technical requirements for bleached and unbleached pulp, made it possible to determine the main physical and mechanical parameters of quality flax pulp, which can predict its functional purpose for pulp and paper production. Getting quality cellulose from straw flax can expand the raw material base of cellulose and paper production in Ukraine.

Keywords: straw, chemical process, machining, prehydrolysis, cellulose, raw.

Вступление

Целесообразность расширения сырьевой базы бумажной промышленности за счет использования льняных отходов обусловлена, во-первых, наличием достаточных ресурсов льняного волокна для производства наиболее высоких технических сортов бумаги, а во-вторых, необходимостью укрепления и удешевления сырьевой базы отрасли. Использование местных сырьевых ресурсов на отечественных предприятиях является важнейшей народнохозяйственной задачей, поскольку, в данное время себестоимость целлюлозы из соломы составляет около 40%.

Постановка проблемы

Льняные отходы, в особенности льняная костра, является ценным сырьем для получения целлюлозы в производстве массовых сортов бумаг. Обращает на себя внимание достаточное количество этого сырья. Так как каждый льнозавод имеет ежегодно, в зависимости от его мощности 2,5–6 тыс. тон костры. Но, к сожалению костра, как сырье в бумажном производстве, применяется очень редко, можно сказать, почти не используется целлюлозными заводами, невзирая на научные факты ее совершенной пригодности. Причиной такого положения можно считать относительно малые масштабы производства целлюлозы из соломы однолетних растений, которые составляют всего 7% от общей массы продукции. Тем не менее, следует отметить, что при определенной технологии переработки костры она пригодна для дальнейшего использования в бумажной промышленности. Поэтому целью работы является изучение различных способов пропитки (мацерации) льняной костры для получения высокосортной целлюлозы в производстве бумаги.

Анализ и обобщение результатов

Для достижения цели работы в лаборатории переработки лубяных культур Херсонского национального технического университета ведущими учеными было проведено ряд исследований, а также определен химический анализ льняной костры. Полученные данные сравнивали с другими данными сырья, которое традиционно используется для производства целлюлозы (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительный анализ химического состава разного вида сырья для производства целлюлозы

№ з/п	Компонент	Костра	Солома(пшеничная)	Береза	Сосна
1.	Целлюлоза	45,6	44,3	45,8	52,4
2.	Лигнин	27,9	24,48	21,2	28,1
3.	Пентозами	26,2	18,98	19,3	10,4
4.	Смоли, жиры и воск (СЖВ)	6,4	3,71	1,6	3,4
5.	Зола	2,88	5,51	0,52	0,4

Анализ данных таблицы 1 свидетельствует о том, что, льняная костра по содержанию целлюлозы и золы имеет среднее показание между тремя волокнистыми материалами. В состав золы входит до 48,75 % кремнекислоты. Используемая костра представляет собой тонкие небольшие кусочки древесинной части

стеблей, а также содержит части лубяного волокна и посторонние сорные примеси. Как для получения массы, так и целлюлозы костра применялась без предварительной очистки в воздушно-сухом состоянии. Для проведения сравнительной оценки способов переработки костры на бумагу, было использовано их три варианта:

- пропитка (мацерация) костры различными химикатами (без давления);
- пропитка (мацерация) костры различными химическими реагентами под давлением;
- пропитка (мацерация) костры с помощью варки под давлением натронным, сульфатным, моносульфитным и смешанным способами для получения технической целлюлозы, пригодной для различных сортов бумаги.

С целью исследования способов переработки льняной костры для получения технической целлюлозы пригодной в производстве широкого спектра сортов бумаги, было проведено более 50-и опытов с различными химикатами и при разных температурных условиях, данные которых представлены в таблицах 2–4.

Таблица 2

Качественные характеристики обработки костры различными химикатами без давления (I группа)

№ з/п	Наименование химикатов	NaOH:Na ₂ S	NaOH:Na ₂ S	NaOH:Na ₂ S	NaOH	NaOH	
1.	Концентрация, %	6,00:3,00	12,00:6,00	15,00:7,00	18,5	18,5	
2.	Параметры варки	температура, °C	90	90	20	20	20
		продолжительность, час	3	3	46	24	50
3.	Механические свойства бумаги	масса, 1 м ²	120	100	110	100	
		разрывная длина, км	1,60	1,20	2,15	1,80	1,85
		удлинение при растяжении, %	1,10	0,90	1,30	0,92	0,85
		прочность на излом при многократных изгибах	0,5	0,65	1,0	0,70	0,30

Таблица 3

Качественные характеристики обработки костры различными химикатами под давлением (II группа)

№ з/п	Наименование химикатов	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ : S	CaO	CaO	
1.	Концентрация, %	10,00	10,00:1,50	10,00	20,00	
2.	Параметры варки	температура, °C	150	140	140	150
		продолжительность, час	3	3	3	3
3.	Механические свойства бумаги	масса, 1 м ²	95	120	125	Бумага не изготавливалась вследствие плохого провара
		разрывная длина, км	2,45	1,95	1,76	
		удлинение при растяжении, %	1,10	0,95	0,78	
		прочность на излом при многократных изгибах	0,8	0,6	0,75	

Мацерация костры производилась при температуре 200°C или при нагревании до 90°C в цилиндрических сосудах; при этом масса пробы (костры) составляла 150 г.

Для изучения обработки костры путем варок с различными химикатами использовался лабораторный стационарный автоклав емкостью 10 л. После обработки, в течение определенного времени массу переносили на сито для свободного освобождения массы от щелока. Затем масса подвергалась предварительному небольшому измельчению, тщательно промывалась на сите и отжималась на центрифуге.

Для установления выхода отжатую массу взвешивали, а в средней пробе определяли влажность. Масса размалывалась в лабораторном ролле для определения градуса помола (⁰ШР). Из размолотой массы изготавливались образцы бумаги, а после ее сушки на воздухе и каландрирования определялась прочность на разрыв, излом, растяжимость и вес 1 м² бумаги.

При выборе способов переработки льняной костры во всех случаях исходили из соображений практической целесообразности, поэтому не применяли хлорный и азотнокислый способы обработки сырья.

**Качественные характеристики обработки костры
различными химикатами под давлением (III группа)**

№ з/п	Наименование химикатов		NaOH	Na ₂ S	NaOH: Na ₂ S	NaOH: Na ₂ S	NaOH:Na ₂ S: Na ₂ SO ₃	NaOH:N a ₂ S: Na ₂ SO ₃
1.	Концентрация, %		25,00	12,00	40,00:2 0,00	20,00:1 0,00	16,00: 8,00: 12,00	17,00: 8,00: 12,00
2.	Параметры варки	температура, °С	4	4	3	4	3	4
		продолжительность, час	160	160	150	150	150	160
3.	Механические свойства бумаги	масса, 1 м ²	80,00	82,00	75,00	90,00	70,00	78,00
		разрывная длина, км	3,27	3,77	3,50	3,38	3,95	5,15
		удлинение при растяжении, %	0,80	1,10	1,35	1,45	1,50	1,78
		прочность на излом при многократных изгибах	6,5	2,2	1,6	5,0	7,5	10,0

Что касается обработки льняной костры при температуре 200°С, то главное внимание было уделено применению едкого натра, при этом мы исходили также из предположения, что для этой цели, возможно использование отработанные щелока. Наряду с этим, было изучено также применение костры для обработки ее без давления щелоками, состоящими из NaOH + Na₂S, т. е. сульфатов.

Из способов обработки костры без давления (1 группа) наиболее подходящим для приготовления бумаги является применение сульфатного щелока (таблица 2). При затрате малого количества щелочи образцы приобретали соломенно-желтый цвет. С увеличением же количества щелочи, бумага имела более темные оттенки, но при этом наблюдается значительное расщепление волокон, что дает возможность отлить более тонкие листы бумаг.

Анализируя данные табл. 2, следует отметить, что замена едкого натра сернистого вызвала значительное улучшение механических свойств полученной бумаги, а также увеличение расхода щелочи при одинаковых условиях опыта (NaOH+Na₂S) на качестве не отразилось. Наоборот, увеличение времени мацерации до 46 часов с одновременным уменьшением температуры при обработке до 20°С и расходе NaOH (15,0%), Na₂S (7,0%) от абсолютно сухого веса костры обусловило улучшение механических свойств бумаги (табл. 2). Выход целлюлозной массы в этом опыте составил 52,3%.

В производственных условиях, можно будет сократить время обработки и расход активных щелочей за счет перемешивания массы, более уплотненной загрузки, а следовательно и подачи более концентрированной щелочи на обработку.

Вторым химикатом, не менее подходящим для обработки костры на бумагу, является сернистый натрий. Применение его при отсутствии давления, вероятно уменьшит образование тяжелых по запаху серосодержащих соединений, возникающих при сульфатной варке. Благодаря сравнительной дешевизне сульфата его применение выгодно.

Третьим химикатом, дающим при мацерации костры массу, пригодную для изготовления бумаги, является едкий натр. Увеличение времени мацерации до 24 часов с одновременным уменьшением температуры обработки костры щелочью до 20°С и увеличением затрат едкой щелочи до 18,5% дало выход целлюлозной массы до 60%, бумага из которой обладала высокими механическими свойствами.

Дальнейшее увеличение времени мацерации до 50 часов при прочих равных условиях не привело к увеличению механической прочности бумаги, изготовленной из полученной массы. Однако использование отработанных щелоков имеет значительную экономичность натронной обработки.

Несмотря на высокое давление и весомый расход химикатов, способы 2-й группы способствовали получению целлюлозной массы, во многих случаях, мало отличаются по механическим свойствам от полученной целлюлозы по способу 1-й группы (табл. 2, 3) При применении 10% соды, было получено более удовлетворительную бумагу коричневого цвета (табл. 3). Прибавление к содовому щелоку серы привело к получению темно окрашенной бумаги с некоторым уменьшением разрывной длины. Это вызвано уменьшением температуры при варке с серой по сравнению с чисто содовой варкой.

Как видно из табл. 3, нагревание при повышенном давлении не дает значительных преимуществ по сравнению с обработкой костры без подогрева и давления; продукт получается темнее и по механическим свойствам несколько слабее.

Из способов 2-й группы обработки костры химикатами, наилучшими являются содовый и известковый способы. Целлюлоза получается сравнительно меньшего качества, которую применяют для производства низких сортов бумаги.

Из способов 3-й группы наиболее качественная целлюлоза получается при сульфатной варке (табл.

4), но нужно отметить, что вопрос регенерации сульфатных щелоков давно решен в производственных условиях.

Применение более длительной варки или высококонцентрированных щелоков, содержащих NaOH (25–40%) и Na₂S (12–20 %) была получена целлюлоза также хорошего качества. Так как, при этих варках был применен значительный избыток активной щелочи (NaOH + ½, Na₂S), то уменьшение ее за счет применения меньшего объема варочной жидкости и большей ее концентрации повлекло за собой ухудшение качества полученной бумаги вследствие не провара некоторой части костры.

С целью определения влияния добавки моносульфита натрия к сульфатным щелокам на качество целлюлозы было произведено варку костры, результаты которых поданы в табл. 4.

Благоприятное действие сульфита на цвет технической целлюлозы, который оказывается гораздо светлее, нежели полученный по натронному или сульфатному способу, подтвердилось и в этих опытах.

Механические свойства бумаги из костровой целлюлозы, изготовленной с применением сульфатного щелока с добавлением некоторого количества моносульфита, т. е. по смешанному сульфатно-сульфитному способу, оказались достаточно высоким, за исключением сравнительно невысокой прочности на излом, которая и в предыдущих опытах была низкой. Разрывная длина составляет 5,15 км, удлинение при растяжении – 1,78%, а прочность на излом – 10 двойных изгибов.

Из других способов этой группы мы считаем лучшим смешанный сульфатно-сульфитный способ (опыты 5, 6), в результате чего получается достаточно прочная бумага. Однако, при отбелке используется сравнительно большое количество активного хлора, поэтому его практическое применение затрудняется из-за отсутствия достаточных ресурсов дешевого сульфита.

Таким образом, исходя из сравнительной оценки способов переработки льняной костры различными химикатами и изучением стандартных требований к технической целлюлозе и к оберточной бумаге, наилучшими являются смешанный сульфатно-сульфитный способ, затем натронный с применением сульфатного щелока и содовый. Применение этих способов указывает на перспективы и преимущества их в переработке льняной костры, как на высокие, так и на низкие сорта оберточных бумаг.

Вывод

Выводы. Из проведенных исследований можно сделать следующее заключение, что льняная костра является вполне приемлемым сырьем для получения волокнистых полуфабрикатов, пригодных для производства оберточных и других товарных сортов бумаги. После отбелки костровая целлюлоза пригодна для изготовления культурных сортов бумаги, однако, вследствие малой длины своих волокон, ее применение возможно лишь в композиции с другими длиноволокнистыми целлюлозными материалами.

Глубокий анализ стандартных требований к технической блененой и неблененой целлюлозе, дало возможность определить основные физико-механические показатели качества льняной целлюлозы, по которым можно прогнозировать функциональное применение в целлюлозно-бумажном производстве. Полученная качественная целлюлоза из костры может расширить сырьевую базу целлюлозно-бумажного комплекса Украины.

Литература

1. Примаков С.П. Технологія паперу та картону / С.П. Примаков, В.А. Барбаш. – К. : Єкмо, 2002. – 396 с.
2. Даревский Ю.С. Изучение химии процессов получения льняной целлюлозы / Ю.С. Даревский, В.И. Ходыров, М.В. Латош // Химия древесины. – 1985. – № 5. – С. 38–42.
3. Технологія целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы : в 3 т. – М. : СПб. : РИОЛТа, 2002. – 435 с.
4. Непенин Ю.Н. Технологія целлюлозы : в 3 т. Т. 3 : Прочие способы получения целлюлозы / Ю.Н. Непенин. – М. : Лесная промышленность, 1994. – 592 с.
5. Патент на винахід 10597 А. Спосіб одержання волокнистої маси із відходів недеревинної сировини / Чурсіна Л.А., Богданова О.Ф., Логачова Л.І. – № 3769-ХІ ; опубл. 23.12.93.

References

1. Prymakov S. P., V arbash V.A. Tekhnolohiia paperu ta kartonu K.: Yekmo., 2002.- 396s.
2. Darevskiy Yu.S., Khodurov V.Y., Latosh M.V. Yzuchenye khymyy protsesov polucheniya lnianoi tseliulozy. Khymiya drevesyny.-1985. - №5 - 38-42s.
3. Tekhnolohiia tseliulozno-bumazhnoho proyzvodstva. Spravochnue materyalu v 3-kh tomah. M.: - SPB: RYOLTa, 2002.- 435s.
4. Nepenyin Yu.N. Tekhnolohiia tseliulozy: V3t.-T.3: Prochye sposobu polucheniya tseliulozu. M.: Lesnaia promushlennost, 1994.- 592s.
5. Patent na vynakhid 10597 A. Sposib oderzhannia voloknystoi masy iz vidkhodiv nederevynnoi syrovyny / Chursina L.A., Bohdanova O.F., Lohachova L.Yi. № 3769-XI., opubl. 23.12.93.

Рецензія/Peer review : 6.10.2014 р.

Надрукована/Printed :27.11.2014 р.
Рецензент: д.т.н., професор Н.И. Валько