

Д.Г. КРУГЛИЙ, К.М. КЛЕВЦОВ
Херсонський національний технічний університет
КНЯЗЄВ О.В.

Державне підприємство «Дослідне господарство «Асканійське»

ОТРИМАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ З ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ЛУБ'ЯНИХ КУЛЬТУР

З метою створення вітчизняної целюлозовмісної сировинної бази, в роботі розглянуто різні хімічні способи варіння волокнистих напівфабрикатів з відходів переробки луб'яних культур. Проведено аналіз фізико-механічних показників отриманих волокнистих матеріалів залежно від способів та режимів варіння.

Ключові слова: луб'яні волокна, волокнисті напівфабрикати, режими обробки.

D. KRUGLYJ, K. KLEVTSOV
Kherson National Technical University
A. KNIAZEV

State Enterprise "Experimental Facility "Askaniyske"

PRODUCTION OF PULP FROM WASTE FIBER CROPS

Abstract. The paper proposes a method of obtaining fibrous material by alkaline cooking of cellulose starting materials, followed by treatment with alkaline peroxide pretreatment solution or an alkaline urea solution before cooking in the presence of the stabilizer, sodium metasilicate and a surfactant, followed by milling polymassym. Determined the mutual influence of the main technological parameters: consumption of reagents, temperature, duration of the process, the pH of the environment and the use of a catalyst in the process of obtaining the fiber semi-finished products for chemical processing by different methods delignification of flax raw materials. The analysis of physical and mechanical properties of fibrous materials obtained according to the methods and modes of cooking.

Keywords: bast fibers, fiber intermediates, modes of treatment.

Вступ. Для виробництва целюлози, придатної для хімічної переробки, у світовій целюлозно-паперовій промисловості, в основному, використовують бавовну, хвойну та листяну деревину (переважно ялину і березу).

Враховуючи обмеженість цих ресурсів для України актуальним є розширення сировинної бази целюлозно-паперової та хімічної промисловості за рахунок використання інших видів сировини, в першу чергу однорічних рослин. Розробка ресурсозберігаючих технологій одержання целюлози із однорічних рослин і одержання товарів хімічної промисловості з вітчизняної сировини є важливою науково-технічною задачею.

Такі лубоволокнисті технічні культури, як льон, коноплі, кенаф, джут, складаються з луб'яних волокон та деревної частини (костриці) і, на відміну від бавовняного волокна, мають більший різновид нецелюлозних домішок, які неоднорідні за своєю 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 та деревина [1, 2]. 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.

Незважаючи на те, що хімічний склад костриці близький складу деревини листяних порід, пряме перенесення технології виробництва волокнистих напівфабрикатів з деревини на кострицю неможливий [3].

У технології переробки лляної костриці є свої особливості, які визначаються її властивостями (низька об'ємна вага, більш коротке волокно). З урахуванням цих особливостей в роботі запропоновані нові технологічні режими переробки лляної костриці для отримання різних видів целюлозних напівфабрикатів.

Аналіз останніх досліджень. Так, наприклад, у Австралії із лляної целюлози одержують спеціальні види паперів для банкнот, акцій, фільтрів, пакетиків для чаю, у США та Канаді солону льону-довгунця переробляють у целюлозу для виробництва документного, для банкнотного, цигаркового паперу та паперу для авіапошти, у Британській Колумбії – для виробництва емісійного та словникових паперів, в Єгипті – у композиції різних видів паперів.

У Канаді та Аргентині, де вирощують льон і коноплі, з костриці виробляють целюлозу для картону та обгорткового паперу [4].

Українська целюлозно-паперова промисловість льон як сировину для виробництва целюлози, паперу та картону не використовує.

Експериментальна частина. Хімічна обробка лляної костриці за лужним способом містить в якості хімічних реагентів їдкий натр, сульфат і сульфат натрію.

Шляхом лужного варіння вихідної целюлозовмісної сировини; обробкою лужно-перекислим розчином або попередньою обробкою лужним розчином сечовини перед варінням в присутності стабілізатора, метасилікату натрію, і поверхнево-активної речовини (ПАР) з подальшим полумасним помелом.

Застосування попередньої екстракції в лужному розчині з добавками ПАР дає можливість вести варіння в тому ж розчині без додаткового введення луку. Це відбувається за рахунок того, що поверхнево-активна речовина має сильну змочувальну дію, що сприяє більш повному і швидкому емульгуванню

воскоподібних речовин із лляної костриці або іншої целюлозовмісної сировини і їх видалення.

Схема технологічного процесу виробництва волокнистих напівфабрикатів представлена на рис. 1.

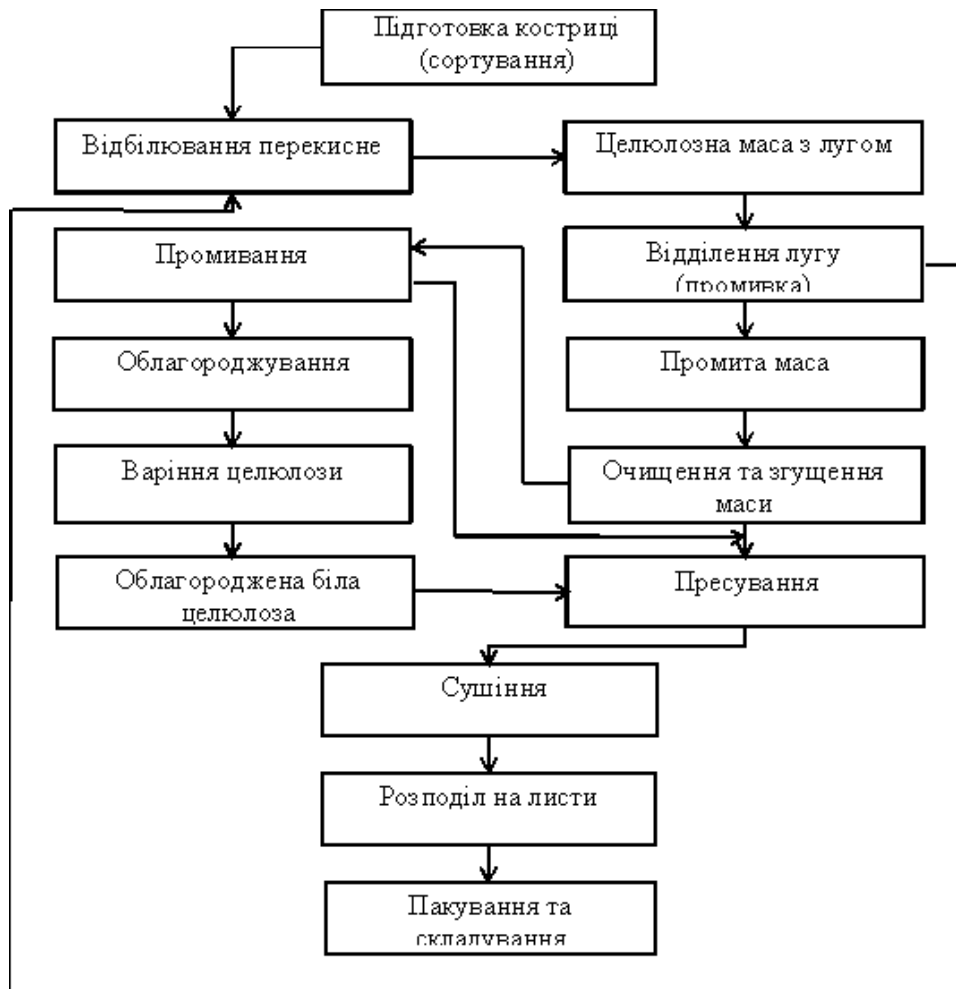


Рис. 1. Схема технологічного процесу виробництва волокнистих напівфабрикатів

Технологія отримання целюлози за натронним, сульфїтним і сульфатному способам складається з наступних стадій:

- 1) підготовка костриці, зберігання, сортування і завантаження;
- 2) приготування варильного розчину;
- 3) варіння костриці;
- 4) відділення від технічної целюлози відпрацьованого чорного луку, промивка;
- 5) очищення, зневоднення і сушка.

Після закінчення технологічного процесу варіння лляної костриці визначається вихід отриманої целюлози, який знаходиться в межах 32–45%.

Випробування механічних властивостей целюлози проводяться після розмелювання в стандартному розмельному апараті до певної міри помелу, яка визначається на вимірнику до 60°ШР протягом 15 хв.

Потім волокнистий напівфабрикат відливають на листовиливному апараті. Якість отриманих виливок визначають за фізико-механічними показниками табл. 1, 2.

Таблиця 1

Фізико-механічні показники целюлозовмісних матеріалів, отриманих за різними способами варіння

Спосіб варіння	Фізико-механічні характеристики			
	розривна довжина, м	злам (кількість подвійних перегинів)	продавлювання, кг/см ²	роздирання, г
Натронний	5300	228	2,5	116
Сульфатний	5096	212	2,6	112
Сульфїтний	4811	120	2,6	104

Фізико-механічні показники волокнистих матеріалів, отриманих за натронним способом варіння

Найменування	Склад розчину		
	натронний	натронний з барвотексом 5	натронний з барвотексом 30
Товщина, мкм	137	146	139
Злам (кількість подвійних перегинів)	26	8	8
Продавлювання, кг/см ²	246	181	192
Розривна лінія, м	5130	4913	4758
Подовження, %	2,78	2,50	2,20
Роздирання, г	33	32	32
Вихід, %	42,1	43,2	44,0
Число Каппа	90,0	95,3	98,1

На рис. 2 представлена технологічна схема процесу варіння целюлози в апараті "Камюр". Костриця (11) подається в апарат за допомогою стрічкового конвеєра, дозатор (9) регулює її подачу, а живильник низького тиску завантажує в пропарювальний апарат (7).

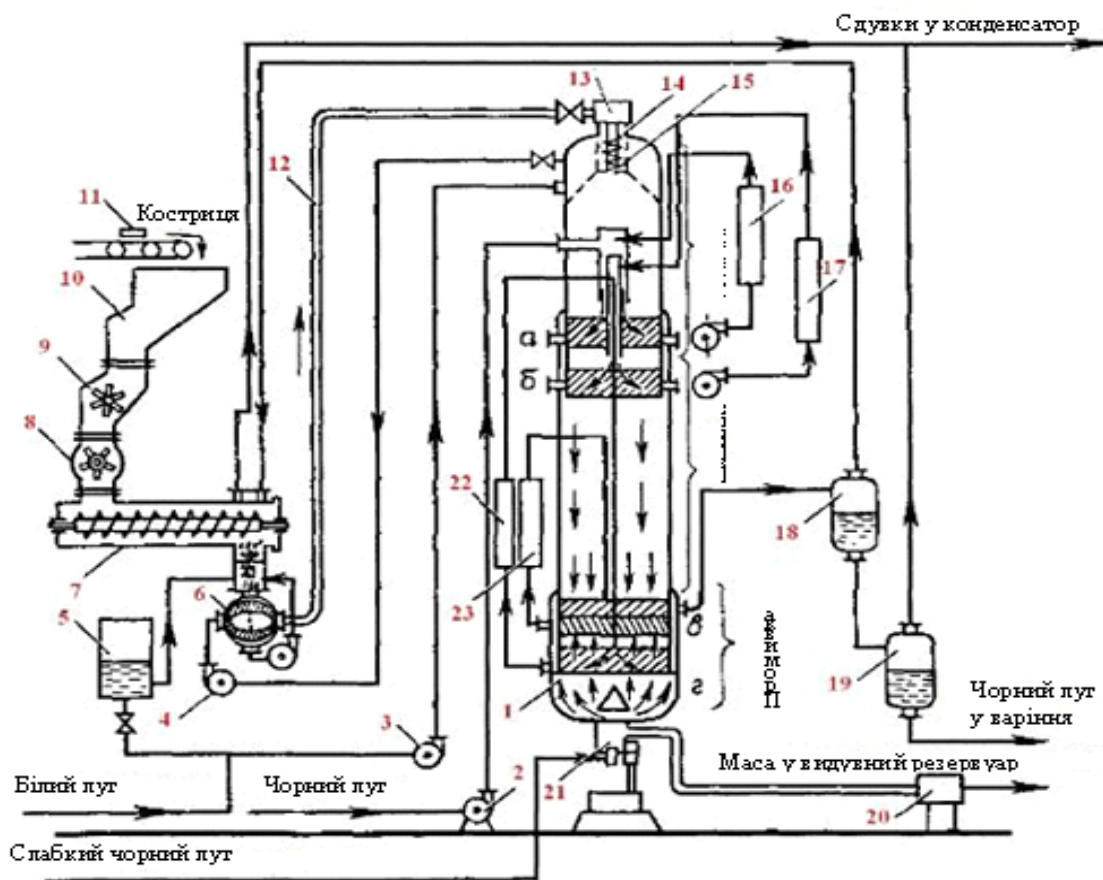


Рис. 2. Технологічна схема варильного апарату Камюр:

1 – варильний бак; 2, 3, 4 – циркуляційні насоси; 5 – резервуар чорного лу́гу; 6 – живильник високого тиску; 7 – пропарювальний апарат; 8, 9 – дозатори; 10 – завантажувальний бункер; 11 – сировина; 12 – нагнітальна магістраль; 13 – завантажувальний пристрій; 14 – шнековий живильник; 15 – конусна сітка; 16, 17 – теплообмінники; 18, 19 – циклонівипарники; 20 – відувний пристрій; 21 – розвантажувальний пристрій; 22, 23 – теплообмінники.

У пропарювальному апараті відбувається обробка костриці гострою парою через перфоровану стінку. Температура пара в пропарювальному апараті 105–120°C, пар подається з циклонів-випарників (18 і 19) відпрацьованих лу́гів. Ротор просуває кострицю до завантажувального патрубку живильника високого тиску (6). Живильник високого тиску подає її під тиском лу́гу з насів в нагнітаючу магістраль (12).

Завантажувальний пристрій (13) шнекового типу (14) з перфорованою стінкою подає вологу кострицю в верхню частину варильного апарату. При цьому слабкий луг віджимається гвинтом через перфоровані стінки і відкачується насосом (4) до живильника високого тиску. Костриця плаває у верхній, "заварочній" частині апарату до тих пір, поки не просочиться лу́гом до щільності, більшої, ніж щільність лу́гу. Температура у верхній частині апарату 110–115°C. За висотою вздовж апарату розташовані чотири сітки для запобігання потрапляння великих елементів костриці в нижню частину колони.

За висотою колони відбувається поступовий підйом температури від 105 до 170°C. Для запобігання зсуву температур за зонами, закипання варильного розчину пригнічується високим тиском в апараті (близько 12 атм.).

Для підтримки високої температури в різних зонах апарату застосовується циркуляція лугу через теплообмінники (16, 17, 22, 23), де він підігрівається перегрітою парою.

Частина відпрацьованого лугу відбирається перед останнім елементом, що фільтрує і направляється в циклон-випарники, після чого йде на регенерацію.

Для розведення провареної маси і її початкової промивки використовується слабкий чорний луг, який подається в нижню частину апарату в області розвантажувального пристрою. Розвантажувальний пристрій (21) служить для безперервного зливу реакційної маси в видувний резервуар.

На шляху в видувний резервуар, маса проходить через видувний пристрій (20), який представляє собою сопловий кінцевик, що запобігає різкому спаду тиску в котлі. Концентрація целюлози в розвантажувальній масі становить всього близько 14-16%.

Наприклад, для отримання нейтрально-сульфітної напівцелюлози з виходом 75–80% фірма "Камюр" рекомендує спрощену модель апарату "Камюр" продуктивністю 15–30 т на добу.

У спрощеній моделі апарату Камюр сировина з бункера проходить витратомір і надходить в живильник низького тиску, а звідти в камеру для пропарювання. В ній проводиться коротке (протягом 3-4 хв) пропарювання парою низького тиску (1,0-1,05 атм.) , яке сприяє видаленню повітря з костриці і подальшим рівномірним просоченням її варильним розчином. Тривале пропарювання може привести до передгідролізу і втрати геміцелюлоз. З пропарювальної камери костриця надходить трубопроводом до живильника високого тиску. У цей трубопровід подається свіжий варильний розчин. Туди ж подається пар високого тиску.

Живильник являє собою ротор кишенькового типу, що обертається в стаціонарному кожусі. Коли живильник знаходиться у вертикальному положенні, через нього в апарат надходить сировина і варильний розчин, а в горизонтальному – пара високого тиску. Для охолодження звареної костриці перед її вивантаженням подають слабкий луг, що надходить з першого промивного фільтра. При застосуванні безперервної варильної установки допоміжне обладнання і пристосування встановлюють не на перекриттях будівель, а на самому апараті. Це призводить до зменшення капіталовкладень при будівництві нових підприємств.

Звідси випливає, що у варильних апаратах безперервної дії, що працюють під тиском, основною умовою роботи є надійні і регульовані завантаження і вивантаження, які і визначають потужну працездатність варильного апарату.

Принципова схема вироблення напівцелюлози для картону і пакувального паперу з однорічних луб'яних рослин з малою витратою лугу при атмосферному тиску пропонується наступною: живильник, просочувальна труба (зі стандартних елементів варильного апарату ЛенНІІ Хіммашу), кілька ступенів промивки в пресах, можливо, з проміжним дисковим рафінером і масним басейном. Скорочення часу просочення костриці лугом досягається підвищенням тиску за допомогою преса, встановленого безпосередньо після просочувальної труби.

Промивання в пресах напівцелюлози виходу до 75% і промивка в пресах з циркуляцією слабого лугу для напівцелюлози виходу 85,5% дозволяє регенерувати 75–80% всього лугу при концентрації чорного лугу 9-15% а.с.р. в залежності від виходу напівцелюлози. Така концентрація в свою чергу дозволяє економно випаровувати луг до 50–55% а.с.р. і цей концентрат відправляти в залізничних цистернах у вигляді рідкого каустику, що містить органічні речовини, для використання на целюлозному заводі, що має регенераційні установки.

Таблиця 3

Нормовані показники якісних характеристик натронної целюлози

№ з/п	Найменування показника	ОБ-1 Вища категорія якості	Метод випробування
1.	Механічна міцність при розмелі в млині ШРА до 60° ШР і масі 1 м ² : відливка 75 г: розривна довжина, м, опір роздиранню, сН/гс, не менше	6800 39/40	ГОСТ 13525.1-79 ГОСТ 13525.3-78
2.	Білизна, %, не менше	84	ГОСТ 7690-78
3.	рН водної витяжки	5,5-7,0	ГОСТ 12523-77
4.	Засміченість, число сміття на 1 м ² листа: площею від 0,1 до 1,0 мм ² , не більше площею від 1,0 до 2,0 мм ² , не більше площею понад 2,0 мм ²	35 3 не допускає	ГОСТ 14363.3-84
5.	Вологість, %, не більше	25,0	ГОСТ 16932-82

**Нормовані показники якісних характеристик целюлози
для паперу санітарно-гігієнічного призначення**

№ з/п	Найменування показника	Ж-5	Метод випробування
1.	Ступінь делігніфікації, %, не більше	27	ГОСТ 10070-74
2.	Розривна довжина, м, не менше	6500	ГОСТ 13525.1-79
3.	Міцність на злам (кількість подвійних перегинів), не менше	800	ГОСТ 13525.2-80
4.	Масова частка смол і жирів, %, не більше	1,5	ГОСТ 6841-77
5.	Засміченість – розрахункове число сміття на 1 м ² листа	1,5	ГОСТ 14363.3-84

Висновки. В результаті досліджень встановлено оптимальні умови отримання напівцелюлози з виходом 60-62% при варінні без надлишкового тиску і при температурі 90–100°C, витрата їдкового натру 6-7%, тривалість обробки 70 хв.

Отримана напівцелюлоза містила 12,2% лігніну, 20,1% пентозанів, 1,5-2,2% золи, в тому числі солей кремнію 47%.

Показники якості натронної целюлози відповідають нормам, зазначеним у табл. 3, 4.

Целюлозу, одержану за натронним способом варіння з костриці льону можна застосовувати для наступних марок паперів ГОСТ 14940-75: ОБ-1 – для використання у вигляді добавок для додання спеціальних властивостей в композиції паперів; фільтрувальних для очищення дизельного палива та ін нафтопродуктів, протиадгезійної основи мелування, транспортер підкладки для формування керамічної стрічки, синтетичного шпону, основи для декоративних шарів облицювальних матеріалів; ГОСТ 6501-82: Ж-5 – для паперу санітарно-гігієнічного призначення.

Література

1. Соболев М.А. Химия льна и лубоволокнистых материалов / Соболев М.А. – М. : Гизлеспром, 1963. – 120 с.
2. Даревский Ю.С. Изучение химии процессов получения льняной целлюлозы / Ю.С. Даревский, В.И. Ходырев, М.В. Латош, М.А. Кушнер // Химия древесины. – 1985. – № 5. – С. 38–42.
3. 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.
4. El-Kalyoubi Samira P., Shukry Nadin, A. Fadi Naim. Paper sheets from blended wood pulp with Egyptian flax and okra stalks pulps // Res.and Ind. – 1987. – V. 32, № 4. – P. 282–285.

Рецензія/Peer review : 14.11.2016 р.

Надрукована/Printed : 13.12.2016 р.
Рецензент: д.т.н., професор Л.А. Чурсина