

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИНТЕНСИВНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЛЬНЯНОЙ РОВНИЦЫ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Е.А. ПЕСТОВСКАЯ, А.Н. ИВАНОВ

(Костромской государственный технологический университет,
Научно-внедренческий центр "Блеск" (г. Кострома))

В последние десятилетия прошлого столетия произошло значительное огрубление льняного волокна, выращиваемого в различных регионах Российской Федерации, Республики Беларусь и Украины. Степень одревеснения срединных пластинок технических комплексов в трепанных льняных волокнах достигла уровня 40...50%, что привело к резкому снижению их прядильной способности.

Существенное повышение эффективности технологического процесса мокрого прядения льна было достигнуто в нашей стране в начале 80-х гг. XX-го века разработкой и освоением в производстве интенсивной технологии химической обработки льняной ровницы с применением хлорита натрия [1]. Это позволило значительно усилить интенсивность дробления технических комплексов льняных волокон в процессе мокрого прядения и повысить качество пряжи.

Однако выход на мировой рынок изделий из льна в 90-е гг., связанный с преодолением кризисного состояния льняной промышленности России, потребовал от наших производителей отказаться от использования хлорита натрия при химической обработке льняной ровницы, как опасного химического реагента, обладающего высокой токсичностью и взрывоопасностью. В связи с этим перед отечественной льняной промышленностью остро встала проблема замены хлорита натрия при интенсивной химической обработке льняной ровницы на более безопасные и доступные химикаты отечественного производства.

Решение этой проблемы является сложной научно-технической задачей. Согласно принятой в настоящее время модели клеточной стенки и межклеточного ве-

щества элементарных волокон льна [2] они представляют собой сложный комплекс высокомолекулярных соединений: целлюлозы, гемицеллюлоз, пектиновых веществ, белков и лигнина, связанных химически в отдельных точках и посредством водородных связей, образующих трехмерную структуру твердого раствора. Наибольшей химической устойчивостью в этой системе обладает лигнин – ароматический, сетчатый, нерегулярный полимер, построенный из фенилпропановых структурных единиц, не растворимый в воде и водных растворах кислот и щелочей.

С учетом всех этих обстоятельств промышленные процессы делигнификации льняных волокон должны осуществляться таким образом, чтобы обеспечить разрыв лигноуглеводных связей, разрушить трехмерную сетку твердого раствора и необходимым образом модифицировать лигнин для придания ему гидрофильных свойств. При этом целлюлоза и гемицеллюлозы, оказывающие важное положительное влияние на прядильную способность льняных волокон, должны предохраняться от деструкции.

Известным способом делигнификации и отбелки растительных целлюлозных материалов является обработка хлором в водной среде [3]. Лигнин легко взаимодействует с хлором и далее растворяется в щелочах. Недостатком хлорирования растительных материалов в воде является повышенная деструкция целлюлозы и гемицеллюлоз.

С целью снижения окислительной деструкции при делигнификации льняных волокон в ЦНИИЛВе было исследовано действие различных хлорсодержащих окислителей – хлорита натрия (NaClO_2),

гипохлорита (NaOCl), хлорамина, двуокиси хлора, хлормочевины [4]. Наилучшие результаты дало применение хлорита натрия.

Делигнификация растительных материалов под действием хлорсодержащих окислителей проходит эффективно только в кислой среде. В щелочной среде проявляется, главным образом, эффект отбеливания, а не делигнификации. Специфическое действие хлорита натрия в кислой среде (рН=2,5-3,0) обусловлено тем, что он является мягким окислителем и имеет низкий окислительный потенциал (<800 мВ). В этих условиях целлюлоза и гемицеллюлозы практически не подвергаются окислительной деструкции, а лигнин эффективно разрушается и легко растворяется при последующей щелочной варке.

Для достижения высокой белизны целлюлозных волокон при щелочной варке добавляется окислитель – пероксид водо-

рода. Наряду с лигнином при щелочной варке после хлоритного беления эффективно удаляются нецеллюлозные компоненты клеящего комплекса срединных пластинок льняных волокон – пектиновые вещества и белки.

Таким образом, процесс химического облагораживания льняных волокон с целью подготовки их к мокрому прядению происходит при действии хлорита натрия в кислой среде и последующей щелочной варке наиболее оптимальным образом: нецеллюлозные компоненты, образующие поперечные химические связи в срединных пластинках – лигнин, пектины и белки – эффективно разрушаются, а целлюлоза и гемицеллюлозы не подвергаются деструкции.

Изменение показателей физико-химических свойств льняных волокон после химической обработки ровницы приведено в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Показатели	Исходная суровая ровница	Обработанная ровница	
		хлоритное беление и щелочная варка	сульфитно-щелочная варка
Целлюлоза, %	75,0	84,1	84,0
Гемицеллюлозы, %	8,7	7,5	7,4
Пектины, %	1,10	0,11	0,10
Лигнин, %	3,55	1,98	1,90
Белки, %	1,5	0,30	0,25
Степень одревеснения срединных пластинок, %	30	14...15	14...15
Удельная вязкость 0,1%-ного медно-аммиачного раствора	3,01	2,51	2,91

При действии других окислителей в кислой среде наблюдается повышенная деструкция целлюлозы и гемицеллюлоз, поэтому они не могут быть использованы для замены хлорита натрия при интенсивной химической обработке ровницы перед прядением.

Альтернативным направлением эффективной делигнификации льняных волокон с сохранением их высокого природного качества является, на наш взгляд, применение восстановителей в щелочной среде. Наиболее подходящим химическим реагентом для этих целей является сульфит натрия (Na₂SO₃).

Сульфитная варка в кислой и нейтральной среде широко используется для делигнификации древесины в производстве бумаги [5]. Химические закономерности сульфитной делигнификации хорошо изучены [3]. Основной реакцией здесь является сульфитирование лигнина – введение сульфогрупп –SO₃H в боковую цепь фенолпропановых структурных единиц С₆С₃– под действием нуклеофильных реагентов SO₃H⁻ и SO₂²⁻.

Введение сульфогруппы придает лигнину гидрофильные свойства. Сульфит-ион SO₃²⁻ в щелочной среде обладает наибольшей способностью реагировать с ак-

тивными группами лигнина и вводить сульфогруппы. Однако сульфитная варка древесины проводится в кислой или нейтральной среде в жестких условиях при температуре 120...140°C. Это обусловлено тем, что растворение лигносульфокислот сдерживается разрывом связей лигнина с углеводами и эфирных связей внутри сетки лигнина. Эти связи значительно легче разрушаются в кислой среде, но при этом гидролизу подвергаются целлюлоза и гемицеллюлозы.

Содержание лигнина в древесине достигает 40%. Лигнин представляет собой часто сшитую сетку, соединенную большим количеством связей с гемицеллюлозами, разрыв которых лимитирует процесс растворения лигнина при сульфитной варке.

В льняных волокнах содержание лигнина не превышает 5...6%, он характеризуется меньшей плотностью сшивки и большей реакционной способностью при действии сульфита натрия в щелочной среде.

Нами были изучены закономерности процесса делигнификации стланцевых льняных волокон при сульфитной варке в щелочной среде. При этом был обнаружен эффект значительного увеличения растворимости лигнина при введении в варочный раствор наряду со щелочными агентами – кальцинированной содой и щелочью – сульфита натрия в соотношении г/л:



Установлено, что указанный эффект наблюдается только в узком интервале температур варки 93...94°C. При повышении температуры > 95°C степень удаления лигнина из срединных пластинок технических комплексов волокон в процессе сульфитно-щелочной варки резко уменьшается. Это объясняется тем, что растворение лигнина в щелочной среде при повышенных температурах сопровождается конденсацией лигнина, приводящей к увеличению плотности сшивки макромолекул и снижению реакционной способности лигнина при сульфитной варке.

Эффект растворения лигнина наблюдается только в указанном узком интервале соотношения компонентов и температур варки. Обнаружение данного эффекта оказалось возможным только с применением нами точного количественного контроля степени одревеснения срединных пластинок технических комплексов волокон фотометрическим методом с помощью реакции Мейле [6].

Сульфитно-щелочная варка стланцевой льняной ровницы в течение 60 мин при температуре 94°C позволяет понизить степень одревеснения льняных волокон с 30 до 15%. При этом гемицеллюлозы и целлюлоза практически полностью предохраняются от деструкции (табл. 1). Следует отметить, что при увеличении степени одревеснения льняных волокон выше 30% делигнификация в процессе сульфитно-щелочной варки значительно затрудняется.

Варка грубых льняных волокон в течение 120 мин при 94°C позволяет снизить степень одревеснения с 40 до 25...30%, что недостаточно для обеспечения нормального дробления технических комплексов волокон в процессе прядения.

Для увеличения растворимости лигнина в процессе сульфитно-щелочной варки грубых льняных волокон необходимо предварительно разрушить связи лигноуглеводного комплекса и эфирные связи внутри самого лигнина. Проведение предварительной окислительной варки льняной ровницы пероксидом водорода в щелочной среде при температуре 98...99°C в течение 60 мин позволяет достигать требуемого уровня делигнификации в последующей сульфитно-щелочной варке для льняных волокон с высокой степенью одревеснения. Совместное последовательное проведение окислительной и сульфитно-перекисной варок позволяет снизить интенсивность режимов обеих стадий и в наиболее полной степени сохранить высокое природное качество льняных волокон.

Таким образом, при перекисно-сульфитной обработке льняной ровницы наблюдается аналогичный характер химического облагораживания льняных волокон, как и при хлоритно-перекисном спо-

собе. В результате сульфитно-щелочная варка может успешно заменить хлоритное беление в кислой среде и стать основной операцией по эффективной делигнификации льняных волокон с сохранением их высокого природного качества.

Высокая эффективность предлагаемого перекисно-сульфитного способа обработки ровницы была доказана в производственных условиях льнокомбината им. И.Д. Зворыкина (г. Кострома). Для сравнения льняная ровница линейной плотностью 714 текс (средний номер смески стланце-

вых волокон – 16, степень одревеснения – 40%) была обработана по перекисно-сульфитному способу и известному способу хлоритно-перекисного беления.

Прядение обработанной ровницы осуществлялось на прядильной машине ПМ-88-Л5. Была выработана чистольняная пряжа линейной плотностью 46 текс (№21.7). Показатели качества отбеленной ровницы, пряжи и уровня обрывности в прядении приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Наименование показателей	Хлоритно-перекисный способ	Перекисно-сульфитный способ
Отбеленная ровница		
Степень одревеснения срединных пластинок, %	14	15
Содержание гемицеллюлоз, %	7,8	8,0
Удельная вязкость 0,1%-ного медно-аммиачного раствора	1,97	2,21
Степень белизны, %	67,0	61,0
Потеря массы, %	15,4	16,2
Пряжа		
Линейная плотность пряжи, текс	46,0	46,1
Относительная разрывная нагрузка, сН/текс	22,1	23,2
Коэффициент вариации по линейной плотности, %	3,1	2,9
Коэффициент вариации по разрывной нагрузке, %	16,8	17,1
Удлинение, %	1,50	1,67
Сорт пряжи	СЛ I сорт	СЛ I сорт
Неровнота с КЛА-2:		
параметр неровноты пряжи $C_v^2 [12-400]$		
параметры структуры волокон в пряже:		
средняя линейная плотность \bar{T} , мтекс	870	861
средняя длина, мм	2800	2800
коэффициент вариации по длине C_l , %	20,0	19,0
Уровень обрывности на 100 веретен/ч	40,0	40,0
	20,0	20,0

Как следует из табл. 2, перекисно-сульфитный способ химической обработки грубой ровницы обеспечивает практически одинаковый уровень обрывности и качество пряжи, как и при использовании хлоритно-перекисного способа обработки. Полученная пряжа относится к группе СЛ I сорта и имеет оптимальные параметры прочности и структурной неровноты.

Технологический режим перекисно-сульфитного способа обработки чистольняной ровницы был успешно освоен в прядильном производстве льнокомбината им. И.Д. Зворыкина, позволил полностью отказаться от использования хлорита натрия,

вырабатывать высококачественную льняную пряжу линейной плотности 56...33 текс и на ее основе разработать новый конкурентоспособный на мировом рынке ассортимент чистольняных тканей. В настоящее время разработанный нами перекисно-сульфитный способ обработки льняной ровницы используется на всех действующих прядильных производствах страны.

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенного анализа различных способов делигнификации рас-

тительных целлюлозных материалов предложено для эффективного удаления лигнина из льняной ровницы перед прядением использовать сульфитную варку в щелочной среде вместо экологически опасного беления хлорсодержащими окислителями в кислой среде.

2. Экспериментально найдена узкая оптимальная область концентраций реагентов сульфитной варки (Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_3) и температуры, в которой удаление лигнина и химическое облагораживание льняной ровницы протекает аналогично хлоритному белению в кислой среде.

3. Предварительная мягкая окислительная варка в присутствии пероксида водорода в щелочной среде значительно усиливает эффект делигнификации льняных волокон в процессе сульфитно-щелочной варки, что позволяет достигать требуемого уровня подготовки к прядению грубой льняной ровницы с высокой степенью одревеснения (40...50%).

4. Разработан и освоен в производстве высокоэффективный экологически безопасный перекисно-сульфитный способ химической обработки льняной ровницы, позволяющий сохранить уникальное природ-

ное качество льняных волокон и значительно повысить их прядильную способность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология переработки льна с применением интенсивной химической обработки ровницы и прядильных машин ПМ-88-Л5. – М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1982.

2. Иванов А.Н. Физико-химические основы технологии приготовления льнотресты: Дис...докт. техн. наук. – Кострома, 1989.

3. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. – М.: Наука, 1976.

4. Коновалова Л.Д., Никитков В.А., Кантер М.Я., Королева Н.Д. Разработка и внедрение технологии прядения ровницы из чесаного льна на новых машинах ПМ-88-Л5 и ее интенсивное беление// Сб. научн. тр. ЦНИИЛВ. – М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1980. С.3...7.

5. Сеньер Н., Чидейстер Г.Х. Химия древесины. – М.: Лесная промышленность, 1967.

6. Иванов А.Н., Иванова Т.В., Лазарева Н.П. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1988, №1. С.16...19.

Рекомендована кафедрой прядения и химических волокон КГТУ. Поступила 14.05.07.