

УДК 676.154.6

*М.Л. Демидов, А.В. Гурьев*

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Демидов Максим Леонидович родился в 1987 г., окончил в 2009 г. Архангельский государственный технический университет, аспирант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет 6 печатных работ в области исследования свойств полуфабрикатов для производства тарного картона.  
E-mail: m.demidov@narfu.ru



Гурьев Александр Владиславович родился в 1965 г., окончил в 1990 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет 120 печатных работ в области технологии получения тарного картона и современных методов оценки его качества.  
E-mail: a.guriev@narfu.ru



## **РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ВАРКИ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОСИНЫ\***

Разработан оптимальный режим получения высококачественной осиновой полуцеллюлозы в лабораторных условиях с обоснованием диапазона варьирования основных факторов варки для энергосберегающей технологии.

*Ключевые слова:* полуцеллюлоза, варка, зеленый щелок, лигнин, флютинг, прочность, сопротивление сжатию.

Производство полуцеллюлозы – один из основных способов переработки древесины лиственных пород, который предполагает прекращение варки на относительно ранней стадии, когда клеточная стенка волокна сохраняет основную часть лигно-гемицеллюлозного комплекса. Это необходимо для обеспечения быстрого перехода компонентов структуры волокна из стеклообразного физического состояния в высокоэластичное и вязко-текучее и обратно, что является базовым условием оптимального режима гофрирования флютинга.

К современным промышленным способам производства полуцеллюлозы можно отнести бисульфитный, нейтрально-сульфитный, сульфатный, содово-натронный и метод варки с зеленым щелоком [6].

При оценке способов производства полуцеллюлозы необходимо учитывать экономичность системы регенерации отработанных щелоков и возможность восполнения потерь дешевыми и недефицитными химикатами [8].

---

\* Работа выполнена в центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова при частичной финансовой поддержке Минобрнауки России.

© Демидов М.Л., Гурьев А.В., 2012

При производстве бисульфитной полуцеллюлозы (рН 3...5) в сочетании с высоким выходом полуфабриката, простым и эффективным способом регенерации химикатов обеспечивается защита водной и воздушной среды от вредных выбросов, а также экономичное использование органической части щелоков для получения пара или лигносульфонатов. Однако технология регенерации бисульфитных варочных растворов отработана только для магниевого основания и экономически целесообразна при производительности потока свыше 600 т/сут. [1, 2].

Основной способ производства полуцеллюлозы на отечественных предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности – нейтрально-сульфитный на натриевом основании, который в отдельности также не имеет достаточно надежной и эффективной системы регенерации химикатов. В связи с этим производство полуцеллюлозы комбинируют с сульфатным производством и используют совместную регенерацию красного и черного щелоков с возвратом активной щелочи в сульфатный процесс. Классическим вариантом производства нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы является варка с моносульфитом натрия, забуференным содой или бикарбонатом, реже сульфидом натрия или каустиком (рН 7...10). Количество добавляемого буфера должно обеспечивать нейтрализацию кислых продуктов при варке и окончание процесса в нейтральной среде (рН 6,8...7,4). Выход нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы для флютинга обычно варьируется от 75 до 80 % [1, 8].

Нейтрально-сульфитная варка по отношению к бисульфитной имеет неоспоримое преимущество – повышенную прочность волокнистого полуфабриката. Однако имеются данные о том, что бисульфитная полуцеллюлоза из смеси лиственных пород древесины в широком диапазоне выхода (70...80 %) обладает более высоким (на 5...10 %) сопротивлением плоскостному сжатию [5].

Универсальными, с точки зрения переработки различных видов сырья, являются щелочные способы варки. Наиболее распространенная сульфатная варка позволяет получить полуцеллюлозу с выходом около 70 % и высокими показателями механической прочности. Сульфатная полуцеллюлоза, применяемая при изготовлении бумаги для гофрирования и тарного картона, имеет темный цвет, меньший выход и сопротивление плоскостному сжатию, пониженную впитываемость, труднее, чем нейтрально-сульфитная, подвергается гофрированию и поэтому имеет ограниченное применение [2].

Содово-натронный способ производства полуцеллюлозы, который часто называют бессернистым, в настоящее время успешно применяется на ряде зарубежных предприятий. По сравнению с нейтрально-сульфитным этот способ позволяет увеличить выход волокнистого полуфабриката, почти полностью исключить загрязнение окружающей среды, удобен с точки зрения химизма регенерации щелочи из отработанных растворов. Однако для его промышленной экономически оправданной реализации необходимо выделение системы регенерации в отдельный технологический поток, параллельный потоку регенерации сульфатного процесса [4].

Альтернативным сульфатному и содово-натронному является сульфитно-щелочной способ варки полуцеллюлозы [8], который позволяет использовать преимущества нейтрально-сульфитного и щелочных способов, а также значительно уменьшить выбросы токсичных и дурнопахнущих веществ по сравнению с сульфатным. Щелочные способы варки при получении полуцеллюлозы обеспечивают наиболее благоприятные условия разволокнения (дефибрирования) древесного сырья: при кратковременной высокотемпературной варке щепы щелочными растворами низкой концентрации наблюдается значительно большее набухание компонентов древесного комплекса и размягчение срединной пластинки.

Способ варки полуцеллюлозы с зеленым щелоком можно рассматривать как один из наиболее перспективных. В настоящее время его успешно применяют за рубежом. Основной экономической предпосылкой для этого является использование более простой схемы регенерации варочных растворов при одновременном снижении нагрузки на систему каустизации, в связи с чем сокращаются расходы химикатов.

Основным недостатком технологии варки с зеленым щелоком принято считать ряд трудностей, связанных с охраной окружающей среды. Низкий pH щелока в конце варки способствует выделению из раствора  $H_2S$  и других серосодержащих соединений. Результаты исследований состава газообразных продуктов варки полуцеллюлозы с использованием зеленого щелока в качестве варочного реагента довольно подробно представлены в работе [9]. Повышение pH за счет увеличения расхода общей щелочи или использования щелочных буферных агентов приводит к уменьшению выхода полуцеллюлозы. Использование для варки окисленного зеленого щелока или окисление компонентов газовой фазы в конце варки не нашло практического применения ввиду необходимости установки сложного дополнительного оборудования [6, 8].

Более перспективным направлением утилизации выбросов токсичных соединений является сжигание сдувочных газов в содорегенерационном котле или известерегенерационной печи (по способу компании «Andritz»), что значительно снижает уровень загрязнения окружающей среды. Подобная технология внедрена и успешно функционирует на ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК» [10].

Несмотря на промышленное освоение способа варки полуцеллюлозы с зеленым щелоком, исчерпывающие сведения о технологии производства и качестве полуфабриката отсутствуют, а имеющаяся информация носит, чаще всего, рекламный характер. Данное исследование направлено в том числе и на получение новых знаний о процессе и свойствах полуфабриката из древесины осины (*Populus tremula*), как наиболее перспективной породы.

На предыдущих этапах исследования авторами было установлено, что полуцеллюлоза из древесины осины при подборе соответствующего технологического режима и щелочных варочных реагентов по качественным характеристикам не уступает полуцеллюлозе из смеси лиственных пород [3].

В целях дальнейшей отработки технологических режимов и определения оптимальных параметров производства осиновой полуцеллюлозы проведено исследование влияния основных факторов варки на выход и свойства получаемого полуфабриката путем проведения модельного эксперимента в форме трехфакторного равномер-рототабельного плана второго порядка Бокса–Хантера [7]. В качестве варьируемых факторов (независимых переменных) были приняты: расход общей щелочи  $G$ , %; продолжительность варки  $\tau$ , мин; температура варки  $T$ , °С (табл. 1). Диапазон варьирования исследуемых факторов позволил наиболее полно оценить возможность влияния входных параметров процесса на свойства полученных полуфабрикатов и был выбран на основе анализа литературных данных [6] и ранее проведенных исследований [3].

Таблица 1

Независимые переменные	Интервал варьирования	Звездное плечо ( $\alpha = 1,682$ )	Уровень факторов				
			-1,682 ( $-\alpha$ )	-1	0	1	1,682 ( $+\alpha$ )
$G$ , %(ед. $\text{Na}_2\text{O}$ ), ( $X_1$ )	2	3,4	4,6	6	8	10	11,4
$\tau$ , мин ( $X_2$ )	10	17	13	20	30	40	47
$T$ , °С ( $X_3$ )	5	8,5	156,5	160	165	170	173,5

В эксперименте использована нормальная фракция осинового щепы производственного изготовления. Прочие параметры варки приняты постоянными: гидромодуль – 3:1; продолжительность пропитки при 110 °С – 15 мин; сульфидность зеленого щелока – 35 г/л. В результате эксперимента получены различные образцы полуцеллюлозы, общий выход которых варьируется от 73,5 до 85,9 %.

Оцениваемыми выходными параметрами являлись основные характеристики полуфабриката после варки – выход ( $B$ ), число каппа, содержание остаточного лигнина ( $L$ ), разрывная длина ( $L$ ), сопротивление продавливанию ( $\Pi$ ), разрушающее усилие при сжатии кольца ( $RCT$ ), сопротивление сжатию короткого участка образца ( $SCT$ ) и сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца ( $СМТ_{30}$ ). Во всех случаях использовались стандартные методики и оборудование.

Содержание остаточного лигнина в образцах, полученных при реализации планированного эксперимента, определяли методом спектроскопии диффузного отражения в ультрафиолетовой области (длина волны 280 нм) с применением спектрофотометра UV-3600 (фирмы «Shimadzu»).

Условия проведения эксперимента ( $G$ ,  $\tau$ ,  $T$ ) и полученные результаты (выходные параметры) представлены в табл. 2.

Таблица 2

G, %	τ, мин	T, °C	B, %	Число каппа	Л, %	Показатели качества*				
						L, м	П, кПа	RCT, Н	SCT, кН/м	СМТ <sub>30</sub> , Н
10	40	170	73,5	126	15,4	9500	540	290	5,20	230
6	40	170	78,5	135	14,7	8900	510	320	5,23	240
10	20	170	78,8	132	15,1	9800	480	295	5,06	225
6	20	170	82,5	137	14,5	9100	470	285	4,85	220
10	40	160	76,8	131	14,9	8300	510	305	5,16	235
6	40	160	82,6	129	14,3	8200	480	280	5,18	225
10	20	160	81,7	134	14,8	8000	480	290	5,04	220
6	20	160	85,9	135	14,1	7500	410	280	4,53	210
11,4	30	165	78,1	132	15,2	9600	530	295	4,38	230
4,6	30	165	84,5	132	14,4	7700	410	260	4,82	210
8	47	165	75,5	136	15,2	9300	520	315	5,24	245
8	13	165	82,2	136	14,4	8200	450	310	4,95	235
8	30	173,5	75,5	138	14,6	9300	500	315	5,23	240
8	30	156,5	82,0	140	14,4	8200	470	320	5,02	235
8	30	165	80,4	133	14,8	9400	500	310	5,19	245
8	30	165	80,5	134	15,4	9400	470	305	4,97	235
8	30	165	80,9	137	15,1	9500	460	305	5,13	235
8	30	165	79,7	132	15,1	9800	470	315	5,09	240
8	30	165	80,9	136	14,9	9000	480	290	5,11	235
8	30	165	80,6	135	15,3	9800	470	300	4,97	235

\*Для анализа физико-механических характеристик изготавливали лабораторные отливки массой 1 м<sup>2</sup> 125 г из предварительно размолотой до 30 °ШР полуцеллюлозы.

Характер влияния основных факторов варки на выход и физико-механические показатели полуцеллюлозы устанавливали, используя в качестве моделей уравнения регрессии в кодированной форме. Математическая модель, рассчитанная на основе данных, полученных при реализации плана эксперимента, имеет следующий вид:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2.$$

Значения коэффициентов в уравнениях регрессии для характеристик полуфабриката представлены в табл. 3.

При анализе влияния исследованных факторов варки на основные свойства полуцеллюлозы учитывали абсолютную величину и знак при коэффициентах. Чем выше значения коэффициентов при линейных членах уравнения регрессии вида  $b_i$  ( $b_1...b_3$ ), тем сильнее выражено влияние фактора. Значимые коэффициенты парных взаимодействий вида  $b_{ij}$  ( $b_{12}...b_{23}$ ) свидетельствуют об искривлении поверхности отклика в исследуемой области, а коэффициенты, учитывающие квадратичные эффекты  $b_{ii}$  ( $b_{11}...b_{33}$ ), указывают на наличие экстремумов.

Таблица 3

Коэф- фициент	В, %	Число каппа	Л, %	Показатели качества				
				L, м	П, кПа	RCT, Н	SCT, кН/м	CMT <sub>30</sub> , Н
$b_0$	80,4	134	15,1	9470	474	304	5,07	237
$b_1$	-2,16	-1,02	0,29	373	25,0	5,41	-0,02	3,56
$b_2$	-2,11	-1,38	0,16	172	23,3	3,91	0,13	5,26
$b_3$	-1,80	-0,17	0,14	523	12,5	1,95	0,06	2,45
$b_{12}$	-0,36	–	–	-62,5	-2,50	-3,12	-0,10	-1,88
$b_{13}$	0,16	-1,88	–	87,5	-7,50	-6,88	-0,04	-3,12
$b_{23}$	-0,14	0,12	0,02	-188	–	1,88	-0,03	-0,62
$b_{11}$	0,40	-1,74	-0,08	-293	-0,60	-11,3	-0,15	-7,49
$b_{22}$	-0,46	-0,24	-0,08	-258	4,70	1,10	0,03	-0,42
$b_{33}$	-0,50	0,91	-0,19	-258	4,70	2,87	0,04	-1,30
$F_{\text{табл}}$	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05
$F_{\text{расч}}$	1,63	4,08	0,63	2,17	1,89	2,87	5,38	3,21
$R_{\text{мк}}$	0,99	0,77	0,93	0,94	0,94	0,84	0,87	0,91

Все полученные модели аппроксимирующего полинома, за исключением показателя  $SCT$ , адекватно описывают процесс, так как расчетные значения критерия Фишера ( $F_{\text{расч}}$ ) оказались ниже, чем допустимые (табличные) значения ( $F_{\text{табл}}$ ). Высокие значения коэффициентов множественной корреляции свидетельствуют о достижении необходимой точности аппроксимации.

Анализируя коэффициенты уравнений регрессии применительно к выходу и числу каппа, следует отметить, что все исследованные параметры варки оказывают отрицательное влияние на данные показатели, т.е. при увеличении любого из факторов выход и число каппа снижаются. Совместное влияние параметров варки и квадратичные эффекты выражены неоднозначно.

Изменения физико-механических характеристик полуцеллюлозы, оцениваемые по коэффициентам в уравнениях регрессии, свидетельствуют о существенном влиянии факторов варки как на прочность, так и на механическую жесткость отдельных волокон полуфабриката. Коэффициенты парного влияния факторов практически во всех уравнениях имеют отрицательный знак. Это означает, например, что при низкой температуре варки увеличение расхода общей щелочи или продолжительности процесса положительно отражается на уровне показателя. Отрицательное значение коэффициентов, учитывающих квадратичный эффект, предопределяет наличие максимума на всех поверхностях отклика для разрывной длины и сопротивления плоскостному сжатию, а также наличие минимума на некоторых поверхностях аппроксимирующего полинома для сопротивления продавливанию и разрушающего усилия при сжатии кольца.

Для большей наглядности изменения свойств полуфабрикатов из осины в процессе варки на рис. 1, 2 представлены в виде поверхностей, четко отображающих влияние основных параметров производства полуцеллюлозы на исследованные характеристики.

Рис. 1. Зависимость выхода  $B$  ( $a, в, д$ ) и содержания остаточного лигнина  $L$  ( $б, г, е$ ) осиновой полуцеллюлозы от основных факторов варки:  $a, б$  – от  $\tau$  и  $G$ ;  $в, г$  – от  $T$  и  $G$ ;  $д, е$  – от  $T$  и  $\tau$

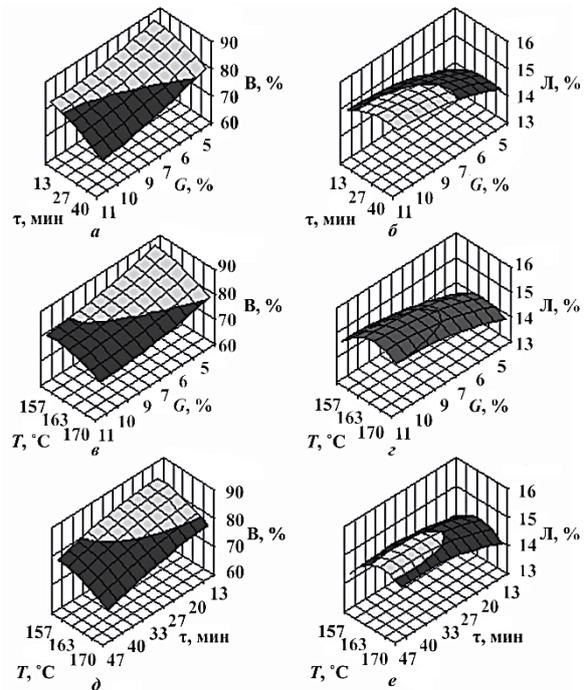
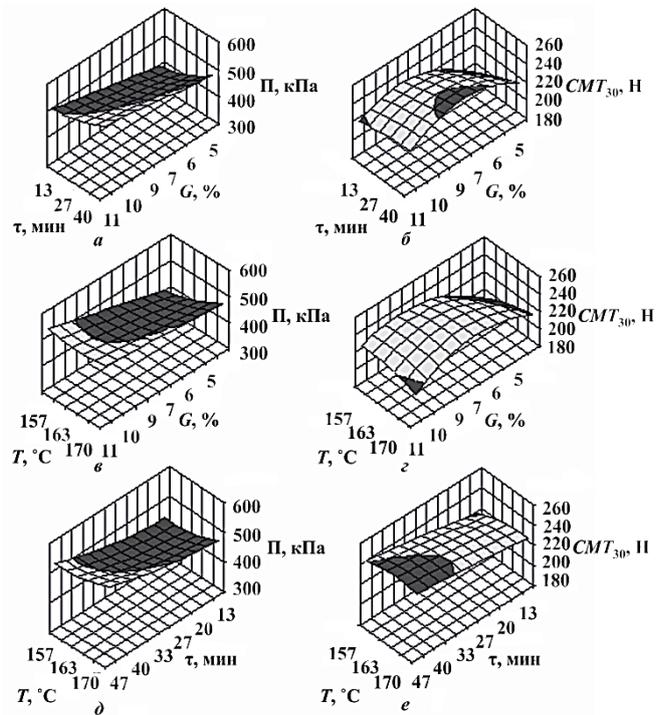


Рис. 2. Зависимость сопротивления продавливанию ( $a, в, д$ ) и сопротивления плоскостному сжатию ( $СМТ_{30}$ ) гофрированного образца ( $б, г, е$ ) осиновой полуцеллюлозы от основных факторов варки (см. обозначения на рис. 1)



В результате математической обработки полученных экспериментальных данных и анализа уравнений регрессии проведена оптимизация факторного пространства с целью получить полуфабрикат с максимально высоким показателем  $CMT_{30}$ . Выделены и апробированы два оптимальных для данного параметра режима получения полуцеллюлозы. Результаты сведены в табл. 4 в сопоставлении с прогнозируемыми по математическим моделям значениями.

Особое внимание к обеспечению высокого уровня сопротивления плоскостному сжатию гофрированного образца обусловлено ключевым значением данной характеристики с точки зрения последующего изготовления и переработки бумаги для гофрирования. Зачастую низкий уровень  $CMT_{30}$  является главной причиной ограниченного использования отдельных видов полуцеллюлозы в композиции флютинга. В соответствии с ГОСТ 20682–75 допускается проводить испытание образцов с шириной 12,7 (методика, использованная в данной работе) или 15,0 мм. В случае испытания образцов шириной 15,0 мм показатель  $CMT_{30}$  возрастает до 290...320 Н, что дополнительно подтверждает пригодность полуфабриката из 100 % осинового сырья для изготовления качественного тарного картона и, прежде всего, бумаги для гофрирования.

Таблица 4

Характеристики полуфабриката	Режим варки 1 ( $G = 7,8 \%$ ; $\tau = 47$ мин; $T = 168,5$ °C)	Режим варки 2 ( $G = 7,9 \%$ ; $\tau = 34$ мин; $T = 165,0$ °C)
Выход, %	74,3/73,5	79,4/80,5
Число каппа	132/134	134/135
Лигнин, %	15,1/14,9	15,1/15,1
Показатели качества:		
$L$ , м	9000/9100	9500/9500
$P$ , кПа	530/510	480/480
$RCT$ , Н	320/300	305/305
$SCT$ , кН/м	5,41/4,86	5,13/5,08
$CMT_{30}$ , Н	245/235	240/240

Примечание. В числителе приведены расчетные значения (по моделям), в знаменателе – фактически значения показателей полуцеллюлозы.

Полученные данные обеспечивают достаточно высокую сходимость расчетных и эмпирических показателей полученных образцов полуцеллюлозы.

#### Выводы

1. Результаты реализации планированного эксперимента свидетельствуют, что при обоснованном выборе оптимального сочетания основных факторов варки на зеленом щелоке возможно получение высококачественной полуцеллюлозы для тарного картона из 100 % осины.

2. Разработаны математические модели, позволяющие адекватно прогнозировать выход и физико-механические характеристики полуфабрикатов на основе варьирования расхода зеленого щелока, температуры и продолжительности варочного процесса.

3. С помощью метода спектроскопии диффузного отражения получены новые данные о количестве остаточного лигнина в полуцеллюлозе из осины в широком диапазоне факторов варки и варьировании pH отработанных щелочков от 7,8 до 9,4.

4. Установлены и апробированы режимы варки на зеленом щелоке, оптимальные для выработки полуфабриката с выходом около 80 % и максимальным уровнем сопротивления плоскостному сжатию – основных условий для обеспечения экономической и технологической эффективности предлагаемых решений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутко Ю.Г., Пелевин Ю.А. Современные методы приготовления сульфитных варочных растворов. М.: Лесн. пром-ть, 1970. 304 с.
2. Галеева Н.А. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. М.: Лесн. пром-ть, 1970. 320 с.
3. Демидов М.Л., Миловидова Л.А., Гурьев А.В. Режимы варки и характеристики полуцеллюлозы из осины // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. № 2. С. 44–46.
4. Курятников А.Б., Непенин Ю.Н., Жалина В.А. Содово-натронный способ получения полуцеллюлозы из лиственной древесины // Бум. пром-сть. 1987. № 1. С. 10–11.
5. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т.1. Производство сульфитной целлюлозы. Изд. 2-е, перераб. / Под ред. Ю.Н. Непенина. М.: Лесн. пром-ть, 1970. 224 с.
6. Непенин Ю.Н., Жалина В.А., Курятников А.Б. Сравнительная оценка различных способов производства полуцеллюлозы из лиственной древесины // Лесн. журн. 1987. № 1. С. 75–78. (Изв. высш. учеб. заведений).
7. Пен Р.З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства: учеб. пособие. Красноярск: Изд-во КГУ, 1982. 192 с.
8. Полуфабрикаты высокого выхода из лиственной древесины // Целлюлозно-бумажное машиностроение: обзор. информ. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1991. 59 с.
9. Состав дурнопахнущих газов при варке полуцеллюлозы с зеленым щелоком [Текст] / Ю.Н. Непенин, В.Г. Кенин, В.А. Жалина, А.В. Филиппов // Лесн. журн. 1981. № 1. С. 75–77. (Изв. высш. учеб. заведений).
10. Экологический отчет 2009-2010 ОАО «Монди СЛПК». Сыктывкар: DIEZ.

Поступила 20.10.11

*M.L. Demidov, A.V. Guryev*

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

#### **Development and Optimization of Pulping Conditions of Semi-Chemical Pulp from Aspen Wood**

In laboratory environment the optimal pulping conditions for obtaining high quality semi-chemical pulp from aspen wood were developed. The range of variation of key factors of semi-chemical pulp cooking to create energy-saving technology was substantiated.

*Key words:* semi-chemical pulp, cooking, green liquor, lignin, fluting, strength, compressive strength.