



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.163.4.

Ф.Х. Хакимова

Хакимова Фирдавес Харисовна родилась в 1938 г., окончила в 1965 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Пермского государственного технического университета, заслуженный работник высшей школы РФ. Имеет более 150 научных трудов в области теории и технологии целлюлозы.

**БИСУЛЬФИТНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ СМЕСЕЙ
МОЛОДОЙ ТОНКОМЕРНОЙ ДРЕВЕСИНЫ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД
И БАЛАНСОВОЙ ЕЛИ**

Показано, что для получения бисульфитной целлюлозы может быть использована молодая тонкомерная древесина ели, сосны и березы, полученная при рубках прореживания, как в виде смесей различного состава, так и в качестве добавки к балансовой древесине ели.

Ключевые слова: тонкомерная древесина, ель, сосна, береза, бисульфитные варки, диаграммы состав–свойство, смеси древесины, опытные выработки.

Целлюлозно-бумажная промышленность России, особенно предприятия европейской части, где запасы древесины ограничены, все больше сталкиваются с проблемой обеспеченности сырьем. Доставка его из лесодостаточных районов экономически нецелесообразна.

Одним из резервов сырья для производства волокнистых полуфабрикатов является тонкомерная древесина, получаемая при проведении рубок ухода в молодняках. Вследствие низкого выхода из нее деловых сортиментов, наиболее эффективно она может быть использована в виде технологической щепы в производстве целлюлозы и полуцеллюлозы.

В работах [1, 3, 4] показана возможность применения тонкомерной древесины различных пород (ель, сосна, береза) для получения сульфитной целлюлозы. Однако часто при рубках ухода за лесом получается смесь тонкомерной древесины различных пород. В некоторых случаях рассортировка тонкомерной древесины по породам является весьма сложной и поэтому нежелательной операцией. В связи с этим возникает вопрос о возможности и целесообразности совместной варки тонкомерной древесины различных пород.

Таблица 1

Характеристики использованной древесины

Показатель	Значение показателя для древесины		
	ели	сосны	березы
Число годовичных колец на пне	22	24	20
Диаметр пня, см:			
с корой	6,6	7,5	6,8
без коры	6,0	7,1	6,5
Плотность, г/см ³	406	363	560
Массовая доля, % :			
экстрактивных веществ (с диэтиловым эфиром)	1,46	2,64	2,46
растворимых в горячей воде (90 °С) веществ	3,38	3,88	2,38
целлюлозы (по Кюршнеру)	50,40	49,10	47,50
лигнина (по Комарову)	31,60	28,90	23,50
пентозанов	9,20	11,20	28,50
зола	0,45	0,47	0,37
полисахаридов (PB):			
легкогидролизуемых	19,20	16,10	25,50
трудногидролизуемых	43,70	42,00	50,70

В данной работе приведены результаты изучения влияния породного состава древесного сырья, получаемого при рубках прореживания, на свойства получаемой бисульфитной целлюлозы. Для варок использовали воздушно-сухую щепу, приготовленную на лабораторной рубительной машине из смеси тонкомерной древесины ели, сосны и березы. Из данных табл. 1 видно, что древесина молодой тонкомерной сосны и березы отличается повышенным содержанием экстрактивных веществ. Вопросы исключения смоляных затруднений при переработке такой древесины будут рассмотрены в следующих публикациях.

Варки проводили в автоклавах вместимостью 2 л с электрообогревом. Состав варочной кислоты: 3,8 ... 4,0 % всего SO₂; 1,75 ... 1,80 % связанного SO₂; pH раствора 2,5 ... 2,6. Гидромодуль варки 5 : 1. Для проведения варок целлюлозы из смеси тонкомерной древесины указанных пород принят следующий режим (по результатам наших предыдущих исследований): продолжительность подъема температуры до 115 °С – 105 мин, пропитки при 115 °С – 90 мин, подъема температуры до 150 °С – 90 мин, варки при 150 °С – 90 мин.

Поскольку свойства трехкомпонентных смесей достаточно полно могут быть изучены с использованием плана Шеффе (симплекс-решетчатый план), а достаточная точность математической модели всегда удовлетворительна при степени полинома, равной 3, то для выполнения данной работы был принят план Шеффе третьего порядка ($q = 3, d = 3$) [2]. Все варки повторяли дважды с рандомизацией во времени.

В качестве переменных факторов были приняты доли еловой (x_1), сосновой (x_2) и березовой (x_3) фракций в древесном сырье.

Таблица 2

Основные результаты бисульфитных варок смесей

молодой тонкомерной древесины хвойных и лиственной пород

Состав сырья			Выход, % от древесины			Показатели целлюлозы				
Ель X_1	Сосна X_2	Береза X_3	отсор- тиро- ванной массы	сучков и не- провара	общий	Степень провара, п.е.	Бе- лизна, %	Разрыв- ная длина, м	Сопротивление	
									излому, ч.д.п.	продавли- ванию, кПа
1	0	0	47,7	2,6	50,3	111	63	9010	2530	549
0	1	0	48,1	7,8	55,9	135	66	8090	2430	457
0	0	1	49,8	0,9	50,7	72	65	6330	900	288
2/3	1/3	0	49,2	2,3	51,7	115	65	7950	2580	446
1/3	2/3	0	47,3	4,8	52,1	122	66	7870	2180	426
2/3	0	1/3	48,8	2,1	50,9	102	65	8360	1410	423
1/3	0	2/3	47,5	2,3	49,8	98	66	7290	1120	340
0	2/3	1/3	45,6	7,3	52,9	119	67	7100	1420	340
0	1/3	2/3	47,7	5,0	52,7	103	68	6320	1080	308
1/3	1/3	1/3	48,4	4,4	52,8	114	67	7580	1390	418

Результаты варок и свойства образцов бисульфитной целлюлозы оценивали следующими выходными параметрами: y_1 – выход целлюлозы, %; y_2 – степень провара целлюлозы, п.е.; y_3 – разрывная длина, м; y_4 – сопротивление продавливанию, кПа.

Смеси древесины разных пород, образующие матрицу планирования, и результаты экспериментов (средние для двух варок) приведены в табл. 2.

Как следует из данных табл. 2, в ходе проведения эксперимента получены образцы бисульфитной целлюлозы различной степени провара. При одинаковых условиях варки более глубокая степень провара отмечена для образцов из смесей, в состав которых входила березовая древесина; при использовании в составе смеси древесины сосны целлюлоза проваривается хуже (более жесткая целлюлоза).

Выход целлюлозы изменялся в пределах 50 ... 56 %. Следует отметить несколько повышенное содержание в образцах непровара из-за наличия сучков в используемой тонкомерной молодой древесине.

Определение механической прочности образцов показало, что наиболее высокие механические показатели имеет целлюлоза из тонкомерной ели, наименьшие – из березы. Довольно высоки прочностные показатели у целлюлозы из сосновой древесины. В связи с этим увеличение массовой доли березы в смеси снижает прочность целлюлозы, а увеличение ели в составе смеси повышает механические показатели целлюлозы.

Зависимость каждого из выходных параметров (y_1 ... y_4) от переменных факторов (x_1 ... x_3) аппроксимировали полиномами третьей степени следующего вида:

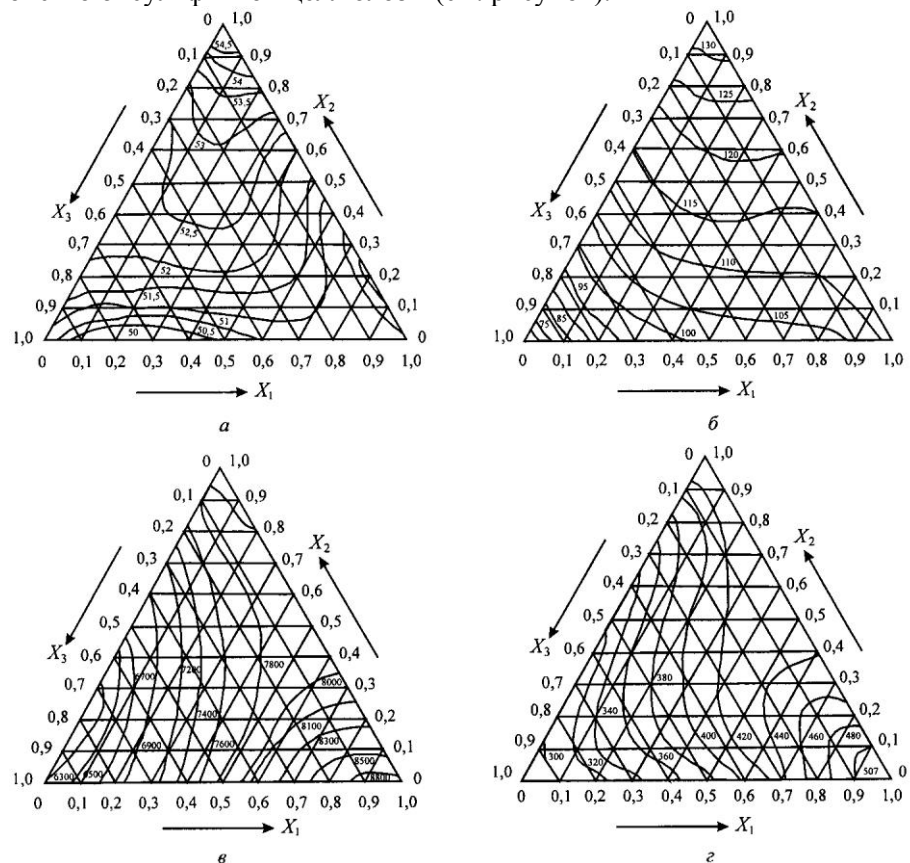
$$y = \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j}^3 b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j}^3 c_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j < k}^3 b_{ijk} x_i x_j x_k,$$

где k – число факторов, включенных в исследование, $k = 3$.

После математической обработки экспериментальных данных, расчетов коэффициентов регрессии и проверки их значимости получены следующие уравнения регрессии:

$$\begin{aligned}
 Y_1 &= 48,3X_1 + 53,8X_2 + 48,6X_3 - 5,64X_1X_2 - 0,7X_1X_3 - 2,03X_2X_3 - 4,05X_1X_2 \times \\
 &\quad \times (X_1 - X_2) + 6,75X_1X_3(X_1 - X_3) - 9,0X_2X_3(X_2 - X_3) + 39,6X_1X_2X_3; \\
 Y_2 &= 100,5X_1 + 125,0X_2 + 62,0X_3 - 19,1X_1X_2 + 39,4X_1X_3 + 31,5X_2X_3 + 7,9X_1X_2 \times \\
 &\quad \times (X_1 - X_2) - 59,6X_1X_3(X_1 - X_3) - 33,75X_2X_3(X_2 - X_3) + 62,25X_1X_2X_3; \\
 Y_3 &= 9010,0X_1 + 8075,0X_2 + 6325,0X_3 + 2846,3X_1X_2 + 697,5X_1X_3 - 2216,3X_2X_3 - \\
 &\quad - 1563,8X_1X_2(X_1 - X_2) + 1147,5X_1X_3(X_1 - X_3) + 1361,3X_2X_3(X_2 - X_3) + 6930,0X_1X_2X_3; \\
 Y_4 &= 549,0X_1 + 457,0X_2 + 288,0X_3 - 301,5X_1X_2 - 163,0X_1X_3 - 218,3X_2X_3 - \\
 &\quad - 72,0X_1X_2(X_1 - X_2) - 23,6X_1X_3(X_1 - X_3) - 164,6X_2X_3(X_2 - X_3) + 1705,5X_1X_2X_3.
 \end{aligned}$$

Зависимость свойств трехкомпонентных смесей от их состава может быть наглядно представлена изолиниями свойств в барицентрических координатах – треугольными диаграммами состав исходного древесного сырья – свойство бисульфитной целлюлозы (см. рисунок).



Диаграммы зависимости выхода целлюлозы (а), степени провара (б), разрывной длины (в) и сопротивления продавливанию (г) от состава смесей

Анализ уравнений регрессии и изолиний указанных диаграмм показал следующее:

с увеличением массовой доли сосны в породном составе общий выход целлюлозы повышается, а с увеличением доли березы этот показатель снижается;

вследствие несколько худшей делигнификации тонкомерной сосны при принятых в эксперименте условиях, более высокие величины жесткости (120 ... 130 п.е.) имеют образцы целлюлозы, полученные из смеси с большей долей сосны;

наиболее высокими показателями разрывной длины обладает целлюлоза из смеси, содержащей в основном еловую древесину, наименьшую прочность имеет целлюлоза из смеси, в состав которой входит более 50 % тонкомерной березы;

чем выше массовая доля еловой древесины в породном составе, тем выше показатель сопротивления целлюлозы продавливанию.

Пользуясь данными диаграммами можно предсказать свойства бисульфитной целлюлозы (выход, степень провара, механическая прочность) при известном составе исходного тонкомерного древесного сырья. Возможно и другое использование этих диаграмм – при определенных требованиях к свойствам бисульфитной целлюлозы можно выбрать необходимый породный состав исходного сырья.

Одним из вариантов переработки тонкомерной древесины в производстве целлюлозы является применение ее в качестве добавки при варке балансовой еловой древесины. В исследованиях использовали молодую тонкомерную древесину ели, сосны и березы. Доля добавки тонкомерной древесины к балансовой варьировалась от 10 до 40 %. Варки проводили по одинаковому режиму при конечной температуре 150 °С, т.е. при температуре, применяемой на большинстве целлюлозных заводов для варки бисульфитной целлюлозы (табл. 3).

Поскольку молодая тонкомерная древесина делигнифицируется медленнее спелой [1, 3, 4], влияние добавок ее при варке спелой древесины должно сказаться на скорости процесса варки. Добавка 10 % тонкомерной ели к спелой практически не изменяет результаты варок, но дальнейшее увеличение доли молодой древесины в исходном сырье несколько затрудняет процесс делигнификации, т.е. получается более жесткая целлюлоза, особенно при добавке 40 % тонкомерного сырья. В соответствии с изменением степени провара изменяется и выход целлюлозы. С увеличением в смеси доли тонкомерной древесины повышаются все показатели механической прочности целлюлозы.

Тонкомерная молодая древесина сосны, в отличие от спелой, может быть использована в качестве сырья для производства сульфитной целлюлозы [1]. Представляет интерес и возможность ее применения в качестве добавки при бисульфитной варке балансовой ели.

Добавка 10 % тонкомерной сосны не оказывает существенного влияния на результаты варки – выход, степень провара и прочностные пока-

Таблица 3

**Влияние добавки древесины молодой тонкомерной ели, сосны и березы
на результаты бисульфитной варки древесины спелой ели**

Состав исходного древесного сырья, %				Выход целлюлозы, % от исходной древесины		Показатели целлюлозы			
Ель		Сосна	Береза	общий		Степень провара, п.е.	Разрывная длина, м	Сопротивление	
спелая	молодая	молодая		общий	отсортированной			продавливанию, кПа	излому, ч.д.п.
100	–	–	–	52,4	51,1	100	8040	400	2100
90	10	–	–	52,6	51,4	102	8210	410	2090
80	20	–	–	51,9	50,3	105	8450	430	2280
70	30	–	–	52,1	51,0	107	8570	430	2080
60	40	–	–	52,8	50,6	112	8660	470	2560
–	100	–	–	51,2	50,6	110	8670	460	2390
90	–	10	–	52,8	51,6	104	7900	380	2120
80	–	20	–	54,0	50,4	112	8110	380	1850
70	–	30	–	54,7	50,5	117	8170	480	2300
60	–	40	–	54,6	48,8	119	8130	470	2380
–	–	100	–	55,3	50,1	122	8090	460	2320
90	–	–	10	52,2	50,9	102	8230	410	2160
80	–	–	20	52,0	51,3	100	8130	400	1840
70	–	–	30	51,4	50,3	96	7950	410	1690
60	–	–	40	51,0	50,5	95	7260	360	1470
–	–	–	100	51,2	50,0	90	7050	340	1360

затели получают на уровне соответствующих показателей целлюлозы только из еловой древесины. С увеличением доли сосны несколько повышается общий выход древесного остатка вследствие меньшей степени ее делигнификации, выход отсортированной целлюлозы уменьшается, а доля непровара возрастает с 1,2 % при использовании 10 % добавки до 5,8 % при добавке 40 % сосны. По прочностным показателям полученные образцы целлюлозы различаются незначительно.

Считается, что одной из основных пород древесины, удаляемых при рубках прореживания, является береза. Обычно лиственная древесина, в том числе и спелая березовая, при сульфитной варке делигнифицируется легче, чем древесина ели, что приводит к перевару лиственной составляющей при совместной варке древесины хвойных и лиственных пород. Поскольку древесина молодой тонкомерной березы делигнифицируется медленнее, чем спелая, было бы целесообразно использовать ее в качестве добавки при сульфитных (бисульфитных) варках балансовой ели.

Результаты бисульфитных варок смесей древесины спелой ели и молодой березы в различных соотношениях показывают, что добавка 10 ... 20 % тонкомерной березы практически не влияет на выход и качественные показатели целлюлозы, т.е. они соответствуют целлюлозе из 100 % ели. При дальнейшем увеличении доли березы в смеси наблюдается некоторое повышение степени делигнификации целлюлозы (уменьшение жестко-

Таблица 4

**Показатели качества целлюлозы опытно-промышленной выработки
(60 °, 75 г/м²)**

Показатель	Значение показателя для целлюлозы	
	небеленой	беленой
Степень провара, п.е.	65	–
Разрывная длина, м	7820	7260
Сопротивление:		
продавливанию, кПа	410	380
излому, ч.д.п.	1230	1040
Белизна, %	61	86
Массовая доля смол и жиров, %	1,3	0,6

сти, что связано с более легкой делигнификацией березовой древесины по сравнению с хвойной), незначительное снижение выхода целлюлозы в соответствии со степенью делигнификации, а также снижение показателей механической прочности.

Таким образом, добавка 10 ... 20 % тонкомерной древесины ели, сосны и березы к балансовой ели не ухудшает результаты бисульфитной варки.

С целью проверки полученных результатов лабораторных исследований на Вишерском ЦБК проведена опытно-промышленная выработка сульфитной целлюлозы из балансовой ели с добавкой 20 % древесины тонкомерной молодой ели. Такой состав древесного сырья не вызвал затруднений при проведении варки, промывки, сортирования и отбеливания целлюлозы; полученная целлюлоза имела достаточно высокие показатели механической прочности и не вызывала ухудшения качества выработанной из нее бумаги.

Результаты опытно-промышленной варки приведены в табл. 4

Как показали результаты исследований, при создавшемся дефиците древесного сырья в центральных районах России для получения бисульфитной целлюлозы может быть использована молодая тонкомерная древесина различных пород (ель, сосна, береза) как в виде смесей, так и в качестве добавки к балансовой еловой древесине (в количестве до 20 % от общего расхода древесного сырья).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковтун, Т.Н. Особенности сульфитной делигнификации молодой и спелой древесины сосны [Текст] / Т.Н. Ковтун, Ф.Х. Хакимова, А.П. Трейманис // Химия древесины. – 1989. – № 4. – С. 55–59.
2. Пен, Р.З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства [Текст] / Р.З. Пен. – Красноярск, 1982. – 192 с.
3. Хакимова, Ф.Х. Об особенностях сульфитной делигнификации молодой тонкомерной ели [Текст] / Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, А.П. Трейманис // Строение древесины и его роль в процессах делигнификации: сб. докл. – Рига: Зинатне, 1990. – С. 6–9.

4. *Хакимова, Ф.Х.* Получение сульфитной целлюлозы из тонкомерной березы [Текст] / Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, А.П. Трейманис // Химия и технология целлюлозно-бумажного производства. – Л.: ЛТА, 1988. – С. 52–57.

Пермский государственный
технический университет

Поступила 29.05.06

F.Kh. Khakimova

**Bisulfite Pulp from Mixtures of Thin Wood of Various Species
and Spruce Pulpwood**

It is shown that young thin spruce, pine and birch timber cut when thinning could be used for producing bisulfite pulp both in mixtures of different composition and as the additive to spruce pulpwood.
