

УДК 676.1.022

В.И. Комаров, Г.Ф. Прокшин, И.Б. Филиппов

Комаров Валерий Иванович родился в 1946 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет более 160 печатных трудов в области исследования свойств деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.



Прокшин Геннадий Федорович родился в 1931 г., окончил в 1955 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института экологических проблем Севера УрО РАН. Имеет более 180 научных трудов в области теоретических основ совершенствования производства целлюлозы с минимальной сорностью из щепы и опилок различного породного и фракционного состава.



Филиппов Илья Борисович родился в 1969 г., окончил в 1992 г. Архангельский лесотехнический институт, ст. преподаватель кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет более 20 научных трудов в области деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.



ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВАРКИ НА ДЕФОРМАТИВНОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ КРАФТ-ЭТАНОЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

Установлено, что добавка этилового спирта к белому щелоку позволяет сократить продолжительность варочного процесса на 30 ... 35 % и углубить степень делигнификации до 20 ед. Каппа, а в случае варки при температуре 150 °С не только сохранить на прежнем уровне, но и увеличить выход полуфабриката на 4,5 % (до 56,5 %) по сравнению с традиционной сульфатной целлюлозой. Показано, что крафт-этанольные виды целлюлозы при исследованных степенях помола массы обладают более высокими бумагообразующими свойствами, чем обычная хвойная сульфатная целлюлоза.

целлюлоза крафт-этанольной варки, деформативность, прочность.

* Работа выполнена по гранту Министерства образования РФ.

На сегодняшний день основным полуфабрикатом, используемым для выработки массовых видов бумаги и картона, остается сульфатная целлюлоза. Наряду с неоспоримыми преимуществами этот вид целлюлозы имеет и существенные недостатки, в частности:

- 1) меньший выход из древесины по сравнению с сульфитной целлюлозой;
- 2) высокую стоимость варочных реагентов;
- 3) низкую белизну в небеленом виде;
- 4) затруднения при отбелке;
- 5) образование большого количества дурно пахнущих газов в процессе варки и переработки отработанных щелоков.

Эти и некоторые другие недостатки являются причиной того, что в течение последних десятилетий ведутся интенсивные поиски альтернативы сульфатной целлюлозе. Можно выделить, по крайней мере, три направления этих поисков: во-первых, совершенствование кислотных способов варки и методов переработки и регенерации отработанных сульфитных щелоков; во-вторых, разработка и внедрение ступенчатых способов получения целлюлозы; в-третьих, разработка и доведение до промышленного использования методов варки в органических растворителях. Все три направления развиваются параллельно, и выделить какое-либо из них как приоритетное достаточно сложно. Однако, на наш взгляд, наиболее интересным и технологичным является последнее.

Вопрос о технологии получения органосольвентных видов целлюлозы сам по себе не нов. Так, впервые спирты в качестве варочного реагента для получения технической целлюлозы были использованы Кляйнертом и сотрудниками еще в 1932 г. Достаточно детальное изучение возможности применения органических растворителей в варочном процессе провели Ароновский и Гортнер в 1936 г. В докладе Г. Далмана на конференции ПАП-ФОР 92 представлен перечень различных органических растворителей в сочетании с другими веществами, которые в настоящее время используются в лабораторных условиях для удаления лигнина из древесины (отмечено 17 вариантов).

До стадии полупромышленных и промышленных испытаний доведены только три технологии: Алцелл, АСАМ, Органоселл. Разработка других технологий и доведение до промышленного использования сдерживается стоимостью химикатов, жесткими условиями варки (температура и давление), требующими специального и сложного оборудования для проведения процесса.

На кафедре технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета (ранее АЛТИ) в середине 70-х начале 80-х годов проводились работы по органосольвентным варкам [1, 3].

Многие способы варки древесины с органическими растворителями, как правило, проводятся при температурах 180 ... 220 °С. Для снижения температуры и давления в качестве катализаторов применяют минеральные кислоты или в варочный аппарат вводят кислород.

Из публикаций последних лет особый интерес представляют работы [4, 5], посвященные методам варки древесины в белом щелоке с добавкой этилового или метилового спирта (крафт-этанольная и крафт-метанольная варки). Их авторы утверждают, что применение этанола предпочтительнее, чем использование более дешевого метилового спирта, так как первый менее токсичен. Кроме того, этанол может быть регенерирован на 95 %. Показано, что при мольной доле этанола порядка 0,2 ... 0,3, общей щелочности белого щелока 20 ... 30 %, расходе активной щелочи 18 % и температуре 170 °С можно сократить продолжительность варки на 20 ... 30 % и углубить делигнификацию до 20 ед. Каппа при сохранении выхода и физико-механических свойств целлюлозы. Немаловажным, на наш взгляд, фактором является и то, что в условиях целлюлозно-бумажных комбинатов, например Котласского ЦБК, этанол может быть получен на собственной аппаратной и технологической базе, что является дополнительным аргументом в пользу его выбора. К преимуществам крафт-этанольной варки, по сравнению с другими способами получения органосольвентных видов целлюлозы, можно отнести то, что этот процесс не требует применения специального оборудования, дорогостоящих химикатов и катализаторов и протекает при относительно низкой температуре (170 °С).

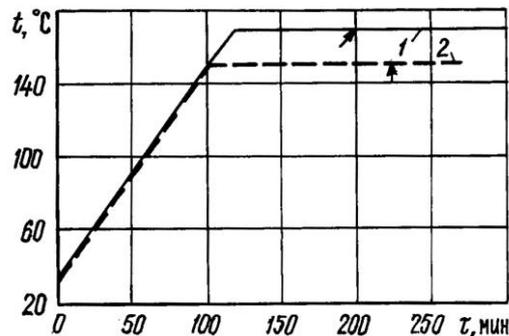
Проведенный нами анализ отечественных и зарубежных литературных источников позволяет утверждать, что работы по созданию новых способов варки и исследованию их химизма ведутся достаточно активно, но в совершенно недостаточном объеме исследованы бумагообразующие свойства получаемой с помощью органических растворителей целлюлозы.

Правильным считается судить о бумагообразующих свойствах полуфабрикатов (применительно к вырабатываемой бумажной продукции) по их поведению в условиях реального использования, а не по условным свойствам, которые могут резко отличаться от фактических. Например, свойства целлюлозы, размолотой стандартным способом до 60 °ШР, не могут характеризовать целлюлозу, используемую в композиции картона (степень помола 20 ... 30 °ШР) или конденсаторной бумаги (96 ... 97 °ШР).

При оценке качества целлюлозно-бумажных материалов важным эквивалентным испытанием является испытание на растяжение. Показатели деформативности – важнейшая часть комплекса бумагообразующих свойств целлюлозных полуфабрикатов. Определение характеристик, оценивающих деформативность, позволяет, во-первых, обеспечить лучшее понимание чрезвычайно сложной структуры; во-вторых, оценить влияние изменяющихся параметров технологических процессов производства; в-третьих, прогнозировать качество.

В связи с вышеизложенным задача настоящей работы – исследовать фундаментальные свойства волокна, прочностные и деформационные характеристики крафт-этанольной целлюлозы, полученной по различным температурным режимам.

Рис. 1. Температурные графики крафт-этанольных варок: 1 – температура конечной стоянки 170 °С, 2 – 150 °С (стрелками обозначена оптимальная продолжительность варок)

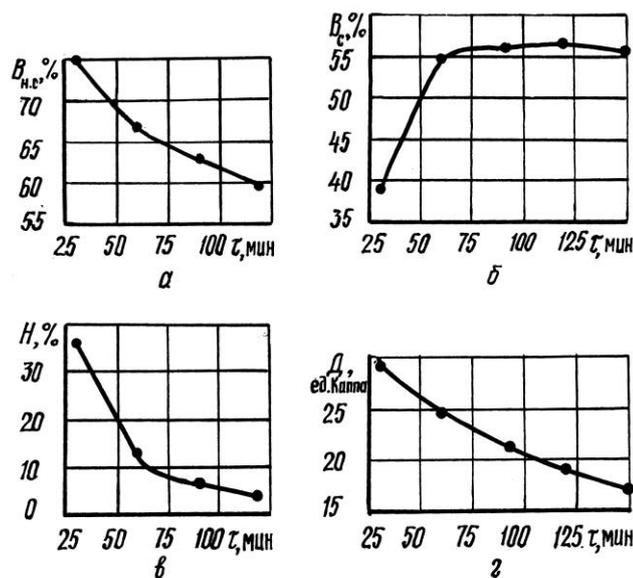


Для решения поставленной задачи были проведены варки хвойной щепы при температуре конечной стоянки 170 и 150 °С. Графики варок представлены на рис. 1. В каждом из случаев было реализовано по две серии варок: первая – для изучения кинетики варки и определения оптимальной продолжительности процесса, вторая – для получения достаточного (для изготовления образцов и проведения физико-механических испытаний) количества целлюлозы, сваренной по оптимальному режиму.

Мольная доля этилового спирта в этих варках равна 0,3, расход активной щелочи на варку – 8,5 %. Кинетика варки при температуре конечной стоянки 170 °С была рассмотрена в работе [2]. В качестве оптимальной была выбрана продолжительность варки 200 мин, составляющая 60 ... 65 % от продолжительности обычной сульфатной варки. При такой продолжительности процесса выход сортированной целлюлозы из древесины составил 47 %, степень делигнификации – 20 ед. Каппа.

Динамика параметров, характеризующих процесс варки с этиловым спиртом при температуре 150 °С, представлена на рис. 2.

Рис. 2. Влияние продолжительности стоянки на конечной температуре варки τ на выход несортированной $B_{н.с}$ (а), сортированной B_c (б) целлюлозы, непровар H (в) и степень делигнификации D (г)



Из рис. 2 следует, что выход несортированного полуфабриката (*a*) и доля непровара (*в*) с увеличением продолжительности конечной стоянки убывают. Выход сортированной целлюлозы (*б*) возрастает в течение первого часа стоянки. Дальнейшее увеличение продолжительности варки не приводит к изменению выхода сортированного полуфабриката. Углубление степени делигнификации и снижение доли непровара свидетельствует о том, что уже после 1 ч стоянки варка в целом завершена, а варочный процесс направлен, главным образом, на снижение доли непровара.

В качестве критерия для определения оптимальной продолжительности варки была выбрана степень делигнификации 20 ед. Каппа. Такой выбор обусловлен необходимостью обеспечить сравнимость результатов определения прочностных и деформационных характеристик образцов крафт-этанольной целлюлозы, сваренной по различным температурным графикам (конечная стоянка при 150 и 170 °С).

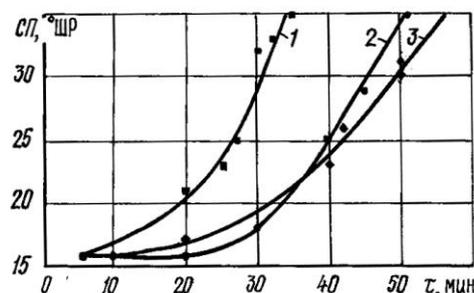
В процессе варки при 150 °С заданная степень делигнификации была достигнута через 2 ч после выхода на конечную температуру варки. Выход сортированной целлюлозы при этом 56,5 %, доля непровара 3 % (ранее при той же степени делигнификации выход составлял 47,0 %). Общая продолжительность варки 3,5 ч, что составляет 60 ... 70 % от продолжительности обычной сульфатной варки, но в то же время на 40 минут больше, чем при выработке крафт-этанольной целлюлозы при температуре 170 °С.

При исследовании свойств деформативности и прочности крафт-этанольной целлюлозы в качестве образцов сравнения была использована товарная небеленая сульфатная целлюлоза из хвойных пород древесины.

На рис. 3 представлены графики размол крафт-этанольной целлюлозы, сваренной при различной температуре конечной стоянки (К-Э 150 и К-Э 170) и товарной сульфатной небеленой целлюлозы (СФА) того же целевого назначения, что и исследуемый полуфабрикат.

Как видно из рис. 3, крафт-этанольная целлюлоза, полученная при большей температуре, отличаясь от остальных полуфабрикатов наименьшим выходом, обладает наиболее высокой способностью к размолу. Обращает на себя внимание тот факт, что размол полуфабриката, сваренного при 150 °С, в начальный период идет с наименьшей скоростью; при степени помола (СП) порядка 22 °ШР процесс ускоряется, и заданных степеней

Рис. 3. Способность к размолу крафт-этанольной (1, 2) и сульфатной целлюлозы (3): 1 – температура 170 °С, 2 – 150 °С



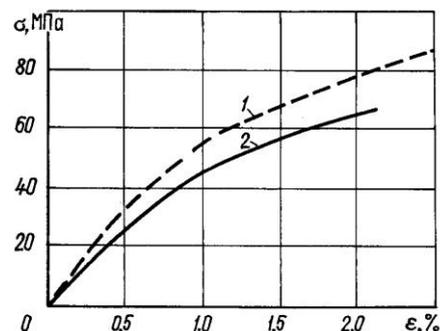
**Фундаментальные, деформационные и прочностные свойства
исследуемых полуфабрикатов**

Характеристики	Значения характеристик полуфабрикатов со степенью помола					
	25 °ШР			35 °ШР		
	К-Э 150	К-Э 170	СФА	К-Э 150	К-Э 170	СФА
Фундаментальные						
$F_{св}$, МПа	2,38	2,45	2,16	2,91	2,60	2,59
SV , МПа	4,91	4,86	4,15	5,63	5,11	4,95
V , см ³ /г	1,36	1,28	1,26	1,24	1,29	1,25
L_0 , м	13 300	8 270	8 340	14 300	8 840	9 110
Деформационные						
E_1 , МПа	5 470	5 300	4 940	6 510	5 360	5 020
E_3 , МПа	3 260	2 800	2 620	3 620	2 910	2 690
E_n , МПа	2 600	1 980	1 800	2 710	2 100	1 920
E_B , МПа	1 670	1 330	1 190	1 700	1 340	1 240
E_2 , МПа	1 540	1 210	1 080	1 610	1 260	1 150
σ_1 , МПа	25,6	30,4	22,0	29,1	29,4	30,5
σ_3 , МПа	41,1	41,8	39,1	52,6	42,3	41,0
σ_n , МПа	47,3	49,4	45,8	62,0	49,0	47,7
σ_B , МПа	60,1	67,5	62,2	84,8	66,0	65,3
σ_p , МПа	65,4	74,5	68,4	92,8	75,2	72,6
ε_1 , %	0,48	0,60	0,45	0,46	0,57	0,64
ε_3 , %	0,87	0,93	0,93	0,95	0,92	0,95
ε_n , %	1,08	1,26	1,24	1,25	1,19	1,25
ε_B , %	1,71	2,45	2,48	2,38	2,28	2,50
ε_p , %	2,04	3,01	3,03	2,87	3,00	3,11
Прочностные						
L , м	8 860	9 550	8 590	11 530	9 670	9 070
P , Н	95,9	110,0	97,7	127,7	101,8	103,4

помола (25 и 35 °ШР) исследуемый полуфабрикат достигает быстрее, чем сульфатная целлюлоза. При этом необходимо отметить, что выход целлюлозы К-Э 150 выше, чем сульфатной (у последней выход 52 %). Более высокая способность к размолу у крафт-этанольных видов целлюлозы обусловлена меньшим содержанием в волокне остаточного лигнина.

В таблице представлены результаты определения фундаментальных и физико-механических характеристик исследуемых полуфабрикатов. Из данных, характеризующих динамику свойств исследуемого полуфабриката К-Э 150 при размоле, следует, что этот процесс приводит к уплотнению его структуры, росту когезионной способности волокон и снижению их средней длины. Некоторый прирост собственной прочности волокна обусловлен тем, что при испытаниях была использована разрывная машина, не оснащенная специальными захватами для определения прочности при нулевом расстоянии между зажимами. В силу этого на результаты оказывала влияние не только собственная прочность волокон, но и их когезионная способность. Последняя у образцов со степенью помола 35 °ШР значительно

Рис. 4. Интегральные зависимости σ – ϵ для образцов крафт-этанольной целлюлозы К-Э 150 со степенью помола 25 (1) и 35 °ШР (2)



выше. Однако то обстоятельство, что прирост когезионной способности составил 13 %, а нулевой разрывной длины лишь 6 %, позволяет утверждать, что собственная прочность волокна в процессе размола изменяется незначительно. Изменения в структуре образцов крафт-этанольной целлюлозы вполне закономерно привели к повышению прочности и жесткости (рис. 4) при растяжении, а также к увеличению составляющих деформации на всех этапах нагружения.

При размоле целлюлозы, полученной при температуре конечной стоянки 170 °С, были обнаружены несколько иные тенденции. В частности, увеличение степени помола с 25 до 35 °ШР не привело к значительному изменению пухлости образцов, хотя когезионная способность и длина волокна изменились значительно. Тем не менее, рост когезионной способности в этом случае не вызвал адекватного увеличения прочности и жесткости при растяжении. Из данных таблицы видно, что показатели, характеризующие указанные свойства, имеют лишь тенденцию к росту, но разница их величин находится в пределах погрешности определения.

Различная динамика свойств целлюлозы, сваренной по двум температурным режимам, вероятно, обусловлена более высокой склонностью к размолу полуфабриката, полученного в более жестких условиях варки. По-видимому, целлюлоза, сваренная при 170 °С, уже при степени помола порядка 35 °ШР имеет максимальные показатели жесткости и прочности при растяжении. Однако однозначно это утверждать нельзя, так как изучение свойств образцов с более высокими степенями помола в задачи исследования не входило.

Практический интерес представляет сравнение свойств крафт-этанольной целлюлозы, сваренной по разным температурным режимам. Из данных таблицы и рис. 5, а следует, что при степени помола 25 °ШР целлюлоза, полученная при температуре конечной стоянки 150 °С, отличается более высокими когезионной способностью и прочностью волокон, а также большей пухлостью. Повышенная пухлость обусловила то, что эти образцы имеют практически одинаковую с К-Э 170 жесткость, в их структуре при нагружении возникают меньшие по величине напряжения, а разрушение происходит при меньшей деформации. Прочности исследуемых образцов из

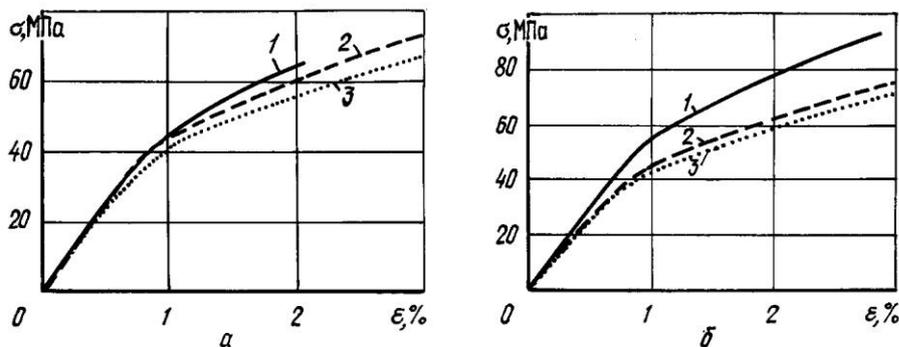


Рис. 5. Интегральные зависимости σ – ε для образцов крафт-этанольной (1, 2) и сульфатной целлюлозы промышленной выработки (3) со степенью помола 25 (а) и 35 °ШР (б): 1 – температура 150 °С, 2 – 170 °С

крафт-этанольной целлюлозы (как и жесткость) оказались практически равными.

Сравнивая свойства исследуемого полуфабриката и традиционной сульфатной целлюлозы, необходимо отметить, что К-Э 150, отличаясь большей когезией, пухлостью и прочностью волокна, обладает более высокой жесткостью на всех этапах нагружения, но разрушается при меньшей деформации и практически при той же величине нагрузки, что и образцы сульфатной целлюлозы.

Таким образом, при степени помола 25 °ШР основное отличие в механическом поведении исследуемых материалов заключается, главным образом, в характере деформирования при приложении растягивающей нагрузки, прочность же их оказалась весьма близка.

В плане восприятия внешних нагрузок, величина которых не превышает разрушающей, наиболее предпочтительна при данной степени помола целлюлоза К-Э 170.

При степени помола 35 °ШР были обнаружены принципиально иные зависимости. Как отмечалось выше, К-Э 150 отличается меньшей способностью к размолу по сравнению с К-Э 170. Это обстоятельство, вероятно, обусловлено тем, что волокна целлюлозы К-Э 150 изначально имеют более высокую прочность. Следовательно, можно предположить, что в процессе размола они должны быть более склонны к фибриллированию, а не к укорочению. В пользу этого свидетельствует тот факт, что если при степени помола 25 °ШР образцы целлюлозы К-Э 150 и К-Э 170 обладали близкой когезионной способностью и средней длиной волокна, то при степени помола 35 °ШР образцы К-Э 150 отличались большей величиной этих характеристик, а пухлость их была ниже. В связи с этим закономерно, что этот вид крафт-этанольной целлюлозы обладает большей прочностью и жесткостью при растяжении.

Сравнение свойств сульфатной целлюлозы заводского изготовления и крафт-этанольной целлюлозы со степенью помола 35 °ШР показало, что сульфатная целлюлоза обладает худшим комплексом прочностных и деформационных показателей. При данной степени помола лучшими бумагообразующими свойствами отличается крафт-этанольная целлюлоза, полученная при температуре конечной стоянки 150 °С.

На основании изложенных выше данных можно сделать следующие выводы.

1. Добавка этилового спирта к белому щелоку позволяет сократить продолжительность варочного процесса на 30 ... 35 % по сравнению с сульфатной варкой и углубить степень делигнификации до 20 ед. Каппа, а в случае варки со стоянкой при 150 °С не только сохранить на прежнем уровне, но и увеличить выход полуфабриката на 4,5 % (до 56,5 %).

2. Крафт-этанольная целлюлоза, сваренная в более жестких условиях (температура стоянки 170 °С), отличается наиболее высокой способностью к размолу.

3. Крафт-этанольные виды целлюлозы имеют различную динамику свойств деформативности и прочности в процессе размола.

4. При степени помола 25 °ШР исследуемые виды целлюлозы обладают близкими показателями прочностных свойств, но отличаются характером деформирования в процессе приложения нагрузки. Лучшим комплексом физико-механических характеристик при данной степени помола обладает крафт-этанольная целлюлоза, полученная при температуре конечной стоянки 170 °С.

5. При степени помола 35 °ШР наиболее высокой жесткостью и прочностью при растяжении отличается целлюлоза, сваренная при температуре 150 °С, что обусловлено более высокой склонностью ее волокон к фибриллированию при размоле.

6. Крафт-этанольные виды целлюлозы при исследованных степенях помола обладают более высокими бумагообразующими свойствами по сравнению с традиционной небеленой хвойной сульфатной целлюлозой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изучение основных закономерностей процесса делигнификации еловой древесины спиртовыми и водно-спиртовыми растворами SO₂ / Г.В. Комарова, Л.А. Миловидова, Г.Ф. Прокшин, В.И. Комаров // Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов: Межвуз. сб. науч. тр., – Л.: РИО ЛТА, 1981. – Вып. 7. – С. 41–46.

2. Комаров В.И., Прокшин Г.Ф., Филиппов И.Б. Деформативность крафт-этанольной целлюлозы // Лесной вестник. – 2000. – № 1 – С. 92–97.

3. Прокшин Г.Ф., Комаров В.И., Комарова Г.В. Бумагообразующие свойства целлюлозы, полученной водно-спиртовой сульфитной варкой // Химия и технология целлюлозы: Межвуз. сб. науч. тр. – Л.: РИО ЛТА, 1978. – Вып. 5. – С. 60–65.

4. Song-Hoon Yoon, Peter Labosky jr., and Paul R. Blankenhorn Ethanol-kraft pulping and papermaking properties of aspen and spruce // TAPPI J. – 1997. – Vol. 80, N 1. – P. 203.

5. Song-Hoon Yoon, Peter Labosky jr., and Paul R. Blankenhorn Ethanol-kraft pulping and papermaking properties of aspen and spruce. Part II: Delignification kinetics, activation thermodynamics, and pulping productivity // TAPPI J. – 1998. – Vol. 81, N 4. – P. 145.

Архангельский государственный
технический университет

Институт экологических проблем
Севера УрО РАН

Поступила 30.01.01

V.I. Komarov, G.F. Prokshin, I.B. Philippov

Influence of Cooking Conditions on Stress-strain Behavior and Strength of Kraft-ethanol Pulp

It is found out that addition of ethyl alcohol to white liquor allows reducing the cooking process period on 30-35% and enhance the degree of delignification up to 20 Kappa number. If cooking is carried out at the temperature of 150° not only the former level is preserved but also the yield of half-finished product is increased on 4.5% (up to 56.5%) in comparison with traditional sulfate pulp. Kraft-ethanol types of pulp when analyzing degrees of mass grading possess higher paper-forming properties then usual softwood sulfate pulp.
