

УДК 676.017

**ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА
БЕЛЕННОЙ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ
БЕРЕЗЫ И ОСИНЫ В СООТНОШЕНИИ 70:30**

© Л.А. Миловидова¹, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.

Т.А. Королева¹, канд. техн. наук, доц.

М.Е. Романов², инж.-технолог

Е.О. Окулова¹, асп.

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: lmilovidova@mail.ru

²ООО БКТ «Сервис», ул. Можайская, д.18, литера А, пом. 6Н, г. С.-Петербург, Россия, 190013; e-mail: maxim.romanov@bktservice.ru

Основными породами лиственного древесного сырья для предприятий целлюлозно-бумажной промышленности России остаются береза и осина, которые имеют существенные различия в плотности и морфологии волокна, что оказывает существенное влияние как на технологию производства целлюлозы, так и на ее свойства. Результаты ранее выполненного исследования свидетельствуют, что экономически целесообразно увеличивать содержание древесины березы в составе лиственного сырья только до 70 %. Дальнейшее повышение приводит к неоправданному росту затрат на производство беленой целлюлозы из-за увеличения расхода белящих реагентов. Однако расход реагентов на отбелку связан не только с породным составом древесины, но и с реакционной способностью компонентов, входящих в состав технической целлюлозы, в первую очередь – лигнина, реакционная способность которого в значительной степени зависит от условий варки. Проведено исследование влияния параметров варки лиственной древесины при содержании в древесном сырье 70 % березы на белимость (способность целлюлозы к отбелке). Ее обычно оценивают по расходу диоксида хлора на 1 ед. Каппа. В лабораторных условиях были проведены варки древесины и получены образцы целлюлозы с числом Каппа 17...18. Установлено, что положительное влияние на белимость целлюлозы из такого сырья оказывает повышение концентрации активной щелочи до 60 г/л, что соответствует расходу активной щелочи 18,0 % в ед. Na₂O, и сокращение продолжительности стоянки на конечной температуре до 40 мин (температура варки 156 °С). Последующее проведение двухступенчатой кислородно-щелочной обработки позволяет дополнительно повысить белимость лиственной сульфатной целлюлозы.

Ключевые слова: лиственная целлюлоза, древесина березы и осины, условия варки целлюлозы, белимость целлюлозы, кислородно-щелочная обработка.

Одним из главных направлений развития целлюлозно-бумажной промышленности в России является увеличение производства новых высокорентабельных видов бумаги и картона, которое сопровождается совершенствованием структуры потребления древесного сырья и вовлечением в переработку ресурсов лиственной древесины, в первую очередь березы и осины [1, 4]. Эти породы имеют существенные различия в плотности (плотность древесины

березы – 460...570 кг/м³; осины – 370...400 кг/м³) и морфологии волокна [9]. При этом в составе основных полисахаридов в древесине березы и осины принципиальных отличий нет. Основным компонентом гемицеллюлоз лиственной древесины является ксилан, который содержится в наружных слоях клеточной стенки (по сравнению с елью в 2; 2,5 и 4 раза больше в слоях ML+P; S₁ и S₂ соответственно) [11]. Вследствие этого лиственные волокнистые полуфабрикаты имеют специфические, отличные от хвойных полуфабрикатов, свойства. Из волокон лиственной древесины получается бумага с гладкой печатной поверхностью и высокой непрозрачностью. Эти качества делают сегодня целлюлозу из лиственной древесины основным и весьма ценным полуфабрикатом в производстве высококачественных печатных видов бумаги [1].

По причине различий в плотности древесины березы и осины процессы делигнификации для этих пород имеют некоторые отличия. Было установлено, что при одинаковых условиях обработки растворение лигнина древесины березы в начале варки протекает медленнее, чем у осины, и только после достижения температуры 135...140 °С скорость его растворения заметно увеличивается. Растворение лигнина древесины осины начинается уже при температуре 100...105 °С. Во второй период варки делигнификация древесины обеих пород протекает примерно с одинаковой скоростью. Меньшая скорость растворения лигнина березовой древесины в начале варки объясняется медленным проникновением варочных реагентов в области локализации лигнина из-за повышенной плотности древесины. На это указывает активное поглощение щелочи древесиной березы в этот период варки [7, 2]. В результате для получения технической целлюлозы с одинаковой степенью провара для варки березовой древесины требуется более длительная (на 0,5...0,75 ч) варка.

По степени избирательности процесса щелочной делигнификации эти породы древесины также имеют различия. В первый час варки (до 95 °С) гемицеллюлозы березы растворяются в 9,6, а осины в 4,6 раза быстрее лигнина. Из осиновой древесины получается техническая целлюлоза с более высоким выходом, чем из березы, так как последняя содержит меньше целлюлозы и гемицеллюлоз. В то же время из березовой древесины получается сульфатная целлюлоза с более высокими показателями механической прочности по сравнению с целлюлозой из осины вследствие большей длины древесных волокон [2].

При совместной варке березы и осины [11] в начале процесса осиновая щепа вследствие меньшей плотности поглощает больше щелочи по сравнению с березовой; оставшейся щелочи не хватает для завершения делигнификации березовой древесины. В результате из-за «перевара» осиновой древесины происходит щелочная деградация ее углеводной части, что приводит к снижению общего выхода и ухудшению прочностных характеристик технической целлюлозы.

Все сказанное выше подтверждает вывод о целесообразности отдельной переработки осиновой и березовой древесины. Однако на российских предприятиях для производства лиственной сульфатной целлюлозы исполь-

зуют смесь березовой и осиновой древесины. Кроме того, в настоящее время для повышения объемов выработки целлюлозы стараются увеличить долю более плотной березовой древесины в составе древесного сырья и таким образом увеличить выход целлюлозы с 1 м³ котла. В связи с этим важным вопросом технологии сульфатной варки лиственной древесины является вопрос об оптимальном соотношении древесины березы и осины при их совместной варке.

Результаты ранее выполненного исследования [8] свидетельствуют, что экономически целесообразно увеличивать содержание древесины березы в составе лиственного сырья только до 70 %. Дальнейшее повышение доли березовой древесины приводит к неоправданному росту затрат на производство блененной целлюлозы из-за увеличения расхода белящих реагентов. Однако расход реагентов на отбелку зависит не только от породного состава древесины, но и от реакционной способности компонентов, входящих в состав технической целлюлозы, в первую очередь – лигнина [10], реакционная способность которого в значительной степени зависит от условий варки [5].

Цель исследования и используемые методики

Целью исследования было изучение влияния параметров варки лиственной древесины при содержании в древесном сырье 70 % березы на белимость целлюлозы.

В лабораторных условиях были проведены варки лиственной древесины при весовом соотношении пород береза : осина = 70 : 30 и получены образцы целлюлозы с числом Каппа 17...18 (табл. 1). Для варок использовали нормальную фракцию щепы производственного изготовления. Весь эксперимент выполнен на одной отобранной пробе щепы.

Таблица 1

Влияние условий варки на показатели лиственной блененной сульфатной целлюлозы (береза – 70 %, осина – 30 %)

| Номер образца | Условия варки | | | Показатели целлюлозы | | | | Содержание структур $C_{A\alpha}$ на C_6 |
|---------------|---|-----------------|--------------------------------|----------------------|------------|----------------|-----|--|
| | Концентрация активной щелочи, г/л ед. Na_2O | Температура, °C | Продолжительность стоянки, мин | неблененной | | блененной | | |
| Число Каппа | | | | Вязкость, мл/г | Белизна, % | Вязкость, мл/г | | |
| 1 | 58 | 153 | 80 | 17,6 | 1000 | 84,7 | 850 | – |
| 2 | | 156 | 60 | 18,3 | 1050 | 85,1 | 900 | – |
| 3 | | 159 | 40 | 18,2 | – | 85,4 | – | 1,83 |
| 4 | | | 60 | 18,3 | 1050 | 84,7 | 850 | 1,71 |
| 5 | 60 | | 30 | 20,1 | 1100 | 86,0 | 900 | – |
| 6 | | 153 | 60 | 17,5 | 1000 | 84,0 | 850 | – |
| 7 | | 156 | 40 | 17,2 | 1000 | 86,7 | 900 | 1,87 |
| 8 | 62 | 153 | 60 | 16,6 | 1050 | 85,2 | 850 | – |
| 9 | | 156 | 40 | 16,2 | 1000 | 85,8 | 800 | – |

Таблица 2

Условия отбели cellulозы Д₀-Щ₁-Д₁-Щ₂-Д₂-К (температура на ступенях отбели 70 °С, концентрация массы 8 %)

| Условия отбели | Степень отбели | | | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--|-----------------------|--|-----------------------|
| | Д ₀ (ClO ₂) | Щ ₁ (NaOH) | Д ₁ (ClO ₂) | Щ ₂ (NaOH) | Д ₂ (ClO ₂) | К* (SO ₂) |
| Расход реагента, кг/т | В соответствии с величиной КF** = 0,2 | 10 | 60 % от разницы между общим расходом акт. хлора и расходом на ступень Д ₀ | 5 | 40 % от разницы между общим расходом акт. хлора и расходом на ступень Д ₀ | |
| pH _{нач} /pH _{кон} | 3,0/2,0 | 11,0/10,5 | 5,0/4,5 | 11,0/10,5 | 5,0/4,5 | 4,0...4,5 |
| Остаточное содержание реагента, г/л | Отсутствует | Не определено | Следы | Не определено | 0,02 | |
| Продолжительность, ч | 1,00 | 2,00 | 3,00 | 2,00 | 3,00 | 0,08 |

* К – степень окисления водным раствором SO₂. ** KF – фактор Каппа – отношение расхода диоксида хлора (ед. акт. хлора) в процентах к числу Каппа целлюлозы, поступающей в отбелку.

Далее образцы были отбелены по схеме Д₀-Щ₁-Д₂-Щ₂-Д₂-К. Условия отбели представлены в табл. 2. Общий расход диоксида хлора составлял 3,5 кг/ед. Каппа в единицах активного хлора.

Результаты, приведенные в таблицах по варке и отбелке, представляют собой усредненные данные 3-4 обработок, разница между параллельными абсолютными значениями при определении выхода и числа Каппа не превышает ±0,2. Значения остальных показателей полностью укладываются в величины отклонений, допустимых стандартами ISO.

Для анализа небеленых и беленых образцов целлюлозы использовали следующие методики: белизна – ISO 2470; вязкость – ISO 5351/1; число Каппа – ISO 302.

Дополнительно из небеленых целлюлоз уксуснокислотным методом [6] были выделены образы лигнина, с помощью спектрометра Bruker AVANCE при частоте внешнего магнитного поля 500 МГц и температуре 300 К были записаны спектры ЯМР. В качестве растворителя использовали дейтерированный диметилсульфоксид (DMCO-d₆).

Обсуждение результатов

Как следует из данных, представленных в табл. 1, повышение температуры варки от 153 до 159 °С при концентрации активной щелочи 58 г/л мало влияет на способность целлюлозы к отбелке. Можно лишь отметить, что увеличение продолжительности стоянки на конечной температуре является не-

желательным, поскольку приводит к снижению белимости целлюлозы, т. е. к снижению белизны образца, отбеленного с одинаковым расходом диоксида хлора на ед. Каппа. Так, при варке целлюлозы с концентрацией активной щелочи 58 г/л наилучшей белимостью обладал образец целлюлозы, полученный при варке на температуре 159 °С и длительности стоянки 30 мин. Положительное влияние на способность целлюлозы к отбелке оказало повышение концентрации активной щелочи до 60...62 г/л, однако увеличение продолжительности стоянки на конечной температуре и в этом случае остается нежелательным. Снижение вязкости целлюлозы после отбелки для всех образцов составляло 150...200 мл/г по сравнению с образцами небеленой целлюлозы. Полученные уровни вязкости должны обеспечить достаточно высокие уровни прочностных характеристик [3].

Значения белизны образцов целлюлозы вполне согласуются с данными ЯМР образцов остаточного лигнина. Чем выше содержание в лигнине структур фенольного типа Аг-О, тем выше реакционная способность остаточных лигнинов и белимость целлюлозы.

Обязательной ступенью современной схемы отбелки является кислородно-щелочная обработка (КЩО). Как известно, здесь могут использоваться две технологии: одно- или двухступенчатая КЩО [12].

Для исследования влияния одно- и двухступенчатых КЩО на белимость лиственной целлюлозы были выбраны образцы № 5, 7, обладавшие наилучшей белимостью (см. табл. 1). Режимы КЩО приведены в табл. 3. После КЩО образцы целлюлозы отбеливали по схеме Д₀-Щ₁-Д₁-Щ₂-Д₂-К с расходом диоксида хлора (ед. акт. хлора) 3,5 кг/ед. Каппа. Показатели беленой целлюлозы представлены в табл. 4.

Таблица 3

Условия кислородно-щелочных обработок

| Условия двухступенчатой кислородно-щелочной обработки | Условия одноступенчатой кислородно-щелочной обработки |
|---|---|
| Расход щелочи – 20 кг/т NaOH Расход кислорода – по давлению в реакторе | Расход щелочи – 20 кг/т NaOH Расход кислорода – по давлению в реакторе |
| 1 ступень: температура 90 °С продолжительность 30 мин концентрация массы 10 % давление 0,8 МПа | Температура 110 °С Продолжительность 60 мин Концентрация массы 10 % Давление 0,4 МПа |
| 2 ступень: температура 105 °С продолжительность 60 мин концентрация массы 10 % давление 0,4 МПа | |

Таблица 4

**Влияние условий варки и КЩО на показатели лиственной беленой
сульфатной целлюлозы**

| Номер образца | Показатели целлюлозы | | | | | | Содержание структур C _{АтоО} на C ₆ |
|------------------|----------------------|-------------------|----------------|-------------------|---------------|-------------------|--|
| | небеленой | | после КЩО | | беленой | | |
| | Число Каппа | Вязкость, мл/г | Число Каппа | Вязкость, мл/г | Белизна, % | Вязкость, мл/г | |
| 5* | 20,0 | 1100 | 13,0 | – | 86,1 | – | – |
| 5** | 20,0 | 1100 | 9,5 | 1100 | 87,0 | 750 | 1,90 |
| 7** | 17,2 | 1000 | 9,0 | 1000 | 87,0 | 800 | 1,90 |

*Одноступенчатая КЩО. **Двухступенчатая КЩО.

Представленные данные подтвердили более высокую эффективность двухступенчатой КЩО по снижению числа Каппа (48...52 %) в сравнении с одноступенчатой (32 %). Кроме того, белимость целлюлозы после двухступенчатой КЩО несколько улучшилась, тогда как после одноступенчатой белимость осталась на уровне показателей небеленой целлюлозы после варки, что подтверждается достигнутыми значениями белизны. Объяснить более высокую белимость образцов после двухступенчатой КЩО также можно особенностями структуры остаточного лигнина, в составе которого высока концентрация фенольных структур (табл. 4).

Выводы

1. При варке лиственной сульфатной целлюлозы, предназначенной для дальнейшей отбелки, включение древесины березы в состав сырья в количестве 70 % и изменение температуры варки в интервале 153...159 °С не оказывают заметного влияния на белимость целлюлозы.

2. Положительно влияют на белимость целлюлозы, полученной из такого сырья, повышение концентрации активной щелочи до 60 г/л, что соответствует ее расходу 18 % в ед. Na₂O, и сокращение продолжительности стоянки на конечной температуре до 40 мин при температуре варки 156 °С.

3. Последующее проведение двухступенчатой КЩО позволяет дополнительно повысить белимость лиственной сульфатной целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобров А.И., Мутовина М.Г., Бондарева Т.А., Малышкина В.К. Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины. М.: Лесн. пром-сть, 1984. С. 248.

2. Еришов А.В., Малышева Л.В., Гаврилова В.Е. К вопросу о формировании печатных видов бумаги с повышенным содержанием лиственной сульфатной целлюлозы: сб. тр. ЦНИИБ. М.: Лесн. пром-сть, 1978. С. 17–24.

3. Карманова Т.Е., Комаров В.И., Миловидова Л.А. Взаимосвязь вязкости с прочностными и деформационными свойствами лиственной и хвойной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2010. № 6. С. 46–49.

4. Леса, лесные ресурсы и лесоправление в Российской Федерации. Справочный документ. Режим доступа: <http://www.profor.info/sites/profor.info/files/Background-ForestGovernance-Russia-Russian.pdf>

5. *Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Севастьянова Ю.В.* Влияние условий варки на белимость лиственной сульфатной целлюлозы // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. 2004. № 9. С.64–65.

6. *Никандров А.Б., Lachenal P., Mortha G., Robert P., Зарубин М.Я.* Уксусно-кислотный метод выделения лигнина из древесины и целлюлозы // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. 2001. № 7–8. С. 26–30.

7. Новые технологические разработки по использованию лиственной древесины на Котласском ЦБК. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1981. С. 24.

8. *Романов М.Е., Опарина А.А., Миловидова Л.А.* Возможности увеличения выработки лиственной целлюлозы на существующем варочном оборудовании // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. 2012. № 4. С. 42–44.

9. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. Т. I, часть 1. СПб.: ЛТА, 2002. С. 419.

10. *Ala-Kaila Kari, Jiebing Li, Olena Sevastyanova, Goran Gellerstedt.* Apparent and actual delignification response in industrial oxygen-alkali delignification of birch kraft pulp // *TAPPI*. 2003. N1. P. 23–27.

11. *Argyropoulos D.S.* Salient reactions in Lignin During Pulping and Oxygen Bleaching // *Pulp and Paper Science*. 2003. Vol. 29, N 9. P. 308–313.

12. *Johansson G., Samuelsson O.* Alkaline Destruction of Birch Xylan in the Light of Recent Investigations of Its Structure // *Svensk Papperstidn.* 1977. Vol. 80. N 16. P. 519–524.

Поступила 30.01.2015

UDC 676.017

Features of the Bleached Sulfate Hardwood Pulp Production When Using the Birch and Aspen Wood Resources in the Ratio of Seventy-to-Thirty

L.A. Milovidova¹, Candidate of Engineering, Senior Research Scientist

T.A. Koroleva¹, Candidate of Engineering, Associate Professor

M.E. Romanov², Technical Engineer

E.O. Okulova¹, Postgraduate Student

¹Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russia; e-mail: lmilovidova@mail.ru

²BKT Service LLC, Mozhayskaya st., 18, bl.A, office 6H, Saint Petersburg, 190013, Russia; e-mail: maxim.romanov@bktservice.ru

Birch and aspen are the main species of deciduous wood raw materials for the pulp and paper mills of Russia. These wood species have differences in density and in the fiber morphology. These facts have a significant impact on the technology of pulp production and its properties. The previous studies have shown an economic effect in the increasing of the birchwood content in the composition of hardwood raw material only up to 70 %. Further increase leads to an unjustified increase of production costs of bleached pulp because of the increased bleaching requirement. However, the consumption of bleaching reagents depends not only on the species of wood, but also on the reactivity of the pulp components, primarily

of lignin as the lignin reactivity is largely dependent on the pulping conditions. This paper presents the research results of the effect of the hardwood cooking conditions on the pulp bleachability. The content of birchwood in the raw material was 70 %. The pulp ability to be bleached (bleachability) is usually assessed by the chlorine dioxide consumption per 1 kappa unit. Under laboratory conditions the wood cooking was conducted. The kappa number of the obtained pulp samples was of 17...18 units. It has been established that a positive influence on the pulp bleachability, obtained from the raw material of that kind, has increased the concentration of active alkali up to 60 g/l, which corresponds to an active alkali consumption of 18 % per a Na₂O unit, and the reduction of duration at the final temperature up to 40 min at 156 °C cooking temperature. The two-stage oxygen-alkaline treatment can further improve the bleachability of sulfate hardwood pulp.

Keywords: hardwood pulp, birchwood and aspenwood, pulping conditions, pulp bleachability, oxygen-alkaline pulp treatment.

REFERENCES

1. Bobrov A.I., Mutovina M.G., Bondareva T.A., Malyshkina V.K. *Proizvodstvo voloknistykh polufabrikatov iz listvennoy drevesiny* [Production of Fibrous Semi-Finished Hardwood]. Moscow, 1984. 248 p.
2. Ershov A.V., Malysheva L.V., Gavrilova V.E. *K voprosu o formirovanii pechatnykh vidov bumagi s povyshennym содержанием listvennoy sul'fatnoy tsellyulozy. Sbornik trudov* [On the Formation of Printed Paper Types with a High Content of Hardwood Kraft Pulp: Collected Papers]. Moscow, 1978, no. 15, pp. 17–24.
3. Karmanova T.E., Komarov V.I., Milovidova L.A. *Vzaimosvyaz' vyazkosti s prochnostnyimi i deformatsionnymi svoystvami listvennoy i khvoynoy tsellyulozy* [Viscosity Relationship With the Strength and Deformation Properties of Hardwood and Softwood Pulp]. *Cellulose. Paper. Board*, 2010, no. 6, pp. 46–49.
4. *Lesnaya resursa i lesoupravlenie v Rossiyskoy federatsii* [Forests, Forest Resources and Forest Management in the Russian Federation]. Available at: <http://www.profor.info/sites/profor.info/files/Background-ForestGovernance-Russia-Russian.pdf>.
5. Milovidova L.A., Komarova G.V., Sevast'yanova Yu.V. *Vliyanie usloviy varki na belimost' listvennoy sul'fatnoy tsellyulozy* [Effect of Cooking Conditions on the Hardwood Kraft Pulp Bleachability]. *Cellulose. Paper. Board*, 2004, no. 9, pp. 64–65.
6. Nikandrov A.B., Lachenal P., Mortha G., Robert P., Zarubin M.Ya. *Uksusno-kislenny metod vydeleniya lignina iz drevesiny i tsellyulozy* [The Method of Acetic-Acid Extraction of Lignin From Wood Pulp]. *Cellulose. Paper. Board*, 2001, no. 7–8, pp. 26–30.
7. *Novye tekhnologicheskie razrabotki po ispol'zovaniyu listvennoy drevesiny na Kotlaskom TsBK* [The New Technological Developments on the Use of Hardwood in the Kotlas Pulp and Paper Mill]. Moscow, 1981, p. 24.
8. Romanov M.E., Oparina A.A., Milovidova L.A. *Vozmozhnosti uvelicheniya vyrabotki listvennoy tsellyulozy na sushchestvuyushchem varochnom oborudovanii* [Possibility of Increasing the Production of Hardwood Pulp in the Existing Cooking Equipment]. *Pulp. Paper. Board*, 2012, no. 4, pp. 42–44.
9. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Spravochnye materialy* [Technology of Pulp and Paper Production. Reference Materials]. Saint Petersburg, 2002, vol. I, part 1. 419 p.

10. Ala-Kaila K., Li J., Sevastyanova O., Gellerstedt G. Apparent and Actual Delignification Response in Industrial Oxygen-Alkali Delignification of Birch Kraft Pulp. *Tappi J.*, 2003, vol. 2, no. 10, pp. 23–27.

11. Argyropoulos D.S. Salient Reactions in Lignin During Pulping and Oxygen Bleaching. *Pulp and Paper Science*, 2003, vol. 29, no. 9, pp. 308–313.

12. Johansson G., Samuelsson O. Alkaline Destruction of Birch Xylan in the Light of Recent Investigations of Its Structure. *Svensk Papperstidn*, 1977, vol. 80, no. 16, pp. 519–524.

Received on January 30, 2015

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2015.5.174
