



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.1.022.1:668.743.54.

*А.В. Вураско, Ю.В. Романова*

Вураско Алеся Валерьевна родилась в 1965 г., окончила в 1988 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры химии древесины и технологии ЦБП Уральского государственного лесотехнического университета. Имеет более 70 печатных трудов в области каталитического окисления органических и неорганических соединений, каталитической варки древесины.



Романова Юлия Валерьевна родилась в 1979 г., окончила в 2003 г. Уральский государственный лесотехнический университет, аспирант кафедры химии древесины и технологии ЦБП УГЛТУ. Имеет 3 печатных труда в области каталитического окисления органических соединений.



## СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРИ СОВМЕСТНОЙ ВАРКЕ ХВОЙНЫХ И ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД\*

Показана целесообразность применения катализатора при натронной варке смешанных пород древесины.

*Ключевые слова:* целлюлоза, антрахинон, натронная варка, средневзвешенная длина волокна, береза, сосна, лигнин, смешанный породный состав.

Ранее отмечено [3, 8], что совместная переработка разнопородного сырья приводит к более рациональному использованию лесных ресурсов, улучшению качества продукции, снижению затрат на производство [9].

Совместная варка древесины различных пород приводит к получению неоднородного по степени делигнификации полуфабриката. Для улучшения варочного процесса композиции пород предложено применять антрахинон (АХ). В работе [12] рассмотрена сульфатная варка целлюлозы из древесины ели (70 %) и осины (30 %) при добавлении АХ в количестве

---

\* Авторы выражают благодарность ОАО «Соликамскбумпром», в лице директора по технологиям Карелина С.К., за содействие в проведении экспериментальной части работы.

0,05 .. 0,20 % от абс. сухой древесины, при этом получается целлюлоза белимого типа с высоким выходом и удовлетворительными бумагообразующими свойствами. В работе [10] показана целесообразность варки лиственной породы с добавлением до 10 ... 15 % хвойной в условиях натронно-антрахинонного процесса в целях улучшения обезвоживания и повышения прочности.

Важную роль играют анатомическое строение и капиллярно-пористая структура древесины, которые влияют на проникновение химических агентов внутрь лигноуглеводного материала. Древесина лиственных пород состоит из узких коротких (0,3 ... 1,8 мм) клеток либриформа (до 75 %), лишенных пронизываемых пор, что затрудняет пропитку. Наличие 20 ... 30 % сосудов приводит к ускорению пропитки, но ухудшает прочностные характеристики бумаги и придает ей высокую впитываемость.

Основными элементами древесины хвойных пород являются трахеиды (90 ... 95 %) длиной до 1,5 ... 5,0 мм, которые содержат большое количество пор, что благоприятствует пропитке.

По химическому составу древесина лиственных пород содержит больше гемицеллюлоз и меньше лигнина. Основная часть лигнина у хвойных пород сосредоточена во вторичной стенке, у лиственных пород – в срединной пластинке [1].

Таким образом, особенности строения древесины лиственных и хвойных пород при совместной варке приводят к разной скорости процессов пропитки, сорбции варочных реагентов, химических реакций, следствием чего является разная степень делигнификации. Переработка получаемой целлюлозы способствует к неравномерному размолу (волокна лиственной целлюлозы разрабатываются значительно быстрее, чем хвойной), поэтому происходит завышение степени помола бумажной массы, без достаточной разработки волокон хвойных пород. Сведения по комплексному исследованию влияния АХ на свойства целлюлозных волокон при совместных варках хвойных и лиственных пород древесины в литературных источниках отсутствуют.

Цель работы – изучить свойства волокон жесткой натронной и натронно-антрахинонной целлюлозы из древесины березы и сосны при раздельной и совместной (30 % березы + 70 % сосны) варках.

Варки проводили в автоклаве с воздушным обогревом по режиму, принятому для хвойных пород: расход активной щелочи к абс. сухой древесине – 22 % (в ед.  $\text{Na}_2\text{O}$ ); гидромодуль – 1 : 4; расход АХ – 0,1 % к а.с.д.; максимальная температура варки 170 °С; время достижения максимальной температуры – 90 мин. При каталитической варке к раствору едкого натра добавляли дисперсию АХ.

Техническую целлюлозу анализировали по следующим показателям: содержание пентозанов (ТАРПИ–223 OS-62); средняя степень полимеризации (ГОСТ 9105–74); медное число (ГОСТ 9418–75);  $\alpha$ -целлюлоза (ГОСТ 6840–78); содержание эффективной щелочи в черном щелоке (по методу Кульгрена [7]).

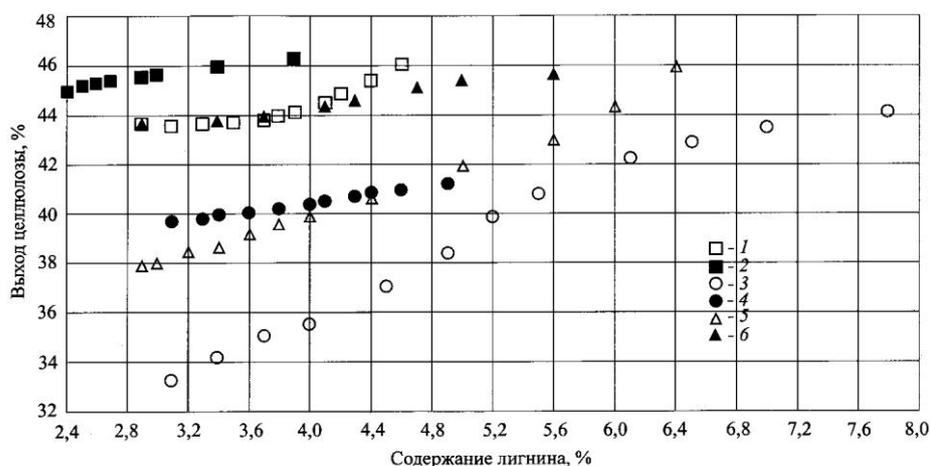


Рис. 1. Взаимосвязь между выходом технической целлюлозы и содержанием остаточного лигнина: 1 – береза, 2 – береза с АХ, 3 – сосна, 4 – сосна с АХ, 5 – сосна + береза, 6 – сосна + береза с АХ

Образцы для испытания физико-механических свойств готовили по ГОСТ 14363.4–89; прочность на разрыв (разрушающее усилие и разрывная длина) определяли по ГОСТ 1924-1; сопротивление раздиранию – по ГОСТ 13525.3–79; средневзвешенную длину волокон – на приборе КАЖААНИ FS-200.

На основании изучения кинетики варочного процесса (рис. 1) определен временной интервал для варки с получением технической целлюлозы, содержащей 4 % остаточного лигнина. Основные показатели представлены в табл. 1. В присутствии катализатора наблюдается увеличение выхода при варке как отдельной породы, так и смеси пород.

Таблица 1

#### Основные показатели технической целлюлозы

Показатель	Береза	Береза с АХ	Сосна	Сосна с АХ	Сосна + береза	Сосна + береза с АХ
Продолжительность варки, мин	215	150	270	240	360	225
Выход технической целлюлозы, %	44,6	46,3	35,3	40,4	39,9	44,4
Непровар, % от а.с.д.	–	–	0,5	–	1,0	–
α-Целлюлоза, %	79,1	78,5	78,7	84,4	85,0	82,1
Остаточный лигнин, %	4,1	3,9	4,0	4,0	4,0	4,1
Пентозаны, %	16,2	17,5	9,4	10,8	11,7	13,5
Эффективная щелочь в черном щелоке, %	0,80	1,60	0,42	1,26	0,70	0,90

Окончание табл. 1

Показатель	Береза	Береза с АХ	Сосна	Сосна с АХ	Сосна + береза	Сосна + береза с АХ
Медное число, г	0,51	0,37	0,86	0,51	1,10	0,72
Средняя степень полимеризации	1010	1230	370	680	650	730
Продолжительность размола до 60 ШР, мин	56	51	84	73	140	92
Разрушающее усилие, Н	95	109	111	123	124	125
Разрывная длина, м	8 800	10 000	10 400	11 200	11 800	12 000
Сопротивление раздиранию, мН	750	910	650	810	620	750
Предел прочности при растяжении, МПа	6	7	7	8	8	8

Для оценки физико-механических показателей получаемую техническую целлюлозу подвергали размолу в мельнице ЦРА. Кинетика размола представлена на рис. 2.

Известно [2], что физико-механические свойства технической целлюлозы, достигаемые в процессе размола волокна, зависят от распределения волокон по длине, прочности отдельных волокон и прочности межволоконных связей.

При варках с АХ наблюдается меньшее разрушение пентозанов, чем при варке без АХ, что подтверждают результаты определения остаточной эффективной щелочи в черном щелоке (табл. 1). Степень деструкции

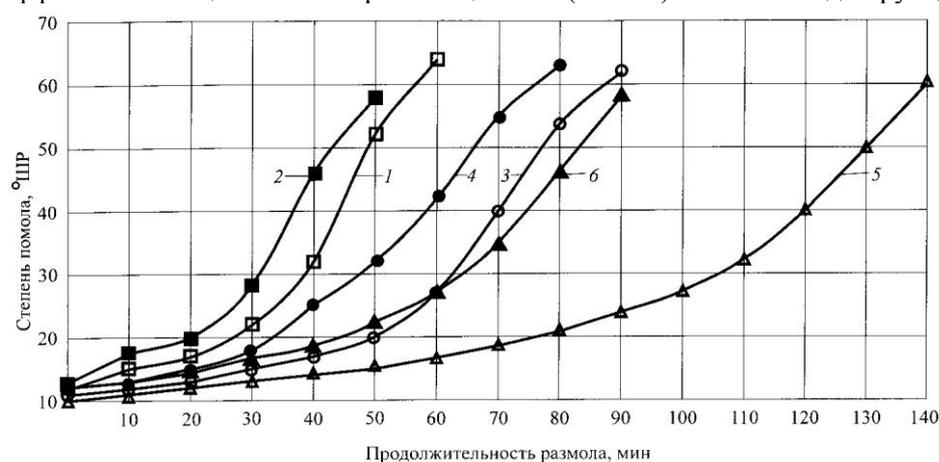


Рис. 2. Взаимосвязь между степенью помола и продолжительностью размола (см. обозначения на рис. 1)

Таблица 2

**Характеристика волокон технической целлюлозы после варки (числитель)  
и размола (знаменатель)**

Показатель	Береза	Береза с АХ	Сосна	Сосна с АХ	Сосна + береза	Сосна + береза с АХ
Средневзвешенная длина по длине, мм	<u>1,29</u>	<u>1,28</u>	<u>2,75</u>	<u>2,95</u>	<u>2,51</u>	<u>2,41</u>
	1,16	1,19	1,83	2,11	1,41	1,95
Средневзвешенная длина по массе, мм	<u>1,41</u>	<u>1,40</u>	<u>3,08</u>	<u>3,24</u>	<u>2,97</u>	<u>2,92</u>
	1,29	1,31	2,45	2,68	2,07	2,57
Грубость, мг/м	<u>0,104</u>	<u>0,109</u>	<u>0,163</u>	<u>0,159</u>	<u>0,132</u>	<u>0,109</u>
	0,110*	0,098	0,193*	0,139	0,187*	0,107
Относительное укорочение волокна при размоле, %	10,0	7,0	33,5	28,5	43,8	19,9
Относительное укорочение волокна в зависимости от наличия АХ, %		3,0		5,0		24,7

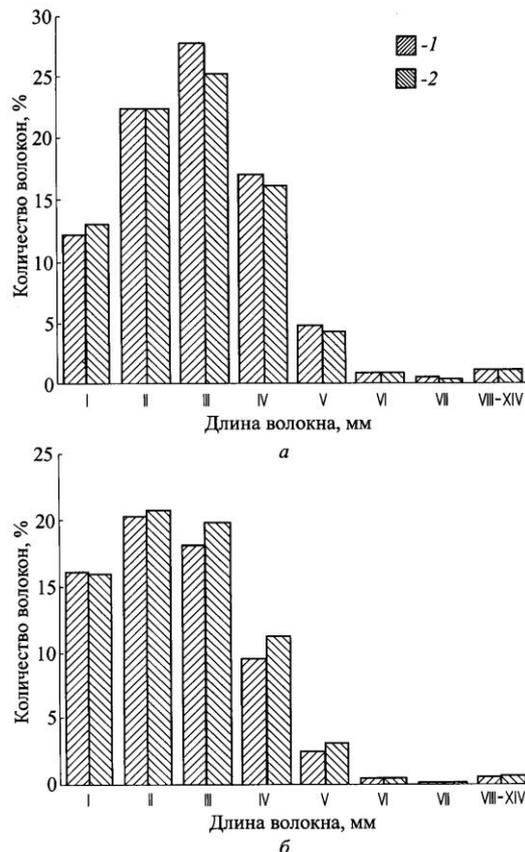
\* При размоле происходит образование большого количества волокон размером 0,1...0,8 мм, которые при расчете грубости не учитываются.

технической целлюлозы определяли по количеству редуцирующих групп, характеризующихся медным числом. Степень полимеризации характеризует длину линейной молекулы целлюлозы, от которой в значительной мере зависят физико-механические свойства целлюлозы. При варках древесины сосны и березы, а также их смеси с АХ, степень полимеризации, а следовательно, и физико-механические свойства выше, чем при отсутствии АХ.

Данные по распределению волокон по длине после варки и размола (табл. 2, рис. 3) свидетельствуют, что техническая целлюлоза из березы является коротковолокнистым полуфабрикатом. При варке с катализатором при практически равных содержании пентозанов и продолжительности размола наблюдается незначительное укорочение волокна по сравнению с некаталитической варкой. Несмотря на небольшую длину волокна, целлюлоза из березы обладает высокими прочностными характеристиками, так как в ее состав входят гемицеллюлозы. Наличие гемицеллюлоз, в частности пентозанов, способствует набуханию, пластификации волокон, снижает продолжительность размола и приводит к их лучшей фибрилляции без чрезмерного уменьшения их длины [9]. Эффект от применения катализатора при варке древесины березы заключается в сокращении продолжительности варки, увеличении выхода и повышении прочности полуфабриката за счет снижения деструкции  $\alpha$ -целлюлозы и гемицеллюлоз [4, 5].

Техническая целлюлоза из древесины сосны относится к длиноволокнистым полуфабрикатам. Сосна при варке с АХ требует меньшей продолжительности варочного процесса (что способствует сохранению максимального количества пентозанов), лучше фибриллируется, снижается продолжительность ее размола (что позволяет сохранять большее количество

Рис. 3. Распределение по длине волокон технической целлюлозы из древесины березы: *а* – после варки, *б* – после размола; 1 – натронная, 2 – натронно-антрахиноновая; I – длина волокна 0,8...1,0 мм; II – 1,0...1,2; III – 1,2...1,4; IV – 1,4...1,6; V – 1,6...1,8; VI – 1,8...2,0; VII – 2,0...2,2; VIII – 2,2...2,4; IX – 2,4...2,6; X – 2,6...2,8; XI – 2,8...3,0; XII – 3,0...3,2; XIII – 3,2...3,4; XIV – 3,4...3,6; XV – 3,6...3,8; XVI – 3,8...4,0; XVII – 4,0...4,2; XVIII – 4,2...4,4; XIX – 4,4...4,6; XX – 4,6...7,2



длинноволокнистой фракции (рис. 4)). Средняя степень полимеризации для «каталитической» целлюлозы выше в 1,8 раза. Аналогичны данные и по медному числу. Отливки технической целлюлозы из сосны имеют, несмотря на низкое содержание  $\alpha$ -целлюлозы, низкую степень полимеризации, высокие показатели разрывной длины и не требует продолжительного размола, что объясняется прочностью и длиной единичного волокна, так как разрывная длина в большей степени определяется прочностью волокна, в меньшей – силами связи между волокнами.

При раздирании относительно прочные и длинные волокна сосновой целлюлозы, расположенные поперек направления раздиранию, скорее разорвутся, чем вытянутся из толщины листа [6]. В данном случае прочность межволоконных сил связи будет преобладать над прочностью отдельного волокна.

Техническая целлюлоза, полученная при варке смеси сосны и березы, содержит коротковолокнистую и длиноволокнистую фракции, имея два максимума (рис. 5). Существенной разницы между распределением волокон по длине до и после размола для каталитической целлюлозы нет, тогда как в целлюлозе из смеси сосны и березы после размола снижается количество

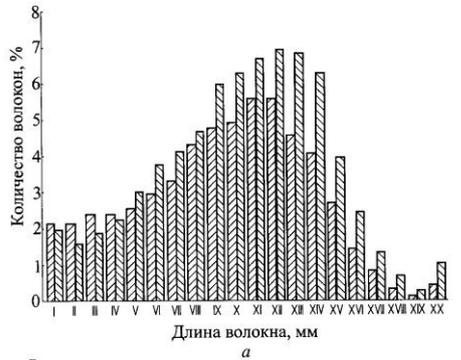


Рис. 4. Распределение по длине волокон технической целлюлозы из древесины сосны (см. обозначения на рис. 3)

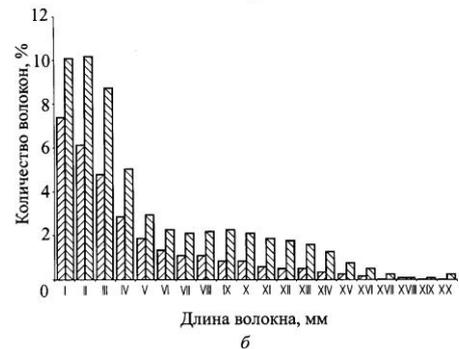


Рис. 5. Распределение по длине волокон технической целлюлозы из смеси сосны и березы (см. обозначения на рис. 3)

длинных волокон. Относительное укорочение волокна в присутствии АХ уменьшается на 24,7 %, что обусловлено снижением продолжительности размола за счет лучшей фибрилляции волокон. Эффективность фибрилляции основывается на сохранении комплекса гемицеллюлозных фракций сосны и березы, состоящих из гексозанов и пентозанов [11, 13]. Древесину березы, вероятно, можно рассматривать как «донора» гемицеллюлоз для модификации волокон сосны.

При совместной варке пород, содержащих длинные и короткие волокна, образуется система армирующий компонент – наполнитель. В качестве наполнителя выступает коротковолокнистая фракция березы с хорошо развитой фибриллированной поверхностью, обогащенной полиозным комплексом и частью мелкой фракции сосны. Армирующим компонентом является длиноволокнистая фракция волокон сосны. Подобная композиция имеет прочный каркас из армирующих волокон, между которыми равномерно располагаются мелкие волокна наполнителя, что приводит к повышению прочностных показателей.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что при натронных варках древесины березы эффект от применения катализатора за-

ключается в снижении продолжительности варочного процесса, увеличении выхода, сохранении гемицеллюлоз, улучшении прочностных характеристик; для смеси сосны и березы – наблюдается вся совокупность положительных эффектов, полученных при каталитических варках отдельных пород, к тому же образуется композиция армирующий компонент – наполнитель, которая способствует повышению прочностных свойств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Азаров, В.И.* Химия древесины и синтетических полимеров [Текст] / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. *Аликин, В.П.* Физико-механические свойства природных целлюлозных волокон [Текст] / В.П. Аликин. – М.: Лесн. пр-сть, 1969. – 140 с.
3. *Бобров, А.И.* Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины [Текст] / А.И. Бобров [и др.]. – М.: Лесн. пром-сть, 1984. – 248 с.
4. *Вураско, А.В.* Исследование эффективности действия антрахинона при натронной варке древесины березы 1. Влияние антрахинона на лигноуглеводный комплекс [Текст] / А.В. Вураско [и др.] // Лесн. журн. – 2002. – № 6. – С. 91–108. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. *Вураско, А.В.* Исследование эффективности действия антрахинона при натронной варке древесины березы 2. Влияние антрахинона на физико-механические свойства целлюлозы [Текст] / А.В. Вураско [и др.] // Лесн. журн. – 2004. – № 2. – С. 39–45. – (Изв. высш. учеб. заведений).
6. *Кларк, Дж.* Технология целлюлозы [Текст] / Дж. Кларк; пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. – М.: Лесн. пром-сть, 1983. – 456 с.
7. *Комшилов, Н.Ф.* Сульфатный черный щелок и его использование [Текст] / Н.Ф. Комшилов. – М.: Лесн. пром-сть, 1969. – 184 с.
8. *Пен, Р.З.* Эффективность натронно-антрахинонной варки древесины разных пород [Текст] / Р.З. Пен [и др.]. // Лиственница. – Красноярск: СТИ, 1988. – С. 106.
9. *Фляте, Д.М.* Бумагообразующие свойства волокнистых материалов [Текст] / Д.М. Фляте. – М.: Лесн. пром-сть, 1990. – 136 с.
10. *Brown, D.W.* Countercurrent soda-anthraquinone pulping of hardwood and pine mixtures [Text] / D.W. Brown // Appita. – 1983. – 36, N 6. – P. 441–451
11. *Eachus Spencer, W.* Effect of soda – anthraquinone pulping conditions on holocellulose fibers [Text] / W.Eachus Spencer // TAPPI Journal. – 1983. – 66, N 2. – P. 85–88.
12. *Kent, W.R.* Low-sulfidity kraft-anthraquinone pulping of hardwood/softwood mixtures [Text]: Pulp. Conf., Houston, Tex., oct. 24-26, 1983 / W.R. Kent, J.V. Hatton // Pulp and Pap. Ind. (TAPPI). – 1983. Book 1. – P. 66–77.
13. *MacLeod, J.M.* The carbohydrate composition of soda-additive pulps [Text] / J.M. MacLeod, H. Iwase, H.I. Bolker // TAPPI Journal. – 1984. – 67, N 5. – P. 123–124.

*A.V. Vurasko, Yu.V. Romanova*

#### **Characteristics of Pulp Fibers in Joint Cooking of Softwood and Hardwood**

The expediency of catalyst use in soda digestion of mixed wood species is shown.

---