

- [10]. Карпунин Н. И., Музыченко М. П. О влиянии добавок катализаторов и органических веществ при щелочной варке древесины // Химическая переработка древесного и недревесного сырья: Межвуз. сб. науч. тр.—Л.: ЛТА, 1989.—С. 87—91.
- [11]. Курган Ф. Б., Зубков Б. И., Чудаков М. И. Использование технологических лигносульфонатов для интенсификации щелочных варок // Совершенствование технологии производства сульфитной и сульфатной варок целлюлозы: Сб. науч. тр. ВНИИБ, ВНПОбумпром.—Л., 1988.—С. 62—65.
- [12]. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С. Ф. Примаков, В. П. Миловзоров, М. С. Кухникова, И. М. Царенко.—М.: Лесн. пром-сть, 1980.—168 с.
- [13]. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы.—2-е изд., перераб.—М.: Лесн. пром-сть, 1990.—600 с.
- [14]. Правилова Т. А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы.—М.: Лесн. пром-сть, 1984.—226 с.
- [15]. Прокшин Г. Ф., Надеин А. Ф., Богомолов Б. Д. Щелочная варка с добавками деметилированного лигнина // Химия древесины.—1984.—№ 6.—С. 106—107.
- [16]. Рихтер Н. Е., Леонович А. А., Гамидулаев С. Н. Щелочная делигнификация целлюлозосодержащих материалов с использованием лесохимических продуктов пиролиза древесины.—М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1990.—40 с.—(Целлюлоза, бумага и картон: Обзор. информ.; Вып. 6).
- [17]. Чупка Э. И., Стромская Г. И., Вершаль В. В. Щелочная варка с добавками модифицированных препаратов лигнина и черных щеделок // Бум. пром-сть.—1988.—№ 5.—С. 13—14.
- [18]. Rao Gopalaswamy Venkoba et al. Effect of replazement of sodium sulphide by elemental in kraft Pulping // Appita.—1986.—Vol. 39, N 5.—P. 387—390.

Поступила 14 июня 1994 г.

УДК [630*812.3 : 676.032.13] + 676.163 + 676.164

И. С. ГЕЛЕС, Г. М. ЛЕВКИНА

Петрозаводский государственный университет

Гелес Иосиф Соломонович родился в 1933 г., окончил в 1956 г. Ленинградский технологический институт им. В. М. Молотова, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Петрозаводского государственного университета. Имеет около 300 печатных трудов в области научного обоснования и разработки экологически чистых ресурсосберегающих технологий при использовании древесной биомассы, применения отходов древесного сырья для очистки сточных вод различных производств.



ПЛОТНОСТЬ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ И СВОЙСТВА НЕБЕЛЕННЫХ СУЛЬФИТНЫХ И СУЛЬФАТНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

Определение бумагообразующих свойств небеленой сульфитной и сульфатной целлюлозы показало, что при 60 °ШР некоторые из них имеют тенденцию к изменению в соответствии с плотностью исходного древесного сырья. Высказано предположение о наличии «потенциальной ямы» — таком диапазоне плотности, в котором физико-механические показатели бумажного листа имеют минимальные значения.

Determination of paper-forming properties of unbleached sulphite and sulphate pulp has shown some of them to have trends towards changing due to the density of initial wood raw materials at 60° S. R. An assumption of existing "potential hole" - such density range in which physico-mechanical indicators of paper sheet have minimum value - has been given.

Известно влияние условий произрастания древесины на свойства получаемых волокнистых материалов. Существует мнение, что параметр

ром, в наибольшей степени отражающим влияние условий произрастания древесины на ее свойства, является плотность. Так, например, в работах [9, 10, 12, 15], оценивающих действие мелиорации, удобрений, селекционно-генетических факторов, на первое место поставлена плотность древесины. Приоритетное значение этого показателя для лесного хозяйства подчеркивается и в работе [3]. Ряд авторов отмечают связь плотности древесины с ее механическими свойствами [2, 4, 5, 11]. В работе [2] сделан вывод о том, что плотность может служить универсальным показателем для характеристики древесины сосны.

Особо следует остановиться на связи плотности и других показателей древесины со свойствами получаемой целлюлозы. На существование этой взаимосвязи указывалось уже много лет назад [13, 14]. В обзорах [7, 8] подробно рассмотрено влияние таких исходных параметров древесины, как плотность, содержание поздней древесины, длина волокна, толщина клеточной стенки, отношение длины к диаметру волокна, угла наклона фибрилл во вторичной стенке и др., на основные физико-механические показатели целлюлозных масс (разрывная длина; сопротивление продавливанию, излому, раздиранию; непрозрачность; удлинение и др.). Еще в обзоре [7] отмечено, что бумага с высокими прочностными свойствами может быть получена из древесины с определенным содержанием поздних трахеид. В обзоре [11] подчеркнуто, что высокая плотность древесины не обеспечивает получение бумажного полотна с улучшенными механическими показателями, хотя с точки зрения транспортных затрат и выхода волокнистых материалов ее переработка целесообразна.

Задача данной работы — выявить влияние плотности древесины ели на бумагообразующие свойства небеленой целлюлозы в зависимости от способа ее получения.

Методическая часть

В древостоях естественного происхождения у деревьев с разными интенсивностью роста и плотностью древесины возрастным буравом отобраны керны на высоте груди (1,3 м). После валки деревьев на указанной высоте выпиливали диски и отрезки длиной до 50 см. Отрезки окоряли и из них получали технологическую щепу. У дисков и кернов определяли плотность (ОСТ 81-119—79. Баласы. Метод определения плотности древесины) и макроструктуру (ГОСТ 16.483.18—72. Древесина. Метод определения числа годичных слоев в 1 см. Содержание поздней древесины в годичном слое). Древесину в виде спичек мацерировали концентрированной азотной кислотой в присутствии нескольких кристалликов бертолетовой соли и измеряли длину только целых трахеид. Статистическую обработку и расчет фракционного состава вели общепринятыми методами. Щепу после отделения крупной фракции и мелочи (поддон) подвергали сульфитной и сульфатной варкам. Небеленую целлюлозу характеризовали по выходу, степени делигнификации, белизне (сульфитную) и физико-механическим показателям*.

С учетом целевой направленности данных исследований все образцы располагали в порядке возрастания плотности древесины (табл. 1). Как следует из результатов определения, диапазон изменения плотности довольно значителен — разница между максимальным и минимальным значениями составляет 50 %, что обусловлено разновозрастностью взятых для исследования деревьев. Нужно отметить, что цилиндрическая форма керна и его небольшой диаметр в известной степени пред-

* Авторы благодарят канд. с.-х. наук, ст. науч. сотр. М. А. Щербакову за предоставленные образцы древесины, инженеров Е. С. Софронова, Т. Е. Крутову, Ю. М. Клеманского — за участие в эксперименте.

Таблица 1

Характеристика образцов древесины ели

Код дере- ва	Высота дере- ва, м	Диск					Керн		Отноше- ние плот- ности керна к плотно- сти диска, %	
		Радиус, мм		Число годич- ных слоев		Доля поздней древеси- ны, %	Плот- ность ρ_y , кг/м ³	Доля поздней древеси- ны, %		Плот- ность ρ_y , кг/м ³
		в коре	без коры	общее	в 1 см					
41 Г	19	108	106	38	3,6	19,7	313	11,6	306	97,8
11	18	137	130	30	2,3	11,9	319	10,0	308	96,6
22	27	188	183	71	3,9	11,9	332	13,3	314	94,7
58	21	172	168	67	4,0	20,9	348	15,8	319	91,7
35	18	121	117	45	3,8	21,2	362	17,0	342	94,6
28	13	61	58	44	7,6	26,7	368	22,2	302	82,1
41 В	16	86	82	89	10,9	27,4	395	23,7	410	103,8
20	18	126	122	155	12,7	19,0	418	19,2	428	102,4
56	12	87	84	151	18,0	29,8	430	19,4	406	94,5
26	18	130	124	109	8,8	33,2	439	35,2	421	96,0
53	12	93	87	97	11,1	35,5	447	24,7	454	101,6
19	19	95	89	113	12,7	30,8	470	21,6	461	98,2

определяют получение менее надежных и заниженных величин плотности, так как устраняется повышенная доля более плотной древесины в периферической части сечения ствола и возрастает ошибка определения. Это положение в целом подтвердилось — 75 % проанализированных образцов кернов дали меньшее значение плотности по сравнению с дисками (табл. 1). Следует также отметить, что при определении содержания поздней древесины у дисков замеряли раннюю и позднюю зоны всех годичных слоев и учитывали изменение их доли от центра к периферии, у кернов этот показатель замеряли согласно ГОСТ в произвольном месте на отрезке длиной 2 см.

Первая процедура позволила получить лучшее согласование между плотностью и долей поздней древесины, нежели вторая. Резкое отличие последнего показателя у дерева 20, по-видимому, можно объяснить повышенной толщиной стенки ранних трахеид.

Полученные нами данные показывают, что пониженная плотность древесины обусловлена, с одной стороны, молодым возрастом деревьев, с другой — достаточной интенсивностью роста, о чем свидетельствует число годичных слоев в 1 см — у первых пяти из всего ряда оно не превышает 4. Очевидно, деревья 11 и 22 можно отнести к экземплярам с повышенной энергией роста. Условная плотность древесины ρ_y более 395 кг/м³ отмечена только у деревьев спелого и перестойного возраста, причем два из них 56 и 53 необходимо отнести к явно угнетенным (табл. 1).

Наряду с плотностью длина волокна рассматривается как одна из важнейших характеристик при использовании древесины в целлюлозно-бумажном производстве [10—15].

Как известно, длина трахеид зависит от многих факторов. На основе обширных экспериментальных данных установлено, что этот показатель имеет большее значение у медленно растущих деревьев по сравнению с быстро растущими. Однако, следует отметить, что указанная закономерность относится к особям природных древостоев, характеризующим среднее (модельное) дерево первого и второго яруса. Подобное соотношение установлено также в работе [6], где одновременно обращено внимание на отклонение от указанной типичной картины у деревьев, близких к плюсовым, т. е. таких, генетические особенности которых определяют повышенную скорость роста. У них даже в молодом возрасте длина и диаметр трахеид превышают аналогичные показатели деревьев в возрасте технической спелости.

Из результатов замеров следует, что самые быстро растущие деревья ели имеют наибольшую длину трахеид, а угнетенные (спелые и молодые экземпляры, например 53 и 28 в табл. 1, 2) — пониженную. Для этих образцов древесины типично присутствие заметного числа коротких трахеид и преобладание основных фракций в диапазоне от 1,0 до 2,5 мм, т. е. трахеид длиной 3,5 мм и более мало или они отсутствуют. У перестойных деревьев ели (возраст более 150 лет) размеры их не оказывают заметного влияния на длину трахеид (деревья 20, 56). В конкретном экспериментальном ряду наименьшая длина трахеид наблю-

Таблица 2

Длина и фракционный состав трахеид у образцов древесины ели (n = 300)

Код- дере- ва	Длина, мк		Фракционный состав, %, при длине трахеид, мм									
	максималь- ная/миним- альная	$\bar{x} \pm S$	0,5...1,0	1,0...1,5	1,5...2,0	2,0...2,5	2,5...3,0	3,0...3,5	3,5...4,0	4,0...4,5	4,5...5,0	
41 Г	4,53/1,00	2,80 ± 0,770	—	5,3	13,0	18,1	19,0	22,3	16,7	5,3	0,3	
11	4,38/1,29	2,79 ± 0,692	—	1,3	12,3	23,8	22,0	23,0	12,3	5,3	—	
22	4,21/0,69	2,39 ± 0,772	2,0	13,3	16,2	21,1	21,1	19,6	5,1	1,6	—	
58	3,47/1,38	2,26 ± 0,434	—	1,0	32,7	38,3	22,3	5,7	—	—	—	
35	3,83/0,73	1,89 ± 0,694	7,7	26,7	26,3	20,0	11,3	6,0	2,0	—	—	
28	3,32/0,76	1,51 ± 0,431	5,7	51,2	28,7	10,7	2,7	1,0	—	—	—	
41 В	3,78/0,82	2,11 ± 0,644	3,0	16,3	23,7	29,6	18,7	6,7	2,0	—	—	
20	4,40/1,42	2,62 ± 0,559	—	0,3	11,0	32,3	34,3	15,1	5,3	1,7	—	
56	4,60/1,16	2,62 ± 0,714	—	4,0	17,0	26,7	19,0	20,0	10,0	3,0	0,3	
26	4,62/1,20	2,72 ± 0,720	—	2,0	13,3	24,3	26,1	21,3	9,7	2,3	1,0	
53	4,15/0,73	2,02 ± 0,657	5,3	18,3	23,4	31,3	13,7	6,3	0,7	1,0	—	
19	4,10/1,29	2,53 ± 0,531	—	2,0	14,0	21,3	34,7	23,6	3,7	0,7	—	

Примечание. \bar{x} — среднее значение длины; S — ошибка определения; n — число образцов.

дается у экземпляров относительно молодого возраста и рядовой скорости роста (деревья 35, 28, 41 В). С увеличением этих показателей возрастает длина трахеид. Результаты замеров подтверждают полученные нами ранее данные об аномально повышенной длине трахеид у деревьев, близких к плюсовым. В определенной степени это согласуется также с нашими данными о положительном влиянии на указанный параметр лесохозяйственных мероприятий, приводящих к ускорению роста молодых сосны [1]. Следует оговориться, что всю совокупность приведенных данных необходимо рассматривать как одну из возможных выборок, так как длина трахеид определена только на высоте 1,3 м. Проверка подчиненности длины трахеид на высоте 1,3 м (табл. 1) закону нормального распределения по критерию Колмогорова подтвердила правомерность этой гипотезы.

Сульфитные варки проводили по одному температурному графику. Данные выхода и степени делигнификации (табл. 3) получены на основании анализа содержимого не менее трех автоклавов. Из-за отсутствия непровара выход сортированной массы равен общему. Какой-либо связи между плотностью древесины, степенью делигнификации и величиной выхода небеленой целлюлозы обнаружить не удалось, но можно отметить тенденцию повышения содержания остаточного лигнина и понижения белизны с ростом плотности древесины.

Плотность древесины и такие бумагообразующие свойства, как весовой показатель и водоудержание, не связаны между собой, более того, для целлюлозы, полученной из различных деревьев, они изменяются мало. В то же время межволоконные силы связи и воздухопроницаемость изменяются в соответствии с плотностью древесины. У первого показателя очевидна тенденция к снижению, что можно объяснить возрастом числа поздних трахеид с утолщенной стенкой и пониженной способностью к образованию межволоконных связей. Изменение второго из упомянутых показателей согласуется с представлениями о крупнопористой структуре бумажного листа, образуемого из толстостенных волокон.

Разрывная длина и сопротивление излому выше у целлюлозы с преобладанием ранних трахеид. Следует отметить, что целлюлоза с минимальными показателями разрывной длины и удлинением располагается в средней части данного экспериментального ряда. Целлюлоза из древесины с наибольшей плотностью и содержанием поздних трахеид имеет несколько лучшие значения механических показателей, за исключением сопротивления излому, по сравнению с образцами из середины ряда.

Сравнивая небеленую сульфатную целлюлозу (табл. 4), полученную в более строго контролируемых условиях, с сульфитными, можно отметить очевидные параллели. Так, весовой показатель и водоудержание не указывают на различие в исходном сырье. Зато межволоконные силы связи и воздухопроницаемость изменяются аналогично сульфитной целлюлозе и, как отмечалось выше, соответствуют представлениям о структуре листа в связи со способностью разных трахеид к образованию связей. Разрывная длина у образцов сульфатной целлюлозы в средней части ряда меньше, чем в начале и в конце, а сопротивление излому лишь в незначительной степени снижается с повышением доли поздних трахеид. Сопротивления продавливанию и раздиранию имеют разнонаправленную тенденцию, что соответствует изменению соотношения тонко- и толстостенных трахеид с увеличением плотности древесины.

На основании полученных экспериментальных данных о свойствах небеленой сульфитной и сульфатной целлюлозы (табл. 3, 4) можно отметить, что при степени помола 60 °ШР такие характеристики, как весовой показатель и водоудержание, практически не связаны с особенно-

Таблица 3

Характеристика небеленой сульфитной целлюлозы из древесной ели

Код дерева	Выход сортированной массы (общий), % от исходной абсолютной древесины	Степень дефициции	Белизна, %	Весовой показатель по Иванову, дгг	Водоудержание, %	Межволоконные связи, кгс/см ²	Воздухопроницаемость, мл	Разрывная длина, м	Удлинение, мм	Сопротивление		
										излому, ч. д. п.	продольно, кПа	раздиранию, МН
41 Г	48,8	25,5	53,9	37,6	321	14,5	31	9 570	2,9	2 000	330	480
11	51,3	28,4	54,9	39,5	321	12,3	13	10 400	3,6	3 220	400	480
22	53,7	33,7	57,9	39,5	311	10,8	15	9 300	2,7	2 050	400	520
58	49,8	25,0	57,7	39,4	315	11,1	28	8 400	3,9	2 010	380	590
35	52,1	28,7	50,9	39,5	316	11,4	34	10 120	2,4	1 970	420	620
28	50,5	31,7	51,5	38,4	331	12,6	35	9 310	2,4	1 910	390	520
41 В	49,1	25,9	55,1	37,4	316	11,5	53	7 980	2,4	980	300	510
20	51,4	23,3	54,9	40,4	320	12,7	46	8 030	3,2	1 920	380	680
56	50,0	31,6	51,3	40,0	324	11,9	—	9 200	2,8	2 020	390	620
26	51,0	35,0	49,1	37,7	319	9,1	53	8 020	3,2	1 030	330	530
53	52,3	29,8	54,9	39,3	312	10,0	—	9 140	3,1	1 700	390	580
19	49,1	37,2	41,8	39,0	327	10,0	106	8 440	3,5	1 250	340	580

Примечание. Здесь и в табл. 4 физико-механические показатели определены при степени помола 60^{ШР} и массе отливка 75 г/м².

стями исходного древесного сырья, а величина первой из них — одного порядка независимо от способа варки. Существенно более информативными в этом отношении являются данные о межволоконных силах связи и воздухопроницаемости. Согласно теоретическим представлениям и результатам испытаний, с понижением доли понкостенных гибких волокон уменьшается способность к образованию связей и возрастает число крупных пор в листе бумаги. На основании сопоставления свойств образцов двух рядов целлюлозы, полученных из одного и того же сырья, но разными способами, можно с достаточным основанием высказать мнение о наличии «потенциальной ямы» — определенного диапазона плотности древесины, где разрывная длина и удлинение имеют минимальные значения. Древесина с меньшей или большей плотностью дает целлюлозу с лучшими физико-механическими показателями. Следовательно, высокая плотность древесины не означает неизбежность получения целлюлозы низкого качества, а лишь указывает на необходимость считаться с по-

Таблица 4

Характеристика небеленой сульфатной целлюлозы из древесины ели

Код дерева	Выход, % от исходной абс. сухой древесины		Весовой показатель по Иванову, дцг	Волоудержание, %	Межволоконные связи, кгс/см ²	Воздухопроницаемость, мл	Разрывная длина, м	Удлинение, мм	Сопротивление		
	сортированной массы	непривара общий							излому, ч. д. п.	продольно, кПа	раздирно, МН
41 Г	44,1	0,4	39,5	271	10,6	79	9 130	3,6	3 310	450	800
11	48,0	0,3	40,9	253	10,5	45	10 220	3,9	2 910	530	880
22	48,1	0,4	39,9	241	9,4	115	8 220	3,4	2 830	410	990
58	46,2	—	39,9	264	8,1	83	8 060	3,4	2 980	460	1 020
41 В	45,8	0,8	40,3	245	10,2	178	7 450	3,1	2 540	390	980
20	48,4	1,8	40,5	256	8,3	131	8 180	3,8	2 490	410	1 100
56	48,8	1,0	39,9	247	8,3	—	8 110	3,5	2 780	410	1 060
26	48,2	0,7	38,7	241	9,1	128	8 550	3,9	2 500	360	1 010
19	46,1	2,7	39,7	253	9,4	163	8 530	3,3	2 250	410	970

ниженными значениями отдельных механических свойств. Высказанное мнение о наличии «потенциальной ямы», т. е. неблагоприятного сочетания ранней и поздней древесины с точки зрения получения из такого сырья целлюлозы с высокими прочностными показателями, требует дальнейшей экспериментальной проверки. Очевидно, плотность древесины по-разному связана с отдельными свойствами целлюлозы, зачастую эта связь носит сложный характер, и усилия по выращиванию древесины