

УДК 676.18; 676.189

П. И. Письменский, младший научный сотрудник (БГТУ);**Е. К. Тимофеева**, аспирант (БГТУ);**Т. П. Шкирандо**, старший научный сотрудник (БГТУ);**Т. В. Соловьева**, профессор (БГТУ)

ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННАЯ МЕХАНИЧЕСКАЯ МАССА ИЗ ЩЕПЫ ДРЕВЕСИНЫ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД

Представлены результаты исследований, позволяющие установить целесообразность использования модифицированной древесины осины в качестве сырья для получения термомеханической массы (ТММ) в производстве газетной бумаги. Модифицирование древесной щепы позволяет увеличить долю древесины осины в композиции с елью до 30% без снижения прочностных показателей качества газетной бумаги. При этом ускоряется процесс размола древесины и повышается реакционная способность гемиллюлоз и лигнина, а также снижается расход энергии.

The results of studies that allow to establish the feasibility of using a modified aspen wood as a raw material for thermomechanical pulp (TMP) in the production of newsprint. Modification of wood chips can increase the proportion of aspen wood in combination with spruce up to 30% without reducing the strength of quality newsprint. When this process is accelerated and the grinding timber increases reactivity of hemicelluloses and lignin, but also leads to lower energy consumption.

Введение. В настоящее время, несмотря на развитие высоких технологий, потребление бумаги неуклонно растет. В связи с этим растет и потребление волокнистых полуфабрикатов для ее производства. В последнее время интенсивно развиваются технологии производства древесной механической массы, получаемой из щепы, таких как термомеханическая масса (ТММ) и химико-термомеханическая масса (ХТММ) [1]. Эти перспективные волокнистые полуфабрикаты используются в качестве заменителя дорогостоящей целлюлозы в различных видах бумаги.

Газетная бумага является самым массовым видом бумажной продукции, объемы ее производства составляют более 70% от общего выпуска печатных видов бумаги [2]. При этом в качестве сырья для получения газетной бумаги используется ТММ из древесины хвойных пород, как правило, ели, которая позволяет получать готовую продукцию с высокими показателями качества. В то же время широкое использование древесины ели привело к возникновению дефицита сортового хвойного сырья. Решением этой проблемы может стать использование в качестве сырья древесины лиственных пород. Наиболее подходящей для получения ТММ является древесина осины, которая обладает светлой окраской, низкой плотностью и пониженным содержанием лигнина (16–17%) [3]. Ее запасы в Республике Беларусь довольно велики – около 150 млн. м³, что составляет 30% от всей лиственной древесины [4].

В то же время известно, что получение волокнистых полуфабрикатов из древесины осины и выработка на их основе бумаги высокими показателями качества довольно проблематич-

на [5]. По нашему мнению, решить проблему можно, учитывая особенности анатомического строения, физических и химических свойств древесины осины, а также ультраструктуры ее основных элементов. При этом особое значение имеют размерные характеристики составляющих древесину анатомических элементов, именно от них зависят параметры процесса пропаривания и размола древесины в процессе получения ТММ [3, 4].

Основная часть. В Республике Беларусь ТММ получают при производстве газетной бумаги на РУП «Завод газетной бумаги» в г. Шклове. На данном предприятии, согласно технологическому регламенту, газетная бумага выпускается из еловой ТММ с размолом щепы по методу RTS. Метод основан на сочетании короткого времени пропаривания щепы (термогидролитической обработки) от 10 до 20 с в температурном диапазоне 160–170°C, создаваемом подачей в щепу насыщенного пара на входе в дисковую мельницу. Отличительной особенностью такого размола является высокая частота вращения ротора рафинера, достигаемая 2600 мин⁻¹, что более чем в полтора раза превышает принятую при традиционном размолу щепы [3].

При такой термогидролитической обработке тепло, подводимое к щепе, распространяется в основном в межклеточном пространстве и полостях древесных волокон, в результате чего клеточные стенки становятся эластичными и при высокой скорости размола не происходит излишнего разрушения самих волокон. Благодаря этому и кратковременному термогидролитическому воздействию показатели механической прочности массы возрастают, а белизна полуфабриката не снижается.

Таблица 1

Основные характеристики термомеханической массы после первой ступени размола

Композиция щепы: древесины ели / древесины осины, %	Степень помола, °ШР	Фракционный состав массы, %			
		>30 меш	<30 / >50 меш	<50 / >100 меш	<100 меш
без химической обработки					
100 / 0	25	63,9	10,2	5,3	20,6
80 / 20	28	58,3	11,7	6,0	24,0
с химической обработкой					
100 / 0	22	62,7	9,9	4,6	22,8
80 / 20	23	66,3	9,7	2,8	27,1

На кафедре химической переработки древесины УО БГТУ и РУП «Завод газетной бумаги» были проведены исследования по установлению возможности использования древесины осины в композиции ТММ при производстве газетной бумаги.

ТММ получали из древесины ели (по традиционной технологии) и композиции щепы, включающей 80% древесины ели и 20% осины, которая формировалась на стадии окорки и рубки балансов путем поочередной подачи на окорочный станок древесины ели и осины в заданном соотношении. Щепу размалывали по методу RTS. В соответствии с технологическим режимом предприятия, щепы подвергается размолу при температуре $(167 \pm 2)^\circ\text{C}$, при частоте вращения дисков мельницы (рафинер S 2060 фирмы Andritz, Германия) 2300 об/мин. В то же время химическую обработку древесной щепы проводили на первой ступени размола в рафинере марки S 2060 фирмы Andritz, путем подачи в его размольную камеру химического реагента. При этом нагрузка на рафинере не корректировалась.

В табл. 1 представлены основные характеристики ТММ, полученной из композиции щепы с использованием химической обработки и без нее, полученной после первой ступени размола [6, 7].

Из данных табл. 1 видно, что степень помола ТММ без химической обработки при введении 20% древесины осины возросла на 3°ШР. Изменился и фракционный состав ТММ, увеличилось содержание мелковолокнутой фракции на 4% за счет уменьшения содержания крупноволокнистой фракции.

Введение химиката в композицию привело к повышению степени набухания волокон и увеличению реакционной способности гемицеллюлоз, которые принимают участие в образовании дополнительных связей, ответственных за повышение прочности бумаги. Из табл. 1 видно увеличение крупноволокнистой фракции на 8%, которая служит каркасом для образования бумажного листа.

Для дальнейшего изучения свойств модифицированной древесной массы из нее была изготовлена партия газетной бумаги. В табл. 2 представлены показатели качества газетной бумаги, полученной из ТММ с химической обработкой и без нее в период проведения опытно-промышленных испытаний [6, 7].

Из представленных в табл. 2 данных видно, что при замене 20% древесины ели на древесину осины в процессе получения ТММ без химического модифицирования с последующим выпуском из нее газетной бумаги произошло снижение прочностных показателей газетной бумаги.

Таблица 2

Показатели качества газетной бумаги полученной в период проведения опытно-промышленных испытаний

Показатель	Требования по ГОСТ 6445 для марки О	Показатели качества газетной бумаги			
		без химической обработки		с химической обработкой	
		100 / 0	80 / 20	100 / 0	80 / 20
Масса 1 м ² , г	45,0 ± 1,5	45,7	45,8	45,3	45,9
Разрывная длина, м, прод. / попер.	3100 / –	4200 / 1260	4000 / 1180	4240 / 1260	4470 / 1310
Сопротивление раздиранию, мН	Не менее 196	287	249	275	239
Желтизна, %	–	8,5	8,7	8,0	8,4
Белизна, %	Не менее 60	60,5	60,0	61,1	62,4
Непрозрачность, %	Не менее 93	93,5	94,0	93,9	94,3
Гладкость, с, верх / сетка	Не менее 30 / 30	43 / 37	40 / 35	48 / 38	45 / 37

Показатели, характеризующие оптические свойства бумаги, практически не изменились по сравнению с аналогичными, достигаемыми при производстве бумаги из еловой ТММ. При химическом модифицировании композиции щепы, на стадии размола, разрывная длина бумаги увеличилась до 4470 м, белизна возросла на 2,4%. При этом произошли изменения и в структуре бумаги, на что указывает увеличение гладкости.

Как видно из данных, представленных в табл. 2, химическая обработка в процессе размола приводит к превращениям в структуре бумажного листа. Различают микро- и макроструктуру бумаги [8–11]. Под макроструктурой понимают особенности геометрии бумажного полотна. Под микроструктурой – взаимное расположение и компоновка волокнистых элементов в листе бумаги. Структуру бумаги на основе ТММ, полученной в лабораторных условиях из древесины ели и осины, изучали с использованием метода БЭТ и сканирующей электронной микроскопии.

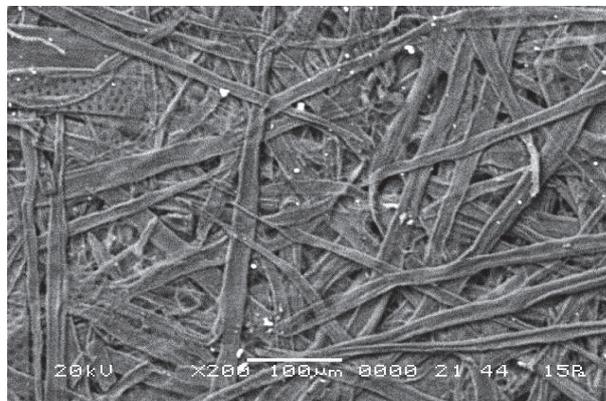
Известно, что бумага представляет собой капиллярно-пористый материал [8]. Она относится к типу макропористых систем, т. е. размер ее пор составляет более 50 нм. Определение удельной поверхности бумаги, полученной на основе волокнистых элементов термомеханической массы из древесины лиственных пород, по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) [9] подтвердило это. Удельная поверхность бумаги в виде стандартных образцов (масса 100 г/м²), полученных в одинаковых условиях, составила небольшую величину – от 17 до 25 м²/г (табл. 3).

Таблица 3
Удельная поверхность по БЭТ

Наименование образца	Величина показателя, м ² /г
Бумага из еловой ТММ: исходная (без модифицирования)	19
с химическим модифицированием	17
Бумага из осинового ТММ: исходная (без модифицирования)	25
с химическим модифицированием	20

Причем величина этого показателя для всех исследуемых образцов изменялась сравнительно незначительно, но с явным уменьшением при модификации. Это означает, что порода древесины и использование химического реагента не вызывает существенных изменений в макроструктуре бумажного листа, но свидетельствует о том, что волокнистые элементы набухают, поэтому структура листового мате-

риала уплотняется. Для подтверждения этого предположения была исследована микроструктура поверхности бумажного листа с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. Полученные сканограммы представлены на рисунке.



а



б

Сканограммы поверхности бумаги на основе термомеханической массы из древесины осины:
а – исходная ТММ;
б – химически модифицированная ТММ

На сканограммах, представленных на рисунке наглядно видно, что поверхность бумаги неоднородно-сетчатая, межволоконные связи образованы в основном за счет случайного механического переплетения волокнистых элементов. Они имеют характерное для лиственной древесины трубчатое строение и ориентированы преимущественно в одной плоскости. Видна большая размерная неоднородность структурных элементов за счет переплетения пучков волокон либриформа и узких сосудов.

Образцы бумаги из ТММ, полученной без обработки химическим реагентом, имеют рыхлую структуру. Особенно четко это наблюдается в случае сканирования поверхности бумаги из осинового ТММ, где видна как волокнистая,

так и неволокнистая фракции. Последняя представлена мелкими щепочками и спичками. Волокнистая фракция преимущественно состоит из анатомических элементов древесины разной длины, клеточные стенки которых повреждены по срединной пластинке и первичной оболочке. Они представляют собой большие пучки волокон. Это указывает на то, что исходные структурные элементы ТММ уплотняют поверхность за счет заметного уменьшения ширины промежутков между волокнами. Пустоты между длинными волокнистыми элементами заполняются мелкой фракцией, которая представлена характерными анатомическими элементами листовенной древесины, такими как клетки лучевой и древесной паренхимы, обломками сосудов, поврежденными пучками волокон либриформа. Вследствие этого поверхность бумаги стала более однородной. Кроме того, у модифицированных волокнистых элементов ТММ четко видно отделение от основной ткани пучков фибрилл, что говорит о разрушении не только первичной, но и вторичной оболочек клеточной стенки. В условиях модификации осинового сырья наблюдается более глубокое повреждение клеточной стенки.

С помощью сканирующей электронной микроскопии и адсорбционного метода с использованием общепринятой модели Брунауэра – Эммета – Теллера установлено, что модифицированные волокнистые элементы всех исследованных пород древесины набухают и приобретают извитую форму, что способствует увеличению общей площади межволоконных контактов в листе бумаги. Это положительно отражается на прочностных показателях бумаги, получаемой на основе ТММ.

Заключение. Использование дополнительной обработки щепы химическим реагентом перед размолом в процессе изготовления ТММ приводит к повышению прочности полученной из нее бумаги на 10%. Модифицирование древесной щепы позволяет увеличить долю древесины осины в композиции с елью до 30% без снижения прочностных показателей качества газетной бумаги. Увеличение доли древесины осины может положительно сказаться на оптических и печатных свойствах газетной бумаги, а также привести к сниже-

нию расхода энергии, затрачиваемой на размолом древесной щепы.

Литература

1. Пузырев С. С. Современная технология механической массы: в 2 т. СПб.: ВЕСП, 1995–1996. Т. 2: Механическая масса из щепы, 1996. 236 с.
2. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т: Т. 1: Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 3: Производство полуфабрикатов / С. С. Пузырев [и др.]. СПб.: Политехника, 2004. 316 с.
3. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
4. Производство волокнистых полуфабрикатов из листовенной древесины / А. И. Бобров [и др.]. М.: Лесная пром-сть, 1984. 248 с.
5. Соловьева Т. В., Шульга В. Э. Технология древесной массы из щепы. Минск, БГТУ 2008, 136 с.
6. Разработать и внедрить технологию получения термомеханической массы из древесины осины: отчет о НИР (промежут.) / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. Т. В. Соловьева. Минск, 2012. 62 с. № ГР 20120232.
7. Разработать и внедрить технологию получения термомеханической массы из древесины осины: отчет о НИР (промежут.) / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. Т. В. Соловьева. Минск, 2013. 53 с. № ГР 20120232.
8. Фролов М. В. Структурная механика бумаги (бумажных текстильных материалов из химических и натуральных волокон). М.: Лесн. пром-сть, 1982. 272 с.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
10. Фляте Д. М. Свойства бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1986. 680 с.
11. Чебыкин А. В., Глузман В. Л., Агеев М. А. Усадочные напряжения в бумаге при сушке. Определение величины сжимающего напряжения, обусловленного поверхностным натяжением жидкости // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. IV Всерос. конф. Барнаул, 2009. С. 238–240.

Поступила 26.02.2014