

УДК 676.18; 676.189

П. И. Письменский, аспирант (БГТУ); **Ю. Г. Лука**, заместитель директора по производству (РУП «Завод газетной бумаги»); **Е. В. Дубоделова**, старший преподаватель (БГТУ);
Т. В. Соловьева, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

ХИМИЧЕСКОЕ АКТИВИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ

Представлены результаты исследований, позволяющие установить целесообразность использования модифицированной моносulfитом натрия древесины осины в качестве сырья для получения термомеханической массы (ТММ) в производстве газетной бумаги. Замена 30% древесины ели на осину при использовании 1%-ного расхода sulfита натрия позволяет достичь прочности образцов из небеленой ТММ 4510 м, что обеспечивает самые высокие требования к газетной бумаге. При этом ускоряется процесс размла древесины и повышается реакционная способность гемицеллюлоз и лигнина.

Presents the results of research that allow to establish the feasibility of using a modified sodium monosulfite aspen wood as a raw material for thermo-mechanical mass (TMM) in the production of newsprint. Replace 30% of fir wood in aspen using 1% sodium consumption monosulfite achieves strength of samples of unbleached TMM 4510 m, which ensures the highest demands on newsprint. At the same time accelerates the grinding of wood and increases the reactivity of the hemicelluloses and lignin.

Введение. Волокнистые полуфабрикаты в виде различных видов древесной массы, получаемой из древесной щепы, являются современным распространенным видом сырьевых ресурсов для производства массовых видов бумаги и картона в наиболее развитых странах мира. Общим для производства различных видов древесной массы является размол древесины в виде щепы с предварительной термогидролитической обработкой (предварительным пропариванием). Наиболее распространенным видом древесной массы, получаемой из щепы, является термомеханическая масса (ТММ). Сырьевая база для ее получения повсеместно расширяется за счет вовлечения различных древесных отходов хвойных пород, а также древесины мягколиственных пород. Особый интерес в этом качестве представляет древесина осины, которую можно отнести к малоликвидной. Ее запасы в Республике Беларусь довольно велики – около 150 млн. м³, что составляет 30% от всей лиственной древесины [1]. Известно, что получение волокнистых полуфабрикатов из древесины осины и выработка на их основе бумаги и картона с высокими показателями качества довольно проблематична [2]. 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 термогидролитической обработки и размла древесины в процессе получения ТММ [3, 4].

Основная часть. В Республике Беларусь ТММ получают при производстве газетной бума-

ги на РУП «Завод газетной бумаги» в г. Шклове. На данном предприятии, согласно технологическому регламенту, газетная бумага выпускается из еловой ТММ с размолем 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 размла является высокая частота вращения ротора рафинера, достигаемая 2600 мин⁻¹, что более чем в полтора раза превышает принятую при традиционном размоле 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 размла не происходит излишнее разрушение самих волокон. Благодаря этому и короткому термогидролитическому воздействию показатели механической прочности массы возрастают, а белизна полуфабриката не снижается.

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

При этом древесную массу получали из композиции щепы, которая включала от 80 до 90% древесины ели и от 10 до 20% древесины осины.

В табл. 1 представлены основные характеристики ТММ, полученной после первой (основной) ступени размла до, во время и после проведения опытно-промышленных испытаний.

Таблица 1

Основные характеристики термомеханической массы после первой ступени размола

Композиция щепы: древесина ели/древесина осины, %	Степень помола, °ШР	Разрывная длина бумаги, м	Фракционный состав массы, %			
			I (кр.)	II (ср.)	III (мал.)	IV (оч. мал.)
100/0 (до выработки)	26	2300	61,9	10,8	5,9	21,4
90/10 (во время выработки)	28	2200	58,3	11,9	6,2	23,6
80/20 (во время выработки)	30	2200	56,1	12,4	6,4	25,1
100/0 (после выработки)	27	2400	59,0	10,2	6,0	24,8

В период проведения испытаний изменять режим работы рафинера первой ступени размола не потребовалось. При этом с заменой 10% древесины ели на древесину осины степень помола ТММ возросла на 2°ШР, изменился фракционный состав ТММ в направлении снижения содержания крупной фракции на 3% и увеличения содержания очень мелкой фракций на 3–8%. С дальнейшим же увеличением доли древесины осины в композиции произошли изменения, характеризующие ухудшение качества массы.

В табл. 2 представлены показатели качества газетной бумаги, полученной в период проведения опытно-промышленных испытаний.

Из представленных в табл. 2 данных видно, что замена 10% древесины ели на древесину осины при получении ТММ не повлияло на прочностные и оптические свойства газетной бумаги. При замене 20% древесины ели на древесину осины в процессе получения ТММ с последующим выпуском из нее газетной бумаги произошло снижение прочностных показателей газетной бумаги. Однако их значения в полной мере отвечали требованиям ГОСТ 6445 для всех марок, в том числе и марки О. Показатели, характеризующие оптические свойства

бумаги, практически не изменились по сравнению с аналогичными, достигаемыми при производстве бумаги из одной еловой ТММ.

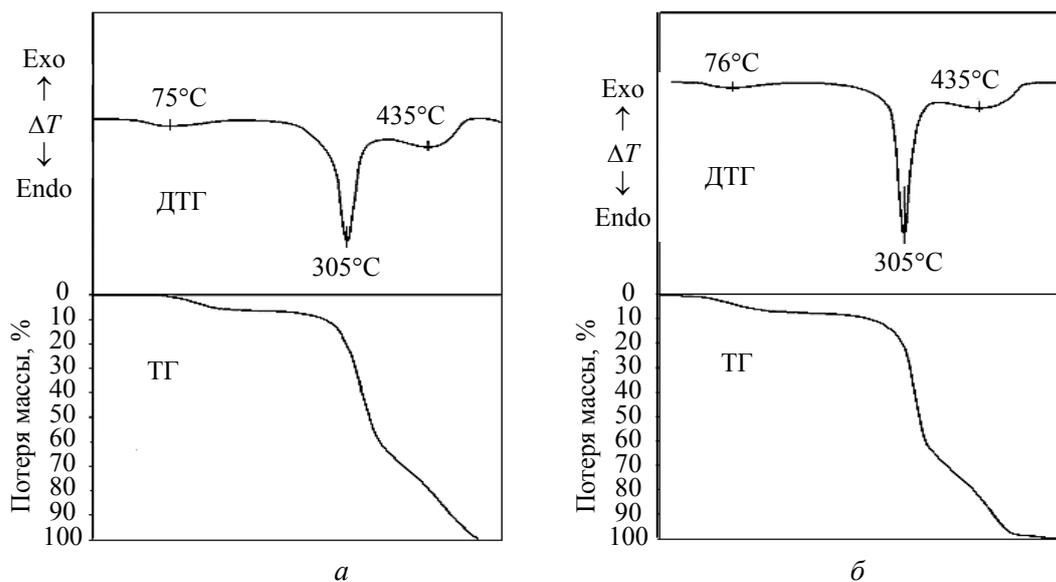
Тем не менее интерес представил поиск способов повышения прочности ТММ, получаемой на основе композиции щепы, включающей в себя древесину осины. Положительные результаты дало активирование компонентов древесины осины в процессе термогидролитической обработки щепы перед размолом за счет дополнительного введения химиката.

На изменение структуры древесных волокон в процессе активации компонентов древесины осины при получении ТММ указывают данные комплексного термического анализа образцов массы, обработанных химическим реагентом с расходом 3% к а. с. древесине. В качестве образца сравнения принята ТММ, полученная без использования химического реагента. Образцы получали в равных условиях термогидролитической обработки и размола. Щепу пропаривали в автоклаве при температуре 160°C (давление пара 500 кПа) в течение 15 мин. Пропаренную щепу размалывали в течение 10 мин при 1600 мин⁻¹ на лабораторном размалывающем комплексе ЛКР-1, состоящем из гидроразбивателя ЛГ-3 и мельницы НДМ-3.

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			
		До опытно-промышленных испытаний	Во время опытно-промышленных испытаний		После опытно-промышленных испытаний
			Замена 10% древесины ели	Замена 20% древесины ели	
Масса 1м ² , г	45,0 ± 1,5	45,6	45,6	45,9	45,8
Разрывная длина, км (прод./попер.)	3100/–	4150/1250	4300/1050	3850/1250	4100/1300
Сопротивление раздиранию, мН	Не менее 196	293	293	249	284
Желтизна, %	–	8,7	8,8	8,9	8,6
Белизна, %	Не менее 60	60,0	60,0	59,5	60,5
Непрозрачность, %	Не менее 95	94,0	93,5	95,0	94,0
Гладкость, с (верх/сетка)	Не менее 50/50	43/38	39/38	40/36	42/38



Термограммы образцов ТММ:
a – из исходной древесины осины;
б – из древесины осины, обработанной химическим реагентом

Термограммы получены на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) типа ОД-103. Они представлены на рисунке и подвергнуты анализу.

Тепловые эффекты, отраженные на кривых ДТА, оказались малоинформативными из-за высокой тепловой активности органических компонентов, входящих в состав древесины [5]. На кривых ДТГ четко прослеживаются три экзотермических максимума, первый находится в интервале температур 75–80°C, второй – 300–305°C, третий – 435–460°C.

Первый максимум, очень незначительный, обусловлен испарением остаточной воды в образцах. Второй максимум характеризуется максимальной скоростью потери массы, которая составляет около 40%. В этой области происходит пиролиз полисахаридной части древесины. Третий максимум обусловлен термической деструкцией лигнина [5]. Из представленной иллюстрации видно, что для образцов ТММ, полученных с использованием химической обработки, температура, при которой наблюдается максимальная скорость деструкции, на 20–30°C ниже, чем у контрольного образца. Это подтверждает деструктивный характер изменений в полисахаридной части древесины, вызванный воздействием на нее химического реагента.

Кинетические параметры процесса термического разложения древесины были определены расчетом энергии активации (E_d), выполненным по методу Бройдо, модифицированному Н. Р. Прокочуком, применительно к термической деструкции полисахаридов и лигнина [6, 7]. Полученные величины E_d для деструкции полисахаридов в образцах представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что энергия активации, необходимая для начала деструкции полисахаридов, для исследуемого образца из исходной древесины осины составляет около 80 кДж/моль, (это сравнимо с E_d для сульфитной целлюлозы (90 кДж/моль), что еще раз подтверждает правомерность адресного отнесения полосы).

Таблица 3

Энергия активации термической деструкции компонентов древесины

Образец ТММ	E_d полисахаридов, кДж/моль	E_d лигнина, кДж/моль
Из исходной древесины осины	$78,6 \pm 1,9$	$48,4 \pm 1,2$
Из древесины осины, обработанной химическим реагентом	$74,8 \pm 1,8$	$58,0 \pm 1,4$

Для обработанной химическим реагентом древесной массы величина E_d снижается, что указывает на прошедшую деструкцию. Известно, что при размоле древесины, подвергнутой термогидролитической обработке, происходит разделение волокон преимущественно по срединной пластинке и наружному слою вторичной оболочки [8–10]. В этих слоях сконцентрировано наибольшее количество лигнина. Судя по данным термического анализа, с лигнином под действием химического реагента произошли изменения, повысившие его термостабильность, т. е. в процессе получения ТММ он не деструктировался, сохранился на поверхности волокон и выполнил функцию связующего при образовании бумажного

листа. На это указывают данные табл. 4 с результатами испытаний образцов бумаги, полученных из ТММ на основе древесины осины с обработкой щепы в процессе термогидролитической обработки перед ее размолом.

Таблица 4
Зависимость показателей качества ТММ от расхода химического реагента

Расход химического реагента, %	Степень помола древесной массы, °ШР	Физико-механические показатели образцов бумаги	
		Разрывная длина, м	Воздухопроницаемость, см ³ /мин
0	59	2650	500
1	61	4510	310
3	62	5370	155
5	62	5830	95
7	74	5640	60
10	79	9300	30

Из табл. 4 видно, что при 3%-ном расходе химического реагента прочность бумаги массой 50 г/м² увеличилась более чем в два раза по сравнению с образцами, полученными без использования химического реагента. Показатель воздухопроницаемости при этом снизился с 500 до 155 см³/мин, т. е. повысилась плотность и однородность листа бумаги. При дальнейшем увеличении расхода химического реагента вплоть до 10%-ного расхода физико-механические показатели бумаги продолжали улучшаться.

Заключение. Результаты проведенного эксперимента позволяют высказать рекомендации по замене части древесины ели на древесину осины в производстве термомеханической массы и о целесообразности использования дополнительной обработки щепы химическим реагентом перед размолом для повышения прочности полученной из нее бумаги.

Литература

1. Пузырев, С. С. Современная технология механической массы: в 2 т. / С. С. Пузырев. – СПб.: ООО «ВЕСП», 1995–1996. – Т. 2: Механическая масса из щепы, 1996. – 236 с.
2. Соловьева, Т. В. Технология древесной массы из щепы / Т. В. Соловьева, В. Э. Шульга. – Минск: БГТУ, 2008. – 136 с.
3. Пузырев, С. С. 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.
4. Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины / А. И. Бобров [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 248 с.
5. Куземкин, Д. В. Разработка технологии волокнистого полуфабриката на основе дефибраторной массы для использования в композиции бумаги и картона: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Д. В. Куземкин. – Минск, 2004. – 152 л.
6. Broido, A. A Simple / A. Broido // J. Polym. Sci. Part A. – 1969. – Vol. 7, № 3. – P. 1761–1763.
7. Прокопчук, Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии / Н. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.
8. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буоров, А. В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
9. Закис, Г. Ф. Методы определения функциональных групп лигнина / Г. Ф. Закис, Л. Н. Можейко, Г. М. Тельшева. – Рига: Зинатне, 1975. – 176 с.
10. Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д. Фенгел, Г. Вегенер. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 512 с.

Поступила 23.03.2012