

УДК 676.16.022.6.031

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.; Н.В.Черная, д-р техн. наук, проф.;
Н.А. Герман, канд. техн. наук, ст. преп.;
С.А. Дашкевич, студ. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ВАРКИ И ПОРОДЫ ДРЕВЕСИНЫ НА КОМПОНЕНТНЫЕ СОСТАВЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАСС И ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКОВ

Целлюлоза является первичным волокнистым полуфабрикатом, обладающим высокими физико-механическими свойствами. Различные ее виды применяют для изготовления широкого ассортимента бумаги и картона, отличающихся свойствами и областью применения. В отличие от вторичных волокнистых полуфабрикатов, к числу которых относится макулатура (13 марок), целлюлоза имеет однородный фракционный состав и обладает улучшенными бумагообразующими свойствами. Поэтому в технологии бумаги и картона большинство производителей бумажной и картонной продукции отдают предпочтение целлюлозе.

Разнообразие первичных волокнистых полуфабрикатов (целлюлозы небеленой, беленой, облагороженной и др.) обеспечивается, во-первых, химической переработкой различных пород древесины (хвойных и лиственных) и, во-вторых, применением разнообразных способов варки с использованием разных варочных растворов и технологий варки. В настоящее время целлюлозу получают по щелочным (сульфатным и натронным) и кислотным (сульфитным, бисульфитным, моносулфитным и т. д.) способам. Способы химической переработки древесины в целом и полученной из нее щепы в частности существенно отличаются по составу варочных растворов и условиями, обеспечивающими протекание основных химических реакций, к числу которых относится процесс делигнификации. Поэтому конечными продуктами любого способа варки являются целлюлозная масса и черный щелок.

Целлюлозная масса относится к целевым продуктам, а черный щелок – к побочным. Целлюлозу используют в технологии бумаги и картона в качестве первичного волокнистого полуфабриката, а черный щелок перерабатывают и получают на его основе разнообразные ценные продукты, используемые в различных отраслях народного хозяйства. Целлюлозу сульфатную (небеленую и беленую) и бисульфитную (небеленую) производят в Республике Беларусь на единственном предприятии – ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат». Предприятие ориентировано на химическую переработку древесины хвойных и лиственных пород преимущественно по сульфатному способу. Товарная целлюлоза формируется из целлюлозной массы на

пресспате в листы и после их разрезания упаковывается в кипы массой по 200–250 кг. Упакованную листовую целлюлозу направляют на бумажные и картонные предприятия для последующего изготовления из нее разнообразных видов бумажной и картонной продукции.

Крупнотоннажное производство отечественной целлюлозы сульфатной (400 тыс. т/год) позволяет решить для бумажных и картонных предприятий Республики Беларусь актуальную проблему – импортозамещение. При этом предприятие-производитель экспортирует часть целлюлозы в страны ближнего и дальнего зарубежья.

Нерешенной актуальной проблемой является проблема, связанная с комплексной переработкой побочного продукта (черного щелока), образующегося в условиях ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат». Черный щелок содержит талловое масло (20 тыс. т/год), в котором присутствует около 40% талловой канифоли.

Черный щелок является побочным продуктом и содержит комплекс ценных продуктов (лигнин, талловое масло (содержит смоляные кислоты), полисахариды, глюкоманнан, ксилан и другие соединения).

Современные способы переработки таллового масла позволяют получать талловую канифоль [1], в которой основными компонентами являются различные виды смоляных кислот. Последние используют для получения на их основе гидрофобизирующих веществ, являющихся обязательным компонентом бумажных масс и используемых в технологии клееных видов бумаги и картона. Особое значение имеют смоляные кислоты, получаемые из побочного продукта сульфатцеллюлозного производства (черного щелока) и широко используемые для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в немодифицированном или модифицированном виде. Полученные бумажные массы используют для изготовления широкого ассортимента бумаги и картона, отличающихся гидрофобностью, физико-химическими свойствами и областью применения. Научный и практический интерес представляют данные о составах целлюлозных масс и черных щелоков в зависимости от породы древесины (хвойной, лиственной или их смеси) и используемых способов ее химической переработки. Вид полученной целлюлозы (сульфитной, сульфатной и др.) зависит от составов варочных растворов и технологии их применения по установленным графикам варки.

Цель исследования – оценить возможность получения отечественной талловой канифоли путем комплексной переработки побочного продукта (черного щелока), образующегося в условиях ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат», на основе изучения влияния способов варки и породы древесины на компонентные составы целлюлозных масс и черных щелоков.

Исследования проводили в рамках ГБ 21-118 (НИР 2/2) «Физи-

ко-химические закономерности получения новых нейтральных и высоко-смоляных видов модифицированной канифоли с улучшенными гидрофобизирующими свойствами и разработка практических рекомендаций их применения на целлюлозно-бумажных предприятиях по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям» по заданию 4.1 «Создание и анализ новых продуктов на основе производных смоляных кислот с упрочняющими, гидрофобизирующими и влагопрочными свойствами для целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности» (ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Лесохимия-2», 2021–2025 гг.) Сравнение способов получения целлюлозы при химической переработке хвойных (х) и лиственных (л) пород древесины приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение способов получения целлюлозы при химической переработке хвойных (х) и лиственных (л) пород древесины

Способ получения целлюлозы	Условия варки					Выход целлюлозы, %
	рН процесса	Активный катион	Активный анион	Температура, °С	Время, ч	
Натронная варка (х и л)	11–14	Na ⁺	OH ⁻	155–175	2–5	50–70
Сульфатная варка (х и л)	11–14	Na ⁺	OH ⁻ , SH ⁻	155–175	1–3	45–55
Сульфитная варка (х)	1–3	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻	125–145	3–7	45–55
Бисульфитная варка (х)	3–5	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻	150–170	1–3	50–65
Сульфитно-моносльфитная варка (х): стадия 1	1–3	Na ⁺ , Na ⁺	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	135–145, 125–140	2–6, 2–4	50–60
стадия 2	6–8					
Сульфитно-моносльфитно-натронная варка (х): стадия 1	1–3	Na ⁺	HSO ₃ ⁻	120–140	2–3	30–45
стадия 2	6–8	Na ⁺	SO ₃ ²⁻	135–145	3–5	
стадия 3	11–14	Na ⁺	OH ⁻	160–180	2–3	
Моносльфитная варка (х)	6–8	Na ⁺ , NH ₄ ⁺	SO ₃ ²⁻	140–150	1–3	75–90
Натронно-моносльфитная варка (х): стадия 1	11–14	Na ⁺	OH ⁻	150–160	3–5	45–60
стадия 2	6–8	Na ⁺	SO ₃ ²⁻	135–145	2–4	

Из таблицы 1 видно, что получение целлюлозы зависит от рН протекающего процесса делигнификации, присутствия в варочном растворе активных катионов и анионов и графика варки (температуры и продолжительности химической переработки древесины). При этом во всех случаях образуется черный щелок, цвет которому придает присутствующий лигнин.

Сравнение сульфитной и сульфатной варок хвойных и лиственных пород древесины по выходу целлюлозных масс и их компонентным составам представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Выход и компонентный состав целлюлозных масс в зависимости от способа варки и породы древесины

Наименование компонента	Сульфитная варка		Сульфатная варка	
	порода древесины			
	хвойная	лиственная	хвойная	лиственная
Общий выход, %				
в том числе, %:	52,0–55,0	49,0–53,0	48,0–50,0	54,0–58,0
– целлюлоза	41,0–41,5	40,0–43,0	35,5–36,0	34,0–36,0
– глюкоманнан	5,0–5,5	1,0–1,6	4,0–4,6	1,0–1,7
– ксилан	4,0–4,2	5,0–5,4	5,0–5,4	16,0–16,3
– лигнин	1,5–2,0	2,0–2,7	3,0–3,2	2,5–3,2
– экстрактивные вещества	0,5–0,8	1,0–1,3	0,5–0,8	0,5–0,8

Из таблицы 2 видно, что компонентный состав целлюлозных масс, полученных путем химической переработки хвойных и лиственных пород древесины по сульфитному и сульфатному способам, является идентичным. Отличие состоит в количественном содержании присутствующих компонентов.

Группу щелочных способов получения целлюлозы образуют натронный, сульфатный и щелочно-сульфитный способы, а также известково-молочный, применяемый только для обработки соломы, и ряд специфически употребляемых способов, в которых используются некоторые органические основания (тетраэтиламмоний, моноэтаноламин и др.) или спирты (этиловые, бутиловые, глицерин) в присутствии щелочи. Натронный способ позволяет перерабатывать на целлюлозу и полуцеллюлозу любые древесные породы и однолетние растения. При натронном способе используется в качестве реагента раствор едкого натра NaOH. Натронный способ в настоящее время применяется для переработки преимущественно лиственных пород древесины. При сульфатном способе варки активным реагентом является смесь едкого натра NaOH и сульфида натрия Na₂S. В настоящее время этот способ самый распространенный из всех промышленных способов получения целлюлозы. Сульфатным способом, как и натронным, можно перерабатывать любые древесные породы и растения.

По всем показателям механической прочности сульфатная целлюлоза превосходит сульфитную той же степени провара, полученную из той же древесины. Жесткая сульфатная целлюлоза, полученная из хвойных пород древесины, за свою чрезвычайно высокую механическую прочность (разрывная длина 11 000–14 000 м, сопротивление продавливанию 680–780 кПа) получила название крафт-целлюлозы.

По сравнению с сульфитной сульфатная целлюлоза содержит

больше пентозанов, значительно меньше смол и жиров, несколько больше альфа-целлюлозы и имеет несколько меньшую среднюю степень полимеризации и вязкость растворов. Сульфатная целлюлоза труднее отбеливается и труднее размалывается, но легче проклеивается, чем сульфитная, и характеризуется более высокой термостойкостью и долговечностью. Однако выход сульфатной целлюлозы из древесины при варке до одинаковой степени провара оказывается на 3–4% ниже, чем сульфитной, и это обстоятельство является существенным недостатком способа. С целью повышения выхода целлюлозы используют различные модификации сульфатного способа, в том числе полисульфидный, получивший широкое промышленное применение.

Известно [1], что в зависимости от степени делигнификации на 1 т целлюлозы образуется 7–12 м³ черного щелока. При этом массовая доля сухих веществ перед его выпариванием составляет 10–15 %. Черный щелок имеет следующие свойства: плотность – 1,05–1,10 г/м³, температуру кипения – 101 °С и вязкость – 1,52–10⁻³ Па·с.

Анализ многочисленных литературных источников свидетельствует о том, что компонентный состав черных щелоков, образующихся при различных способах варки целлюлозы, является идентичным. Отличие состоит в количественном содержании присутствующих компонентов. Черный щелок, как видно из таблицы 3, содержит органические и неорганические соединения, на долю которых приходится 78,0 и 22,0 % соответственно.

Основными органическими компонентами являются лигнин, смоляные кислоты, жиры, продукты разрушения поли- и моносахаридов, фенолы, органические кислоты (гликолевая, молочная, муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая β-глюкозосахаридовая, α-гидроксимасляная, и пр.) и сераорганические соединения. Смоляные кислоты получают по известной технологии [1]. Сначала от черного щелока отделяют сырое сульфатное мыло путем его отстаивания. Оно всплывает. В сыром сульфатном мыле присутствуют смоляные и жирные кислоты в виде мыла. Затем сырое сульфатное мыло обрабатывают серной кислотой. Образовавшееся талловое масло подвергают перегонке в вакууме, в результате чего получают три вида фракций, в каждой из которых присутствуют следующие соединения: 1) смесь смоляных кислот, представляющих собой талловую канифоль; 2) смесь высших жирных кислот (талловые жирные кислоты); 3) кубовый остаток (талловый пек).

Таблица 3 – Состав черного щелока после отделения сульфатного мыла

Компонент	Содержание, %
Органические соединения	78,0
Лигнин	37,5
Сахарные кислоты	22,6
Алифатические кислоты	14,4
Смоляные кислоты и жиры	0,5
Полисахариды	3,0
Неорганические соединения	22,0
Гидроксид натрия	2,4
Гидросульфид натрия	3,6
Карбонаты натрия и калия	9,2
Сульфат натрия	4,8
Прочие соли натрия	1,0
Прочие соединения	0,2
Итого	100,0

Расчеты, проведенные для действующего производства в условиях ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат», свидетельствуют о том, что из сырого сульфатного мыла, отделенного от черного щелока методом отстаивания, можно ежегодно получать около 20 тыс. т таллового масла. После его ректификации возможно образование качественной талловой канифоли в количестве 4–8 тыс. т. Это имеет важное практическое значение для Республики Беларусь с целью решения такой актуальной проблемы, как импортозамещение.

Таким образом, показана практическая целесообразность получения отечественной талловой канифоли на основе побочного продукта (черного щелока), образующегося в условиях действующего производства ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат» при получении целлюлозы сульфатной из хвойных или из смеси хвойных и лиственных пород древесины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черная Н. В., Жолнерович Н. В. Технология производства щелочной целлюлозы. В 2 ч. Ч. 1 : учеб. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности «Химическая технология переработки древесины» по специальности «Химическая технология переработки древесины». – Минск : БГТУ, 2015. – 268 с.