

УДК 676.032

СУЛЬФАТНАЯ ВАРКА ФАУТНОЙ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ

© *Р.З. Пен**, *Р.А. Марченко*, *И.Л. Шапиро*, *Ю.А. Амбросович*, *Н.В. Каретникова*

*Сибирский государственный университет науки и технологий
им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия),
e-mail: robertpen@yandex.ru*

Образцы сухостойной древесины (сосна, ель, пихта, кедр), пораженной в 2017 году сибирским шелкопрядом и хвойным усачом, отобраны в апреле 2022 года на территории Енисейского района Красноярского края с целью делигнификации сульфатным способом, оптимизации варочного процесса, оценки свойств небеленой целлюлозы, определения возможности ее использования в качестве волокнистого полуфабриката целлюлозно-бумажного производства. Сульфатные варки выполнены в лабораторном автоклаве при следующих постоянных условиях: гидромодуль 4.8; степень сульфидности варочного раствора 20.8%; температура 170 °С. В ходе эксперимента варьировали расход активной щелочи (15.5–18.5% от массы древесины, ед. Na₂O) и продолжительность изотермической варки (4.5–6.5 ч). Зависимости выхода и свойств целлюлозы от этих факторов аппроксимировали уравнениями регрессии второго порядка. Полученная таким путем математическая модель варочного процесса использована для графического представления результатов в виде трехмерных поверхностей отклика и для вычисления оптимальных значений переменных факторов варки: расход активной щелочи 16.2%, продолжительность варки 6.1 ч. Все образцы древесины сварены отдельно по оптимальному режиму. Результаты варок: выход целлюлозы 37.9–41.3%; доля непровара менее 1%; степень делигнификации целлюлозы 23–29 единиц Каппа (массовая доля лигнина 3.38–4.21%); разрывная длина 8130–9250 м; сопротивление продавливанию 400–490 кПа, раздиранию 630–870 мН, излому 380–460 перегибов. Свойства всех образцов целлюлозы отвечают марке НС-3. Отмечено значительное снижение выхода целлюлозы (на 10–12%) в сравнении с целлюлозой аналогичной степени делигнификации из здоровой древесины.

Ключевые слова: целлюлоза, фаутная древесина, сульфатная варка, хвойная древесина.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективного научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» (номер темы FEFE-2020-0016).

Введение

Изучение состава и свойств фаутной (в том числе сухостойной) древесины начато давно с целью

Пен Роберт Зусьевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры машин и аппаратов промышленных технологий, ведущий научный сотрудник лаборатории глубокой переработки растительного сырья, e-mail: robertpen@yandex.ru
Марченко Роман Александрович – кандидат технических наук, заведующий кафедрой машин и аппаратов промышленных технологий, e-mail: marchenkora@sibsau.ru
Шапиро Ида Львовна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории глубокой переработки растительного сырья, e-mail: robertpen@yandex.ru
Амбросович Юлия Алексеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов промышленных технологий, e-mail: robertpen@yandex.ru
Каретникова Наталья Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов промышленных технологий, e-mail: karetnikova.tata@yandex.ru

оценки возможности и путей ее использования в качестве промышленного сырья [1–10]. Но особую остроту в России приобрела проблема переработки такой древесины в начале XXI века. На обширной территории Архангельской области, в междуречье Северной Двины и Пинеги, произошло крупномасштабное усыхание хвойного леса на площади 2.5 млн га с общим количеством пораженной древесины более 150 млн м³ [11]. Кроме очевидного вреда лесной экономике это повлекло за собой и другие проблемы – лесопожарную, экологическую, социальную. Поэтому интенсивное промышленное освоение пораженных лесных массивов стало актуальной задачей региона. Вырубка и переработка сухостойной древесины является действенной мерой лесопатологической охраны здоровых лесных

* Автор, с которым следует вести переписку.

насаждений и возвращения площадей, занятых сухостоем, для возобновления лесов. Одно из направлений решения этой задачи – использование сухостойной древесины в качестве сырья для целлюлозно-бумажного производства.

В ряде опубликованных работ приведены результаты делигнификации фаутной древесины традиционными промышленными способами (сульфатным, бисульфитным) и свойства получаемой технической целлюлозы в сравнении с нормальной древесиной [1, 6, 8, 9, 11–16]. Количественные характеристики сильно различаются, поскольку зависят от породы деревьев, условий их произрастания, причин и продолжительности усыхания и степени повреждения древесины, но тенденции совпадают: в результате усыхания наиболее существенно снижается выход целлюлозы (по разным данным, от 2 до 12%), ее прочностные свойства ухудшаются в относительно меньшей степени.

В 2017 г. в Енисейском районе Красноярского края образовался крупный сухостойный участок хвойного леса. Причина усыхания – поражение сибирским шелкопрядом и хвойным усачем. Потенциальным потребителем этой древесины для производства сульфатной небеленой целлюлозы может стать Селенгинский целлюлозно-картонный комбинат (Бурятия), территориально наиболее близкий к месту экологической катастрофы.

Задачи исследования: найти оптимальный режим сульфатной варки фаутной древесины из названного района усыхания, определить свойства небеленой целлюлозы и области ее возможного использования.

Материалы и методы исследования

Образцы фаутной древесины (ель, сосна, пихта, кедр), поврежденной в 2017 г. сибирским шелкопрядом и хвойным усачом, отобраны для исследования в апреле 2022 г. Визуальных признаков гнили на поперечных срезах стволов не обнаружено. Химический состав (массовые доли целлюлозы, пентозанов, лигнина) практически (в пределах естественной вариабельности) не отличались от состава здоровой древесины соответствующих пород [17]. Щепу нормальных размеров ручной рубки из окоренных образцов подвергали сульфатным варкам в ампулах из нержавеющей стали вместимостью 400 см³, помещенных в предварительно нагретый до требуемой температуры глицериновый термостат (глицериновую ванну с электрообогревом и мешалкой). По окончании варки целлюлозу промывали в лабораторной сече. Твердый остаток на сите с диаметром круглых отверстий 3 мм учитывали как непровар. Целлюлозу размалывали в ЦРА до 60° ШР, отливки 75 г/м² изготовили на листоотливном аппарате Рапид-Кетен, прочностные свойства измерили стандартными методами. Для математической обработки результатов использовали пакеты программ Statgraphics Centurion XVI (планирование экспериментов, регрессионный и дисперсионный анализы) и MathCAD Prime 3.0 (решение задачи математического программирования) [18].

Результаты и их обсуждение

С целью определения приемлемых условий делигнификации представленных для исследования образцов фаутной древесины выполнили серию варок еловой древесины при следующих постоянных условиях: жидкостный модуль 4.83; степень сульфидности варочного раствора 20.8%; температура 170 °С. В ходе эксперимента варьировали два фактора: X_1 – расход активной щелочи (диапазон варьирования 15.5–18.5% от массы абсолютно сухой (а.с.) древесины, единицы Na₂O); X_2 – продолжительность изотермической варки (диапазон варьирования 4.5–6.5 ч).

Результаты этой серии опытов характеризовали тремя выходными параметрами: Y_1 – выход сепарированной целлюлозы (без непровара), % от массы а. с. древесины; Y_2 – выход непровара, % от массы а.с. древесины; Y_3 – массовая доля лигнина в целлюлозе, %.

Двухфакторный план эксперимента (10 режимов варки) и результаты опытов приведены в таблице 1. Зависимость каждого из выходных параметров аппроксимировали полиномами второго порядка:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2.$$

Слагаемые, у которых оценки уровня значимости оказались больше порогового значения 0.05 (доверительная вероятность менее 95%), исключили из уравнения с пересчетом коэффициентов регрессии у оставшихся слагаемых (табл. 2).

Таблица 1. Условия и результаты варок еловой древесины

Переменные факторы варок		Результаты варок		
X_1 , %	X_2 , ч	Y_1 , %	Y_2 , %	Y_3 , %
15.5	4.5	37.8	4.9	6.22
17.0	4.5	38.7	1.3	5.02
18.5	4.5	37.9	2.0	4.00
15.5	5.5	38.3	1.4	5.80
17.0	5.5	37.2	2.9	4.09
17.0	5.5	36.6	2.1	4.27
18.5	5.5	38.2	0.4	3.38
15.5	6.5	38.3	3.5	4.37
17.5	6.5	37.7	1.1	3.34
18.5	6.5	35.5	0.4	3.13

Совокупность уравнений регрессии для трех обсуждаемых выходных параметров можно рассматривать в качестве математической модели обсуждаемого процесса. Они использованы для графического представления результатов и вычисления оптимальных условий делигнификации.

Влияние переменных факторов варки на каждый из выходных параметров представлено на рисунке в виде трехмерных поверхностей отклика. Все зависимости соответствуют априорной информации о динамике изменения продуктов сульфатной варки при производстве среднежесткой целлюлозы. Наиболее существенная особенность результата варки фаутной древесины – снижение выхода целлюлозы до 37–39% против выхода целлюлозы аналогичной жесткости из здоровой древесины ели 48–52% [19], что также согласуется с опубликованными данными [9].

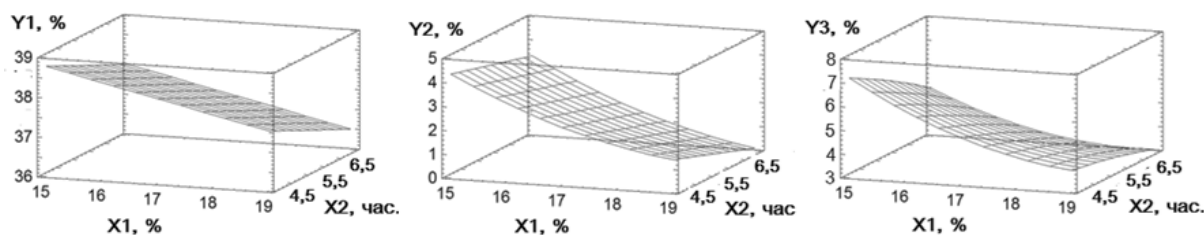
Задача оптимизации сформулирована следующим образом: в пределах изученной области факторного пространства $15.5 \leq X_1 \leq 18.5$ и $4.5 \leq X_2 \leq 6.5$ вычислить значения факторов, при которых достигается максимальный выход технической целлюлозы (целевая функция $Y_1 \rightarrow \max$) при выполнении ограничений $Y_2 \leq 2.5\%$ и $Y_3 \leq 4.5\%$. Решение этой задачи нелинейного математического программирования: $X_1 = 16.2\%$; $X_2 = 6.1$ ч.

В следующей серии опытов выполнили варки фаутной древесины сосны, пихты, ели и кедра по оптимальному режиму. Результаты характеризовали следующими свойствами целлюлозы (табл. 3): Y_1 – выход технической целлюлозы; Y_2 – выход непровара из ели и кедра не превышал 1%, в целлюлозе из сосны и пихты непровар отсутствовал); Y_3 – массовая доля лигнина в целлюлозе, %; Y_4 – разрывная длина, м; Y_5 – сопротивление продавливанию, кПа; Y_6 – сопротивление раздиранию, мН; Y_7 – сопротивление излому, число двойных перегибов (ч.д.п).

В таблице 3 приведены результаты эксперимента (средние значения из двух опытов), в таблице 4 – статистические характеристики.

Таблица 2. Статистически значимые коэффициенты регрессии

Коэффициенты регрессии	Выходные параметры		
	Y_1	Y_2	Y_3
b_0	45.68	46.65	72.80
b_1	-0.31	-4.33	-6.36
b_2	-0.49	0.05	-2.50
b_{12}	–	-0.03	0.16
b_{11}	–	0.11	0.14
b_{22}	–	–	-0.09



Зависимости выхода целлюлозы Y_1 , выхода непровара Y_2 и массовой доли лигнина в целлюлозе Y_3 от переменных условий варки

Таблица 3. Свойства целлюлозы из фаутной древесины (средние значения из двух опытов) и нормы ГОСТ 11208 «Целлюлоза древесная сульфатная небеленая» для марок НС-1 и НС-3

Породы древесины, марки целлюлозы	Результаты анализов					
	Y ₁ , %	Y ₃ , %, (ед. Каппа)	Y ₄ , м	Y ₅ , кПа	Y ₆ , мН	Y ₇ , ч.д.п.
Сосна	39.5	3.53 (24)	8300	490	784	460
Пихта	42.4	3.38 (23)	8800	407	873	459
Ель	37.9	4.21 (29)	9250	470	631	442
Кедр	41.3	3.75 (25)	8130	397	863	381
НС-1	–	– (24–32)	9100	470	830	–
НС-3	–	– (20–26)	7800	–	630	–

Таблица 4. Статистические характеристики результатов эксперимента

Характеристики	Y ₁	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇
Среднее значение	40.51	3.72	8620	442	791	457
Стандартное отклонение	1.39	0.336	470	45.9	105	36.7
Коэффициент вариации, %	4.42	9.05	5.45	10.4	13.2	8.43
Минимум	38.2	3.35	8110	385	619	372
Максимум	42.7	4.25	9255	505	898	475

Анализ результатов, приведенных в таблице 3, указывает на возможность получения целлюлозы марки НС-3 при варке смеси пород фаутной древесины, и целлюлозы, близкой по свойствам к марке НС-1, при раздельной варке некоторых пород. Кроме того, возможна совместная сульфатная варка здоровой и поврежденной древесины. Согласно опубликованным данным [6, 9], добавка до 30% фаутной древесины к здоровому сырью не приводит к снижению качества небеленой целлюлозы.

Заключение

Фаутная древесина пригодна для выработки ограниченного ассортимента сульфатной целлюлозы по обычной технологии, принятой на целлюлозно-бумажных предприятиях. При этом следует ожидать увеличения себестоимости производства из-за меньшего выхода целлюлозы при одинаковых ценах здоровой и фаутной древесины. Администрации регионов должны принимать меры стимулирования заинтересованности предприятий в переработке этого растительного сырья. Например, Министерством природных ресурсов и лесоперерабатывающего комплекса Архангельской области предусмотрено снижение арендной платы за лесопользование участками в высыхающих лесах.

Список литературы

1. Жеребов Л.П., Комаровский В.Н. Использование поврежденной гнилью древесины лиственницы на целлюлозу // Труды ЦНИИЛХИ. 1933. Вып. 11. С. 39–52.
2. Комаров Ф.П. О химическом составе древесины, поврежденной дереворазрушающими гнилями // Бумажная промышленность. 1934. №2. С. 49–60.
3. Добровольский Д.С. Об использовании в бумажной промышленности хвойной древесины, пораженной сибирским шелкопрядом // ИВУЗ. Лесной журнал. 1959. №6. С. 145–150.
4. Морозова О.В., Иванова Р.П., Козлов В.Н. Химический состав древесины усыхающих и сухих стволов кедра корейского и ели аянской // Изв. АН СССР. 1960. №3. С. 45–49.
5. Bjorkman E., Forssblad L., Malm E. The use of decayed wood from some conifers and broadleaf trees for chemical pulping purposes // Studia forestalia suecica. 1964. N20. 40 p.
6. Ушаков Н.И. Использование пораженной гнилью сосновой древесины при выработке сульфатной целлюлозы // Целлюлоза, бумага, картон. 1971. №7. С. 9–11.
7. Conner R.N., Miller O.K., Adkisson C.S. Woodpecker Dependence on Trees Infected by Fungal Heart Rots // The Wilson Bulletin. 1976. Vol. 88(4). Pp. 575–581.
8. Коржицкая З.А., Васильева Н.А. Свойства беленых целлюлоз, полученных из древесины сухостоя сосны // Физико-химические исследования древесины и ее комплексное использование. Петрозаводск, 1978. С. 38–52.
9. Матюшкина А.П., Агеева М.И. Свойства древесины и целлюлозы из сухостоя сосны // Физико-химические исследования древесины и ее комплексное использование. Петрозаводск, 1978. С. 24–38.
10. Farris K.L., Hiss M.J., Zack S. The role of foraging woodpeckers in the decomposition of ponderosa pine snags // The Condor. 2004. Vol. 106. Pp. 50–59.
11. Севастьянова Ю.В., Фетюкова Н.И., Невзорова И.М. О возможности использования древесины усыхающей ели для производства бисульфитной целлюлозы высокого выхода // ИВУЗ. Лесной журнал. 2014. №1. С. 133–138.

12. Коротаяев Г.Е., Севастьянова Ю.В., Фетюкова Н.Н. Исследование структурно-размерных и фундаментальных свойств сульфатной небеленой целлюлозы, полученной из нормальной, усыхающей и сухостойной древесины ели // Лесной журнал. 2013. №1. С. 146–151.
13. Варфоломеев Ю.А. Использование еловой древесины с биологическими повреждениями // ИВУЗ. Лесной журнал. 2005. №4. С. 151–153.
14. Воронин В.В. Усыхающие ельники Архангельской области, проблемы и пути их решения // О лесозащитном районировании Архангельской области. Архангельск, 2007. С. 60–65.
15. Федоров И.А. Усыхает 10% лесов Архангельской области! // ЛесПромИнформ. 2005. №8(30). С. 42–44.
16. Беляев И.Н. Проблема усыхания еловых древостоев в Архангельской области // Актуальные проблемы развития лесного комплекса: материалы Междунар. научно-техн. конф. Вологда, 2008. С. 6–8.
17. Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы. В 3 томах. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Часть 1. СПб., 2002. 425 с.
18. Пен Р.З., Пен В.Р. Статистические методы математического моделирования, анализа и оптимизации технологических процессов. СПб., 2020. 308 с.
19. Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы. В 3 томах. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Часть 2. СПб., 2003. 633 с.

Поступила в редакцию 7 июля 2022 г.

После переработки 4 октября 2022 г.

Принята к публикации 4 октября 2022 г.

Для цитирования: Пен Р.З., Марченко Р.А., Шапиро И.Л., Амбросович Ю.А., Каретникова Н.В. Сульфатная варка фаутной хвойной древесины // Химия растительного сырья. 2023. №1. С. 361–366. DOI: 10.14258/jcrpm.20230111644.

*Pen R.Z.**, *Marchenko R.A.*, *Shapiro I.L.*, *Ambrosovich Yu.A.*, *Karetnikova N.V.* SULPHATE COOKING OF THE DEAD SOFT WOOD

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, pr. Mira, 82, Krasnoyarsk, 660049 (Russia), e-mail: robertpen@yandex.ru

The samples of dead wood (the pine, spruce, fir, cedar), damaged in 2017 by the siberian silkmoth and cedar-tree borer is displayed at April 2022 on the Yenisei region of Krasnoyarsk Territory with for sulphate delignification, optimization of the cooking process, estimation of the unbleached cellulose characteristics, determination of the possibility of its use as fibrous semi-finished product of cellulose-paper production. The sulphate cookings are executed in laboratory autoclave under the following constant conditions: hydromodule 4.8; the degree sulfidity of the cooking solution 20.8%; the temperature 170 °C. In the course of experiment varied the active alkali consumption (15.5–18.5% from wood mass in unit Na₂O) and duration of the isothermal cooking (4.5–6.5 hours). The dependencies of the output and of the cellulose characteristics from these factor is approximated by the regression equations of the second order. Mathematical model of the cookig process obtained such way is used for graphic presentation result in type of the three-dimensional surfaces of the response and for calculation of the best values of the variable cooking factor: consumption active alkali 16.2%; cooking duration 6.1 hour. All samples of the wood was be cooking separately on optimal regime. The cooking results: the cellulose output 37.9–41.3%; the no-cooked part less 1%; degree of the cellulose delignification 23–29 Кappa unit (the mass part of the lignin 3.38–4.21%); the explosive length 8130–9250 m; the forcing through resistance 400–490 кPa; tearing resistance 630–870 mmN; break resistance 380–460 bends. The characteristic of the all cellulose samples answer to the mark NS-3. It is noted significant reduction of the cellulose output (on 10–2%) in comparison with cellulose similar degree delignification from sound wood.

Keywords: cellulose, faut wood, sulphate cooking, softwood.

* Corresponding author.

References

1. Zherebov L.P., Komarovskiy V.N. *Trudy TsNILKhl*, 1933, no. 11, pp. 39–52. (in Russ.).
2. Komarov F.P. *Bumazhnaya promyshlennost'*, 1934, no. 2, pp. 49–60. (in Russ.).
3. Dobrovolskiy D.S. *IVUZ. Lesnoy zhurnal*, 1959, no. 6, pp. 145–150. (in Russ.).
4. Morozova O.V., Ivanova R.P., Kozlov V.N. *Izv. AN SSSR*, 1960, no. 3, pp. 45–49. (in Russ.).
5. Bjorkman E., Forssblad L., Malm E. *Studia forestalia suecica*, 1964, no. 20, 40 p.
6. Ushakov N.I. *Tsellyuloza, bumaga, karton*, 1971, no. 7, pp. 9–11. (in Russ.).
7. Conner R.N., Miller O.K., Adkisson C.S. *The Wilson Bulletin*, 1976, vol. 88(4), pp. 575–581.
8. Korzhitskaya Z.A., Vasil'yeva N.A. *Fiziko-khimicheskiye issledovaniya drevesiny i yeyo kompleksnoye ispol'zovaniye*. [Physico-chemical studies of wood and its complex use]. Petrozavodsk, 1978, pp. 38–52. (in Russ.).
9. Matyushkina A.P., Ageyeva M.I. *Fiziko-khimicheskiye issledovaniya drevesiny i yeyo kompleksnoye ispol'zovaniye*. [Physico-chemical studies of wood and its complex use]. Petrozavodsk, 1978, pp. 24–38. (in Russ.).
10. Farris K.L., Hiss M.J., Zack S. *The Condor*, 2004, vol. 106, pp. 50–59.
11. Sevast'yanova Yu.V., Fetyukova N.I., Nevzorova I.M. *IVUZ. Lesnoy zhurnal*, 2014, no. 1, pp. 133–138. (in Russ.).
12. Korotayev G.Ye., Sevast'yanova Yu.V., Fetyukova N.N. *Lesnoy zhurnal*, 2013, no. 1, pp. 146–151. (in Russ.).
13. Varfolomeyev Yu.A. *IVUZ. Lesnoy zhurnal*, 2005, no. 4, pp. 151–153. (in Russ.).
14. Voronin V.V. *O lesozashchitnom rayonirovanii Arkhangel'skoy oblasti*. [On forest protection zoning of the Arkhangelsk region]. Arkhangelsk, 2007, pp. 60–65. (in Russ.).
15. Fedorov I.A. *LesPromInform*, 2005, no. 8(30), pp. 42–44. (in Russ.).
16. Belyayev I.N. *Aktual'nyye problemy razvitiya lesnogo kompleksa: materialy Mezhdunar. nauchno-tekh. konf.* [Actual problems of development of the forest complex: materials of the International scientific and technical conf.]. Vologda, 2008, pp. 6–8. (in Russ.).
17. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva: spravochnyye materialy. V 3 tomakh. T. 1. Syr'yo i proiz-vodstvo polufabrikatov. Chast' 1*. [Technology of pulp and paper production. Reference materials. In 3 volumes. Vol. 1. Raw materials and production of semi-finished products. Part 1]. St. Petersburg, 2002, 425 p. (in Russ.).
18. Pen R.Z., Pen V.R. *Statisticheskiye metody matematicheskogo modelirovaniya, analiza i optimizatsii tekhnologicheskikh protsessov*. [Statistical methods of mathematical modeling, analysis and optimization of technological processes]. St. Petersburg, 2020, 308 p. (in Russ.).
19. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva: spravochnyye materialy. V 3 tomakh. T. 1. Syr'yo i proiz-vodstvo polufabrikatov. Chast' 2*. [Technology of pulp and paper production. Reference materials. In 3 volumes. Vol. 1. Raw materials and production of semi-finished products. Part 2]. St. Petersburg, 2003, 633 p. (in Russ.).

Received July 7, 2022

Revised October 4, 2022

Accepted October 4, 2022

For citing: Pen R.Z., Marchenko R.A., Shapiro I.L., Ambrosovich Yu.A., Karetnikova N.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 1, pp. 361–366. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpr.20230111644.