

Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. 2024. С. 60–69.
Woodworking: technologies, equipment, management of the XXI century. 2024. P. 60–69.

Научная статья

УДК 676.085.2:630*864-048.25

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ЦЕЛЕВЫХ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА И ЛЕСОВЫРАЩИВАНИИ

Светлана Аркадьевна Дашкевич¹, Светлана Александровна Гордейко²,
Марина Георгиевна Кривоблоцкая³

^{1, 2, 3} Белорусский государственный технологический университет,

Минск, Республика Беларусь

¹ s.dawkevi4@gmail.com

² sveta_gordeiko@mail.ru

³ marina-kriv2014@yandex.ru

Аннотация. Бумага и картон, полученные из целевого продукта (целлюлозы, содержащей смесь волокон (хвойные : лиственные = 70 : 30 %)), и содержащие новое проклеивающее вещество, полученное из побочного продукта (смоляных кислот), обладают улучшенным (на 15–22 %) качеством по сравнению с известными аналогами. Показана целесообразность применения модифицированного лигнина (побочного продукта) в лесовыращивании.

Ключевые слова: целлюлоза, смоляные кислоты, лигнин, модифицирование

Благодарности: работа выполнена в рамках госбюджетной темы ГБ 21-118 (задание 4.1 по ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Лесохимия-2»).

Для цитирования: Дашкевич С. А., Гордейко С. А., Кривоблоцкая М. Г. Новые технологические решения улучшения свойств целевых и побочных продуктов химической переработки древесины для повышения эффективности их применения в технологии бумаги и картона и лесовыращивании // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. 2024. С. 60–69.

Original article

NEW TECHNOLOGICAL SOLUTIONS TO IMPROVE THE PROPERTIES OF TARGET AND BY-PRODUCTS OF CHEMICAL PROCESSING OF WOOD MAKE IT POSSIBLE TO INCREASE THE EFFECTIVENESS OF THEIR APPLICATION IN ENGINEERING PAPER AND CARDBOARD AND REFORESTATION

Svetlana A. Dashkevich¹, Svetlana A. Gordeyko²,
Marina G. Krivoblotskaya³

^{1, 2, 3} Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹ s.dawkevi4@gmail.com

² sveta_gordeiko@mail.ru

³ marina-kriv2014@yandex.ru

Abstract. Paper and cardboard obtained from the target product (cellulose containing a mixture of fibers (coniferous : deciduous = 70 : 30 %)), and containing a new sizing agent obtained from a by-product (resin acids), have improved (by 15–22 %) quality compared to known analogues. The expediency of using modified lignin (by-product) in forest cultivation is shown.

Keywords: cellulose, resin acids, lignin, modification

Acknowledgements: the work was carried out within the framework of the implementation of the state budgetary theme GB 21-118 (task 4.1 on GPNI «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry», subprogram “Forest Chemistry-2”).

For citation: Dashkevich S. A., Gordeyko S. A., Krivoblotskaya M. G. New technological solutions to improve the properties of target and by-products of chemical processing of wood make it possible to increase the effectiveness of their application in engineering paper and cardboard and reforestation // Woodworking: technologies, equipment, management of the XXI century. 2024. P. 60–69.

Существующие технологии химической переработки древесины ориентированы на получение разнообразных видов целлюлозы (целевых продуктов) для последующего их использования в технологии бумаги и картона. Побочными продуктами являются отработанные варочные растворы, представляющие собой черные щелока и отличающиеся содержанием ценных побочных продуктов (лигнина и смоляных кислот) и небольшого количества сопутствующих компонентов.

Действующие целлюлозные заводы представляют собой крупнотоннажные производства. Завод средней мощности производит 350–400 тыс. т целлюлозы в год. Ежегодно в мире производится более 30 млн т целлюлозы, в том числе 23–25 млн т по сульфатному способу и 5–7 млн т

по сульфитному, бисульфитному и другим способам. При этом объемы образовавшихся черных щелоков зависят от способов химической переработки древесины и достигают 4–12 м³ при получении каждой тонны целлюлозы.

Сущность химической переработки древесины заключается в удалении из ее структуры присутствующего лигнина, на долю которого приходится 28–32 %. При этом известные технологии способствуют сохранению структуры целлюлозных волокон, предотвращают (или минимизируют) их деструкцию и обеспечивают выход целлюлозы в пределах 45–65 %. Эффективность протекающего процесса делигнификации зависит от многих технологических факторов, к числу которых относятся породный состав древесного сырья и способы его химической переработки.

Актуальными проблемами при химической переработке древесины являются, во-первых, увеличение доли лиственных пород и, во-вторых, повышение эффективности применения целевых (целлюлозы) и побочных (смоляных кислот и лигнина) продуктов.

Целлюлоза является основным первичным волокнистым полуфабрикатом для получения бумаги и картона. Хвойные породы древесины имеют преимущества по сравнению с лиственными благодаря анатомическому строению и морфологической структуре. Поэтому нерешенной проблемой является отсутствие технологического решения компенсации потери прочности бумаги и картона, изготовленных из целлюлозы, полученной химической переработкой смеси хвойных и лиственных пород древесины.

Смоляные кислоты талловой канифоли и лигнин получают из черных щелоков по разнообразным известным технологиям [1]. Однако их потребительские свойства имеют не только определенные недостатки, но и ограниченную область применения. Их можно устранить, по нашему мнению, путем использования новых технологических решений, основанных на процессах модифицирования [2].

Лигнин используют в различных отраслях промышленности. Однако до настоящего времени не рассматривалась возможность использования его в лесовыращивании в качестве стимулятора роста для сеянцев древесных пород вместо известных композиций, содержащих натрий-карбоксиметилцеллюлозу, карбамидоформальдегидную смолу, Томаз и Гумат-80 [3, 4].

Перспективными способами использования продуктов химической переработки древесины являются, по нашему мнению, следующие три основных направления:

– направление 1: *целлюлоза*, содержащая волокна хвойных и дополнительно лиственных пород древесины, – для использования на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности в качестве первичного

волокнистого полуфабриката и получения клееных видов бумаги и картона с пониженной себестоимостью;

– направление 2: *смоляные кислоты* – для изготовления на лесохимических предприятиях проклеивающих веществ и последующего применения их в технологии клееных видов бумаги и картона;

– направление 3: *лигнин* – для получения стимуляторов роста для сеянцев древесных пород на химических предприятиях и последующего применения их в лесовыращивании.

Отсутствие в научной и технической литературе новых технологических решений по предлагаемым трем направлениям применения целевых и побочных продуктов, образующихся при химической переработке древесины, обуславливает актуальность настоящего исследования с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – разработать новые технологические решения повышения эффективности использования целевых и побочных продуктов химической переработки древесины при получении клееных видов бумаги и картона и в лесовыращивании.

Предметы исследования – процессы структурообразования целлюлозных масс и модифицирования смоляных кислот и лигнина.

Объекты исследования – образцы проклеенных бумажных масс, отличающихся композиционным составом по волокну и содержанием химических веществ (модифицированных смоляных кислот, электролита и катионного полиэлектролита) и полученные с их использованием образцы бумаги и картона, а также образцы новых видов модифицированных смоляных кислот и лигносодержащих продуктов.

Объекты исследования – образцы целлюлозы (содержали смесь волокон хвойных и лиственных пород древесины) и полученные на их основе клееные виды бумаги и картона, а также образцы модифицированных смоляных кислот и лигнина.

Целлюлоза. Современные технологии получения целлюлозы основаны на использовании сульфатного способа варки. Такой способ внедрен на новом целлюлозном заводе, построенном в Республике Беларусь на территории ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат». На этом заводе производят целлюлозу беленую с использованием 100 % хвойной древесины и смеси хвойных (70 %) и лиственных (30 %) пород.

Однако отсутствие данных о способах повышения эффективности применения целлюлозы, содержащей хвойные и лиственные волокна, в технологии клееных видов бумаги и картона диктует необходимость проведения исследования в этом направлении.

Сущность новых технологических решений заключается не только в изменении композиционного состава бумажных масс и последовательности введения в целлюлозную суспензию химических веществ,

но и в расширении функционального назначения катионных полиэлектролитов. Разработанные решения включают следующие изменения:

- 1) использование высокосмоляного МКП вместо нейтрального;
- 2) смещение рН проклеенных бумажных масс из кислой области (рН 4,8–5,2) в нейтральную (рН 6,5–7,2) и слабощелочную (рН 7,3–7,5) за счет снижения содержания электролита в 1,5–3,0 раза;
- 3) осуществление процесса проклейки целлюлозных суспензий в эффективном режиме гетероадагуляции вместо традиционного режима гомокоагуляции;
- 4) снижение молекулярной массы сильноосновного катионного полиэлектролита (СКП) от 10^6 до $4 \cdot 10^4$ у. е.; это обеспечивает не только протекание процесса флокуляции, но и дополнительное упрочнение структуры бумаги и картона;
- 5) соблюдение правильной последовательности введения в целлюлозную суспензию химических веществ (канифольной эмульсии (КЭ), электролита (Э) и СКП).

В лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины БГТУ изготовлены и испытаны образцы бумаги (80 г/м^2) и элементарные слои картона (80 г/м^2) с использованием целлюлозы, полученной в условиях ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат».

Процесс проклейки целлюлозных суспензий осуществляли с использованием трех видов МКП (разработанный высокосмоляной и два нейтральных аналога ТМ и ЖМ) и полученных на их основе 1 %-х КЭ. Для этого пастообразные МКП разбавляли водой по общепринятой технологии. В полученных КЭ присутствовали модифицированные смоляные кислоты, отличающиеся структурой частиц дисперсной фазы. Для модифицирования смоляных кислот использованы три вида соединений: 1) моноэтилцеллозольмалеинат; 2) малеиновый ангидрид; 3) моноэфир малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции C_{10} – C_{18} . Первые два соединения являлись традиционными и использовались для получения нейтральных МКП марок ТМ и ЖМ соответственно, а третье соединение, впервые разработанное нами, представляло собой высокосмоляной МКП. Содержание нейтральных (традиционных) и высокосмоляного (разработанного) МКП и полученных на их основе КЭ в целлюлозных суспензиях было одинаковым и составляло 2 %.

Для образования проклеивающих комплексов в бумажную массу, содержащую КЭ, вводили 10 %-й раствор Э (сульфата алюминия). Полученная бумажная масса представляла собой дисперсную систему, в которой дисперсионной средой являлась вода, а дисперсной фазой – волокна (хвойные и лиственные) и проклеивающие комплексы. Формированию последних способствовали коллоидно-химические взаимодействия, протекающие между частицами дисперсной фазы КЭ с положительно заряженными формами гидроксосоединений алюминия $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$

и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, введенными в дисперсную систему с раствором Э. Нейтральные МКП (традиционные) использовали для проклейки целлюлозных суспензий в кислой среде (рН 4,8–5,2), когда соотношение КЭ : Э составляло 1 : 3, а новый высокосмоляной МКП (разработанный) – в более эффективной нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах при соотношении КЭ : Э = 1 : 1.

Установлено, что процессы упрочнения и флокуляции рекомендуется осуществлять в присутствии СКП. Для исследования выбран ВПК-402 (ТУ 2227-184-00203312-98), представляющий собой полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) и имеющий молекулярную массу $4 \cdot 10^4$ у. е. Предлагается его применять вместо традиционно используемого СКП марки Праестол (ТУ 2216-001-40910172-9), представляющего собой сополимер акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида (СА МХ ДМАПА) и имеющего молекулярную массу 10^6 у. е.

В отобранные пробы 1 %-х целлюлозных суспензий (40°ШР , 250 см^3) последовательно вводили исследуемые химические вещества по трем последовательностям: способ 1: КЭ – Э – СКП; способ 2: КЭ – СКП – Э; способ 3: СКП – КЭ – Э.

Образцы бумаги и элементарные слои картона изготавливали по стандартной методике на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst & Naage, Германия), моделирующем работу бумаго- и картоноделательной машины. Качество полученных образцов, степень удержания волокон СУ_В и проклеивающих комплексов СУ_{ПК} в полученных образцах бумаги определяли по стандартным методикам.

Установлено, что способы введения химических веществ в целлюлозные суспензии влияют на гидрофобность (рис. 1), прочность (рис. 2) образцов бумаги и элементарных слоев картона, а также на степень удержания присутствующих компонентов в их структуре (рис. 3).

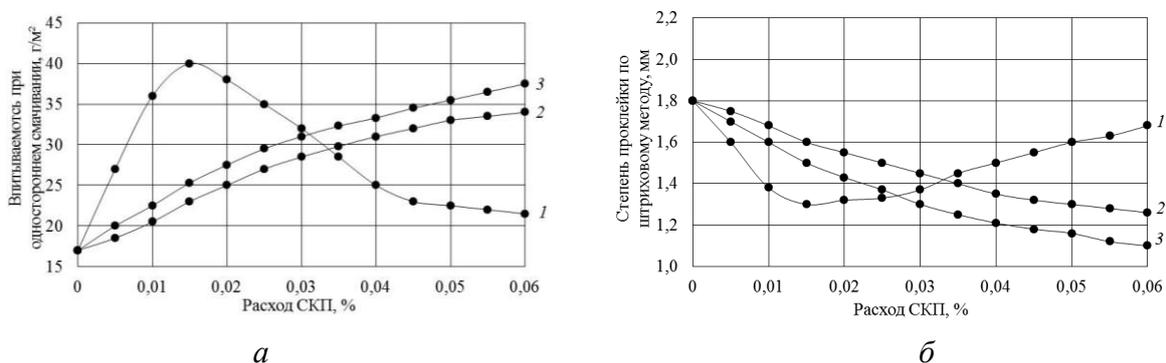


Рис. 1. Влияние способов применения химических веществ на гидрофобность образцов бумаги и элементарных слоев картона:

- а* – впитываемость при одностороннем смачивании, $\text{г}/\text{м}^2$;
- б* – степень проклейки по штриховому методу, мм;
- 1 – способ 1 (КЭ – Э – СКП); 2 – способ 2 (КЭ – СКП – Э);
- 3 – способ 3 (СКП – КЭ – Э)

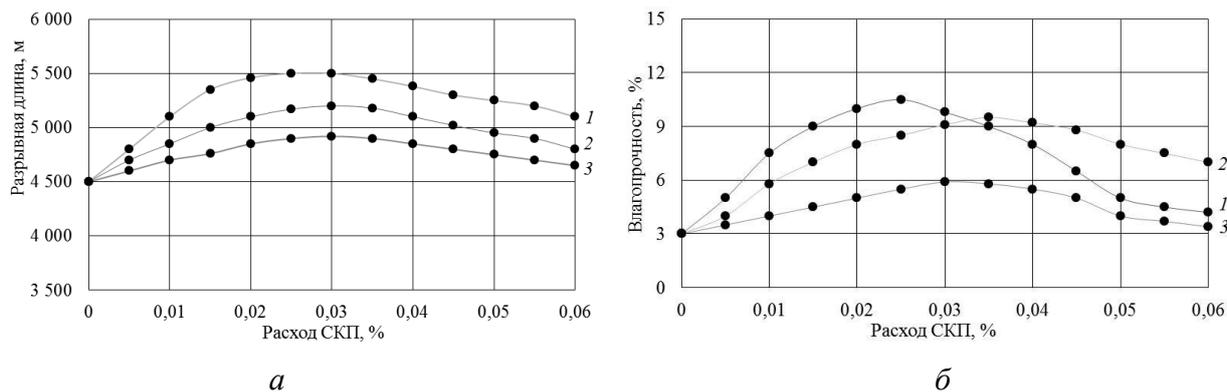


Рис. 2. Влияние способов применения химических веществ на прочность образцов бумаги и элементарных слоев картона:
a – разрывная длина, м; *б* – влагопрочность, %;
 1 – способ 1 (КЭ – Э – СКП); 2 – способ 2 (КЭ – СКП – Э);
 3 – способ 3 (СКП – КЭ – Э)

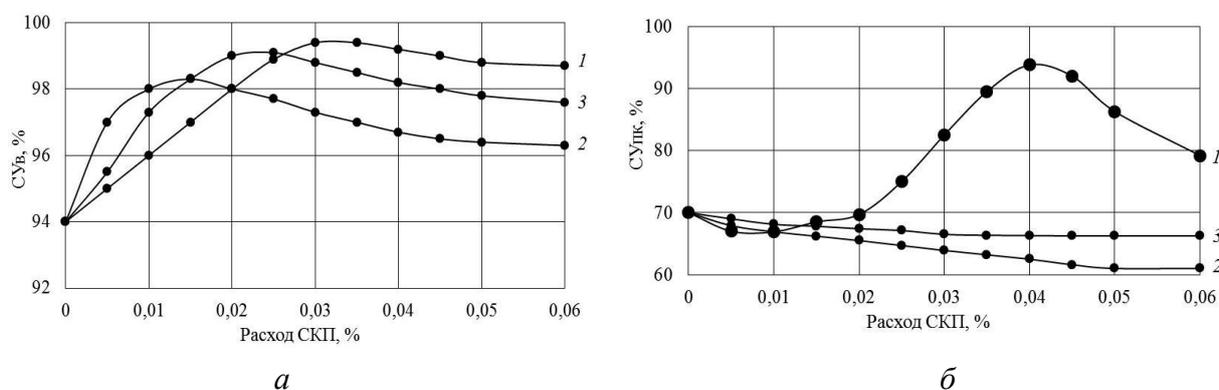


Рис. 3. Влияние способов применения химических веществ на степень удержания компонентов бумажных масс:
a – степень удержания волокон СУ_в, %; *б* – степень удержания проклеивающих комплексов СУ_{пк}, %;
 1 – способ 1 (КЭ – Э – СКП); 2 – способ 2 (КЭ – СКП – Э);
 3 – способ 3 (СКП – КЭ – Э)

Получено, что исходные (непроклеенные) образцы бумаги и элементарных слоев картона обладают достаточно высокой прочностью (разрывная длина и влагопрочность составляют 5000 м и 3 % соответственно). У них отсутствует гидрофобность (впитываемость при одностороннем смачивании достигает 110 г/м²; степень проклейки по штриховому методу не превышает 0,2 мм). Поэтому такую целлюлозу можно использовать для изготовления различных видов бумаги санитарно-гигиенического назначения.

Одним из перспективных способов повышения прочности бумаги и картона при одновременном обеспечении требуемой гидрофобности является способ, основанный на дополнительном применении СКП (см. рис. 1–3). Эффективность этого технологического решения зависит

от последовательности введения в целлюлозные суспензии химических веществ. Особое значение имеет содержания СКП в бумажных массах.

Установлено, что гидрофобность остается высокой (см. рис. 1) и прочность повышается (см. рис. 2) при использовании способа 1 (КЭ – Э – СКП) (кривые 1), когда в дисперсной системе присутствует СКП в количестве 0,05–0,06 %. При этом разрывная длина возрастает на 15–22 % (от 4500 до 5200–5500 м (рис. 2, а)) и влагопрочность повышается в 3,3 раза (от 3 до 10 % (рис. 2, б)). Разработанные проклеенные целлюлозные суспензии обладают высоким удержанием компонентов (см. рис. 3), о чем свидетельствует повышение $S_{УВ}$ от 94 до 98–99 % и увеличение $S_{УПК}$ от 70 до 86–93 %. Достижению этих положительных эффектов способствует СКП и его участие в процессах структурообразования, связеобразования и флокуляции. Такие бумажные массы целесообразно использовать при изготовлении широкого ассортимента упаковочных видов бумаги и картона, обладающих высокой гидрофобностью и улучшенной прочностью.

Способы 2 (КЭ – СКП – Э) (кривые 2 см. на рис. 1–3) и 3 (СКП – КЭ – Э) (кривые 3 на см. рис. 1–3) являются эффективными в тех случаях, когда в проклеенных бумажных массах содержание СКП составляет 0,03–0,04 %. Невысокая гидрофобность (см. рис. 1) и улучшенная прочность (см. рис. 2) образцов бумаги и элементарных слоев картона свидетельствуют о необходимости выбора предпочтительного состава дисперсных систем в зависимости от свойств конкретного вида продукции и области ее применения.

Следовательно, разработанное технологическое решение по улучшению бумагообразующих и структурообразующих свойств целлюлозы основано на изменении композиционного состава бумажных масс и смещении процесса их проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Дополнительное использование СКП в количестве 0,05–0,06 % обеспечивает повышение прочности клееных видов бумаги и картона на 15–22 %.

Смоляные кислоты. Сущность нового технологического решения улучшения физико-химических свойств смоляных кислот талловой канифоли и повышения их гидрофобизирующего действия на бумагу и картон заключается в изменении их структуры за счет использования эффективного модифицирующего вещества.

Существующие способы модифицирования смоляных кислот (рис. 4) основаны на использовании моноэтилцеллозольвмалеината (а) и малеинового ангидрида (б). Полная нейтрализация карбоксильных групп –COOH с использованием 20–22 %-го раствора едкого натра и перевод их в натриевую форму –COONa обеспечивает получение нейтральных видов МКП (известные аналоги), предназначенных для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в кислой среде (рН 4,8–5,2). Полученные нейтральные МКП имеют торговые марки ТМ (а) и ЖМ (б).

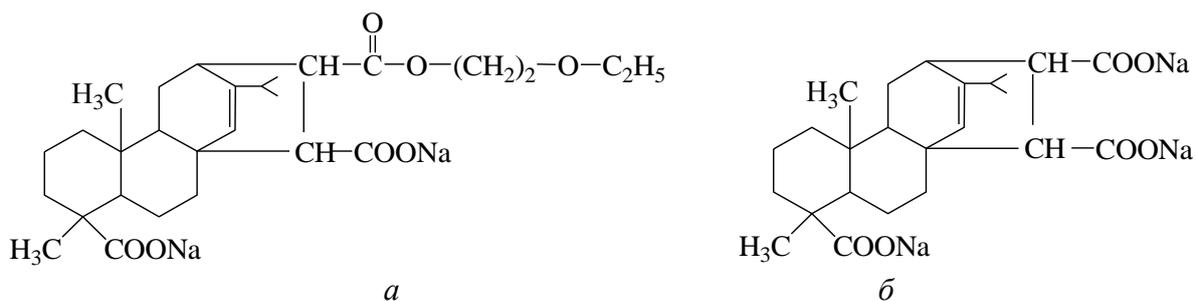


Рис. 4. Структуры частиц дисперсной фазы, присутствующих в известных нейтральных аналогах ТМ (*a*) и ЖМ (*б*)

Разработанное технологическое решение по улучшению физико-химических свойств МКП и повышению их гидрофобизирующего действия на бумагу и картон основано на введении в структуру смоляных кислот нового вида модифицирующего вещества – моноэфира малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции $C_{10}-C_{18}$, имеющих рациональную формулу $R^I OH$. Структуры частиц дисперсной фазы, присутствующих в новых МКП (рис. 5), отличаются от известных аналогов (см. рис. 4).

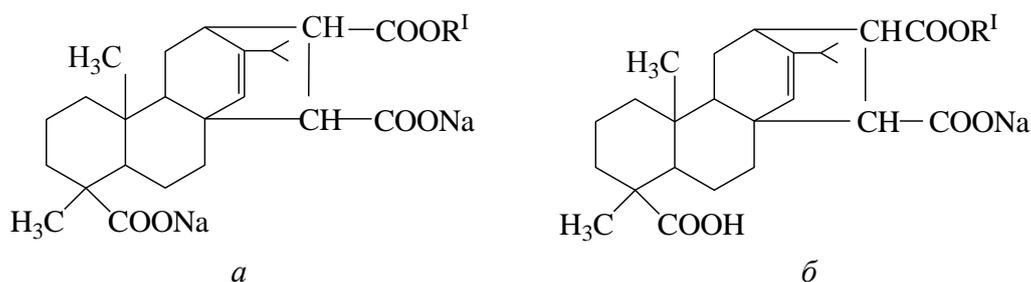


Рис. 5. Структуры новых видов модифицированных смоляных кислот, присутствующих в нейтральных (*a*) и высокосмоляных (*б*) МКП

При полной нейтрализации карбоксильных групп новые виды МКП являются нейтральными (рис. 5, *a*) и предназначены для проклейки в кислой среде, а при частичной нейтрализации – высокосмоляными (рис. 5, *б*), эффективность применения которых повышается благодаря смещению процесса проклейки, во-первых, из кислой области в нейтральную или слабощелочную и, во-вторых, из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Следовательно, новые виды модифицированных смоляных кислот талловой канифоли по своим гидрофобизирующим свойствам превосходят известные аналоги на 20–40 %. Их использование в бумажных массах обеспечивает максимальное сохранение первоначальной прочности бумаги и картона, что позволяет сократить расход дорогостоящих упрочняющих веществ от 0,05–2,00 % до 0,05–0,06 % и одновременно повысить прочность бумаги и картона на 15–22 %.

Лигнин. Синтезированные нами лигносодержащие продукты соответствуют комплексу требований, предъявляемых к стимуляторам роста для семян древесных пород. Установлено [3], что по сравнению с известными аналогами они ускоряют рост лесопосадочного материала от 79,5 до 83,0 %, что свидетельствует об их способности выполнять роль стимуляторов роста для семян древесных пород.

Список источников

1. Черная Н. В., Жолнерович Н. В. Технология производства щелочной целлюлозы : учебное пособие. В 2 ч. / отв. ред. Ю. А. Юрчик. Минск : БГТУ, 2015. Ч. 1 – 268 с., ч. 2 – 205 с.
2. Флейшер В. Л., Черная Н. В. Модифицированная канифоль : получение, свойства и применение : монография. Минск : БГТУ, 2019. 305 с.
3. Дашкевич С. А. Перспективные способы получения лигносодержащих продуктов со свойствами стимуляторов роста для семян древесных пород // Молодежная наука : труды XXV Междунар. науч.-практ. конф. ; отв. ред. В. С. Ратушняк. Красноярск : КриЖТ ИрГУПС, 2021. С. 214–217.
4. Вураско А. В., Агеев М. А., Агеев А. Я. Технологии получения, обработки и переработки бумаги и картона : учебное пособие. 2-е изд., доп. и перераб. Екатеринбург, 2021. 276 с.

References

1. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V. Alkaline cellulose production technology : textbook. In 2 parts / resp. ed. by Yu. A. Yurchik. Minsk : BSTU, 2015. Part 1 – 268 p., part 2 – 205 p.
2. Fleisher V. L., Chernaya N. V. Modified rosin: preparation, properties and application : monograph. Minsk : BSTU, 2019. 305 p.
3. Dashkevich S. A. Promising possibilities for obtaining lignin-containing products with their growth stimulants for seedlings of ancient origin / // Youth science : proceedings of the XXV International scientific-practical conference ; resp. ed. V. S. Ratushnyak. Krasnoyarsk : Krizht IrGUPS, 2021. P. 214–217.
4. Vurasco A. V., Ageev M. A., Ageev A. Ya. Technologies for obtaining, processing and processing paper and cardboard : textbook. 2nd ed., expanded and revised. Yekaterinburg, 2021. 276 p.