

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GH. ASACHI” din IAȘI
FACULTATEA INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA CELULOZELOR DE MARE RANDAMENT

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Doctorand
Ing. Gheorghe Duțuc

Conducător științific:
Prof. Dr. Ing. Dan Gavrilescu

2011

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de _____ la ora _____

În _____

va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA
CELULOZELOR DE MARE RANDAMENT”**

elaborată de inginer **Gheorghe DUȚUC** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

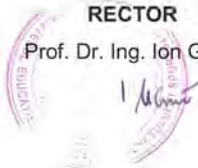
- | | |
|--|------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Dan CAȘCAVAL
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | - președinte |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Dan GAVRILESCU
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | -conducător științific |
| 3. Prof. univ. dr. ing. Teodor MĂLUȚAN
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | - membru |
| 4. Prof. univ. dr. Ing. Constantin STANCIU
Universitatea "Dunărea de Jos"din Galați | - membru |
| 5. Conf. univ. dr. Dumitru BULGARIU
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza"din Iași | - membru |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR

Prof. Dr. Ing. Ion Giuma



Secretar universitate

Ing. Cristina Nagiț

Mulțumiri

Conducătorului Științific, Profesor Doctor Inginer Dan Gavrilescu, pentru sprijinul și înțelegerea acordate pe parcursul studiilor.

Domnului Profesor Doctor Inginer Alexandru Botar pentru ajutorul deosebit acordat în ceea ce privește cercetările cu polioxometalați.

Personalului didactic din cadrul Colectivului Ingineriei Hârtiei al Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului pentru suportul acordat.

Familiei și prietenilor care m-au încurajat și susținut.

Tuturor colaboratorilor pentru timpul acordat.

CUPRINS

CAP. I Stadiul actual al fabricării celulozei prin procedeul sulfat	5
I.1 Introducere	5
I.1.1 Paste fibroase, clasificare și proprietăți	5
I.1.2 Procede de fabricare a celulozei	6
I.2 Considerații teoretice privind impregnarea	6
I.2.1 Introducere	6
I.2.2 Factorii care influențează gradul și viteza de impregnare	7
I.3 Considerații teoretice privind fierberea	8
I.3.1 Privire generală asupra reacțiilor în timpul fierberii sulfat	8
I.3.2 Chimismul dezincrustării	9
I.4 Mecanismul și cinetica dezincrustării	9
I.5 Factori care influențează procesul de fierbere	10
I.5.1 Adaosul și concentrația alcaliilor active.	10
I.5.2 Compoziția leșiei de fierbere	11
I.5.3 Temperatura de fierbere	12
I.5.4 Durata de fierbere	12
I.5.5 Calitatea tocăturii	12
I.5.6 Specia lemnului	13
I.6 Aditivi folosiți în procesul de impregnare și fierbere	13
I.7 Concluzii – selecții	14
I.8 Bibliografie selectivă	15
CAP. II Obiective, materiale, metode și tehnici analitice folosite	16
II.1 Obiectivele studiilor	16
II.2 Caracteristici ale materialelor și reactivilor chimici	16
II.3 Metode folosite pentru caracterizarea celulozelor	16
II.4 Bibliografie selectivă	17
Cap. III Cercetări privind impregnarea tocăturii	17
III.1 Impregnarea la presiune atmosferică fără aditivi	17
III.1.1 Influența temperaturii	17
III.1.2 Influența duratei	19
III.1.3 Analiza comparativă a influenței duratei și temperaturii	20
III.2 Impregnarea la presiune atmosferică în prezența unor aditivi	20
III.2.1 Impregnarea în prezența polioxometalaților	20
III.2.2 Impregnarea în prezența unor agenți tensioactivi	21
III.2.3 Comparații între aditivi	21
III.3 Impregnarea sub presiune	22
III.3.1 Impregnare în absența aditivilor	23
III.3.2 Impregnarea în prezența polioxometalaților	25
III.3.3 Impregnarea în prezența agenului tensioactiv DTPMP	26
III.3.4 Comparații între adaos POM și adaos agent tensioactiv	26
III.4 Concluzii - selecții	27
III.5 Bibliografie	28
CAP. IV Cercetări privind fierberea tocăturii	29
IV.1 Cercetări privind fierberea fără aditivi, în fază de laborator	29
IV.1.1 Influența temperaturii de fierbere asupra caracteristicilor celulozei	29
IV.1.2 Influența duratei de fierbere asupra caracteristicilor celulozei	30
IV.1.3 Influența adaosului de alcalii active asupra caracteristicilor celulozei	31
IV.2 Cercetări privind fierberea cu aditivi în fază de laborator	32
IV.2.1 Fierberi cu adaos de antrachinonă (AQ)	32
IV.2.2 Fierberi cu adaos de agenți tensioactivi	33
IV.2.3 Comparații între fierberi cu antrachinonă și fosfonat de sodiu	33
IV.2.4 Fierberi cu adaos mixt AQ - surfactant	34
IV.3 Simulări fierberi folosind programe dedicate (API Max)	35
IV.4 Elemente de cinetica fierberii	36
IV.5 Elemente de topochimie a procesului de fierbere	37
IV.6 Obținerea celulozelor de mare randament - fază industrială	46
IV.7 Concluzii	49
IV.8 Bibliografie	50
Concluzii generale	51
Lucrări publicate în reviste de specialitate	54
Lucrări comunicate:	55
Brevete de invenție	55

CAP. I Stadiul actual al fabricării celulozei prin procedeul sulfat

I.1 Introducere

Transportul reactivilor în miezul tocăturii din lemn are o mare importanță în procesele de prelucrare chimică a lemnului dintre care impregnarea efectivă este esențială. Impregnarea completă crește uniformitatea fierberii și reduce timpul de fierbere [1,2,3]. Pe de altă parte, deficiențele din faza de impregnare cauzează cantități mari de refuz în celuloză. Celuloza neuniformă conduce la complicații ale operațiilor din aval cum ar fi albirea și fabricarea hârtiei.

Chimicalele reactive sunt transferate în miezul lemnului prin două mecanisme primare care sunt total diferite și reacționează după legi diferite [4]. Primul mecanism, impregnarea leșiei, se referă la curgerea leșiei în porii umpluți cu aer ai tocăturii din lemn sub un gradient de presiune. Al doilea mecanism se referă la difuzia chimicalelor dizolvate sub influența gradientului de concentrație. Impregnarea și difuzia sunt influențate de câțiva factori, inclusiv de structura capilară a lemnului, de aer, conținutul de umiditate al tocăturii, dimensiunile tocăturii parametrului procesului și proprietățile leșiei [5].

O cale de a realiza o impregnare mai completă este aceea de a îmbunătăți impregnarea inițială a leșiei. Aceasta poate fi realizată fie prin optimizarea condițiilor sau prin aplicarea unor tehnici [6]. Câteva tehnici pot fi folosite pentru a reduce cantitatea de aer din interiorul porilor tocăturii [7,8]. În aplicațiile industriale tehnica cel mai des întâlnită este preaburirea tocăturii la temperaturi ridicate. Preaburirea eficientă ajută la îndepărtarea unei cantități mari de aer conținut în tocatura din lemn [8-11], facilitând impregnarea leșiei.

I.1.1 Paste fibroase, clasificare și proprietăți

Celuloza este cel mai răspândit polimer natural, fiind componentul de bază al plantelor superioare. Obținerea celulozei necesită tratamente chimice care se desfășoară la temperaturi și presiuni ridicate și de aceea procesul este denumit în mod obișnuit *fierbere*. Rezultatul fierberii este obținerea unui material fibros sub formă de suspensie, denumit în mod curent *pastă chimică* sau *celuloză*. Celuloza reprezintă materia primă de bază pentru fabricarea hârtiei, alături de care se mai folosesc și alte paste fibroase: paste mecanice, paste semichimice și pasta de maculatură.

În materia primă vegetală (lemnul și plantele anuale), fibrele celulozice sunt unite prin lignină. Fibrele pot fi separate fie prin solubilizarea ligninei ca urmare a unui tratament chimic fie prin ruperea țesutului în spațiul interfibrilar sub acțiunea unui tratament mecanic. În funcție de natura tratamentului aplicat, clasificarea pastelor fibroase este redată în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1 Clasificarea pastelor fibroase

Natura tratamentului la obținerea pastelor fibroase	Randamentul în pastă, %	Denumirea pastei
Mecanic (defibrare)	94-97	Pastă mecanică
Aburire și defibrare (rafinare)	85-90	Pastă termomecanică
Aburire, tratament chimic și defibrare (rafinare)	60-80	Pastă semichimică
Chimic	40-60	Pastă chimică (celuloză)

Pastele mecanice se folosesc la obținerea hârtiei de ziar și a altor sortimente de hârtie de scris-tipar de calitate medie sau inferioară. Unele sortimente se pot înălbi și se folosesc la obținerea unor tipuri de hârtie igienico-sanitară.

Pasta semichimică se folosește la fabricarea hârtiei strat ondulate din componența cartonului ondulat, deoarece conferă rezistență ridicată la aplatizare.

Celuloza care se utilizează la fabricarea hârtiei este denumită *celuloză papetară*. La celuloza papetară interesează, randamentul, conținutul de lignină, proprietățile de rezistență și cele optice. Se deosebește *celuloza naturală* (neînălbită) și *celuloza înălbită*. Există o gamă largă de celuloze papetare, funcție de materia primă, procedeul de obținere, condițiile de desfășurare a dezincrustării. Celulozele

papetare se clasifică și după lungimea medie a fibrelor în *celuloze cu fibră lungă* (obținute din lemn de rășinoase) și *celuloze cu fibră scurtă* (obținute din foioase și din plante anuale). Celulozele se clasifică funcție de valoarea randamentului și conținutului de lignină, după cum se prezintă în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2 Clasificarea celulozelor

Tip celuloză		Randamentul, %	Conținutul de lignină, %
Celuloze normale	tare	48-50	4-8
	medie	46-48	2,5-3,5
	moale	44-46	1,5-2,0
Celuloză de mare randament		50-60	8-12

1.1.2 Procedee de fabricare a celulozei

Procedeele de fabricare a celulozei se diferențiază funcție de natura reactivului utilizat pentru solubilizarea ligninei. Există procedee care se desfășoară într-o singură treaptă sau în mai multe trepte. În mod obișnuit, se acceptă următoarea clasificare a procedeele de fabricare a celulozei: procedee acide, procedee alcaline, procedee neutre și procedee combinate.

Dintre procedeele de fierbere, cel sulfat domină producția de celuloză, ponderea acestuia pe plan mondial fiind de peste 80%. Urmează ca importanță procedeele acide și apoi procedeul SNS. Proprietățile pastelor fibroase depind de procedeul de obținere, materia primă (lemn sau plante anuale) și condițiile de desfășurare a procesului de fabricare. Există mari diferențe între paste mecanice și celuloze în privința proprietăților, consumului energetic și impactului asupra mediului. În tabelul 1.3 se prezintă date comparative privind caracteristicile pastelor fibroase și procedeele de obținere.

Tabelul 1.3 Caracteristicile generale ale pastelor fibroase.

Indicatori	Pastă fibroasă			
	Mecanică	Termomecanică	Semichimică	Celuloză
Randamentul	97	95	70	45
Indicele de tracțiune, Nm/g	30	40	80	120
Coeficientul de dispersie a luminii	70	60	50	30
Consum energie electrică, kWh/t	1800	2200	1000	700
Consumul chimic de oxigen, Kg/t	10	20	100	200

Datele prezentate în tabelul 1.3 arată că paste mecanice se caracterizează prin randamente ridicate și valori mari ale coeficientului de dispersie a luminii, datorită prezenței ligninei în cantitate mare. În consecință, ele se utilizează la fabricarea hârtiilor la care se cere un preț scăzut și la care nu este necesară durabilitate ridicată.

1.2 Considerații teoretice privind impregnarea

1.2.1 Introducere

Scopul impregnării este de a aduce reacției în contact nemijlocit cu incrustele.

Gradul de impregnare influențează: uniformitatea delignificării, cantitatea de refuz la sortare, proprietățile celulozei.

Impregnarea incompletă a tocăturii cu alcalii are ca rezultat o fierbere neuniformă, cu refuz mare la sortare, cu randament mai mic în pasta, la un indice Kappa dat, o capacitate de înălbire mai redusă și caracteristici de rezistență mai scăzute.

Procesul de impregnare a tocăturii cu alcalii decurge prin două mecanisme distincte:

- Penetrația leșiei în porii lemnului datorită gradientului de presiune
- Difuzia alcaliilor din leșie în interiorul țesutului lemnos saturat cu lichid ca urmare a gradientului de concentrație

Lemnul are o structură poroasă, substanța lemnoasă ocupând numai 20-80% din volum, restul fiind goluri – pori – ocupate parțial cu apă și parțial cu aer.

Atunci când tocătura vine în contact cu leșia de fierbere are loc curgerea acesteia din urmă în porii lemnului datorită gradientului de presiune, conform ecuației (1.1)

$$(1.1) \Delta P = (P_{ext} + P_h + P_c) - P_{gaz}$$

Unde: ΔP - este diferența de presiune, P_{ex} - presiunea exterioară, P_h - presiunea hidrostatică,

P_c - presiunea capilară, P_g - presiunea amestecului de gaze

Pe măsură ce penetrația avansează, se reduce volumul ocupat de faza gazoasă (aer + vapori de apă), crește presiunea gazului și scade viteza de curgere a leșiei. Când cele două presiuni se echilibrează și gradientul de presiune devine zero penetrația încetează. După ce este atins echilibrul presiunii, viitoarele penetrări vor fi posibile fie din cauza unei creșteri a presiunii aplicate sau o scădere a presiunii amestecului de gaze.

1.2.2 Factorii care influențează gradul și viteza de impregnare

Se indentifică 3 tipuri de factori după cum se poate observa și din figura 1.1:

- Factori determinați de caracteristicile tocăturii
- Factori determinați de caracteristicile lichidului de impregnare
- Factori determinați de parametrii procesului

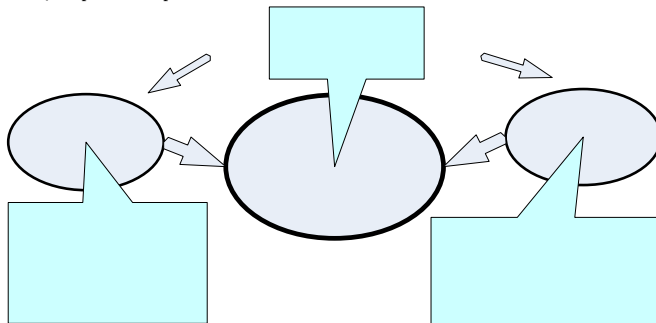


Fig. 1.1 Factorii care influențează impregnarea

Factorii determinați de caracteristicile tocăturii

Structura capilară

Dimensiunile, geometria, distribuția și accesibilitatea porilor determină impregnarea lichidelor. Aceasta este mai intensă la alburn decât în duramen, în lemnul de primăvară decât în lemnul de toamnă, în lemnul normal decât în cel de reacție.

Specia lemnoasă

Lemnul de foioase deși are densitatea mai mare decât rășinoasele, este impregnat mai ușor de către leșie datorită structurii mai deschise a porilor. Fagul se impregnează mai greu ca plopul deoarece are porozitate mai mică.

Dimensiunile tocăturii

Penetrația leșiei este influențată și de grosimea tocăturii deoarece de această dimensiune depinde spațiul parcurs de aerul care difuzează din porii lemnului în timpul impregnării.

Prin creșterea presiunii de impregnare crește viteza difuziei lichidului în porii lemnului, deci și viteza de evacuare a aerului din porii lemnului.

Umiditatea tocăturii

Dacă umiditatea este sub punctul de saturație al fibrei, porii absorb leșie și se produce umflarea țesutului lemnos.

Deoarece penetrația tocăturii are loc prin ambele capete, aerul inclus în pori, care creează contrapresiune la impregnare, este în cantitate cu atât mai mare cu cât umiditatea este mai mică. Viteza de penetrație este mai mare la lemnul cu umiditate mai ridicată.

Factorii determinați de caracteristicile lichidului de impregnare

Lichidul de impregnare influențează procesul prin valorile viscozității și tensiunii superficiale de care depind direct viteza de curgere și presiunea capilară.

Prin modul cum interacționează cu componenții lemnului, soluțiile alcaline provoacă umflarea puternică a țesutului lemnos, care reduce viteza de penetrație, dar mărește cantitatea de lichid impregnat.

Tocatura

Structura capilară

Specia lemnoasă

Dimensiuni

Umiditate

Conținut de aer

Factorii determinați de parametrii procesului

Temperatura și presiunea

Prin creșterea temperaturii leșiei are loc scăderea viscozității și îmbunătățirea vitezei de impregnare.

Tabelul 1.4 Influența temperaturii și presiunii asupra gradului de impregnare la diferite specii lemnoase

Specia	Lichidul penetrant	Durata (min)	Temperatura (°C)	Presiunea (bar)	Grad de impregnare (%)
Pin	Apa	40	20	2	61.5
		40	80	2	71.9
		40	80	5	84.3
		40	80	9	92.6
Fag	Leșie albă	45	110	1	54.5
		45	125	1.5	52.6
		45	110	8	88.7
		45	125	8	86.4

Prin creșterea presiunii de impregnare crește viteza difuziei lichidului în porii lemnului, deci și viteza de evacuare a aerului din porii lemnului după cum se poate observa din tabelul 1.4.

Durata

În mod obișnuit, când impregnarea se produce la presiune ridicată, penetrația durează numai câteva minute, până ce presiunea exterioară este egalată de presiunea gazului inclus în pori.

Pentru a atinge un grad de eliminare a aerului de 90% este necesară o durată de aburire de 30 minute pentru duramenul din pin și de numai 5-6 minute pentru albun.

1.3 Considerații teoretice privind fierberea

1.3.1 Privire generală asupra reacțiilor în timpul fierberii sulfat

Modul de dizolvare al ligninei și al carbohidraților dezvăluie trei faze distincte pentru fierberea sulfat: delignificarea inițială, în masă și reziduală care afectează fiecare dintre componenții lemnului așa cum sunt rezumate în figura 1.2 [12].

- **Faza inițială:** stadiul inițial este caracterizat prin pierderea fracțiilor de carbohidrați pierdere mai pronunțată la foioase decât la rășinoase [13]. Încep reacțiile de deacetilare și dizolvare fizică a hemicelulozelor precum și reacțiile de exfoliere. Degradarea celulozei prin reacții de exfoliere este neglijabilă în teremeni de pierdere de randament. Unitățile fenolice din lignină, cum ar fi α -O-4 eterice sunt rupte încă de la începutul fazei inițiale.
- **Faza delignificării în masă:** Începe delignificarea miezului în faza în masă și important, încep scindările ambelor tipuri de legături β -O-4-eter fenolice și nefenolice. Aproximativ 70% din lignină este îndepărtată. Reacțiile carbohidraților sunt caracterizate prin exfolieri secundare (cum ar fi scindarea alcalină a legăturilor glicozidice), dar de asemenea și prin oprirea reacțiilor care sunt favorizate de temperaturi ridicate.
- **Faza reziduală:** faza reziduală începe la un grad de delignificare de aproximativ 90%. Viteza delignificării scade considerabil datorită reducerii numărului unităților de lignină reactivă. O delignificare lentă este însoțită de degradarea rapidă a carbohidraților, cauzând o pierdere accentuată a carbohidraților.

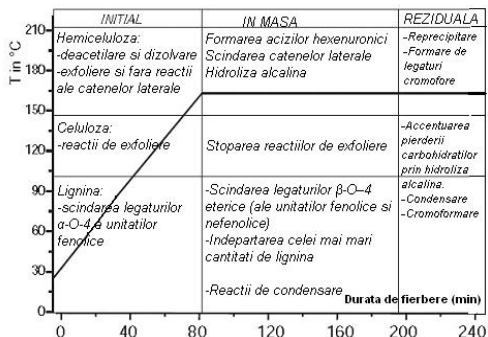


Fig. 1.2 Fazele delignificării respectiv reacțiile componenților din lemn

1.3.2 Chimismul dezincrustării

Reacțiile ligninei

Reacțiile din figura 1.3 deși nu toate duc la fragmentarea ligninei, formează noi grupe hidroxil fenolice care îi măresc hidrofilia accelerând dizolvarea.

La procedeul sulfat soluția de dezincrustare conține alături de hidroxidul de sodiu și sulfura de sodiu în cantitate de 20-30% față de totalul alcaliilor active. Prezența sulfurii de sodiu în procesul de dezincrustare conduce la desfășurarea unor reacții particulare cu lignina, ceea ce are ca urmare creșterea vitezei de delignificare. Ionii SH^- și S_2^- mai nucleofili decât ionii OH^- , determină substituția nucleofilă la C_α cu formarea structurii benzotiolice. Grupa tiol atacă în continuare C_β formând episulfuri cu scindarea concomitentă a legăturilor β -arileterice.

Reacțiile polizaharidelor

În dezincrustarea alcalină polizaharidele suferă transformări complexe fizico-chimice care au ca rezultat dizolvarea lor parțială în soluția de fierbere și degradarea până la acizi organici în special hidracizi. Reacția inițială dintre leșia albă și polizaharide este o solvatare a grupelor alcoolice și carboxilice de către apă și ionii hidroxil care se manifestă printr-o umflare accentuată, probabil intermoleculară.

Deoarece grupele acetyl conduc la neregularități în conformația lanțului, hidroliza lor din polizaharidele dizolvate poate constitui una din cauzele reprecipitării acestora pe fibra celulozică.

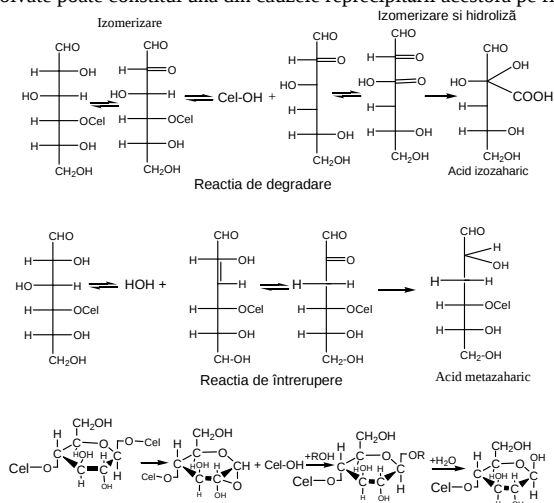


Fig. 1.3 Transformările polizaharidelor în fierberea alcalină

Cea mai importantă reacție a polizaharidelor în fierberea alcalină este cea de destrucție cu eliminarea treptată a verigii finale reducătoare. Procesul începe cu etanoliza grupei carbonil și continuă cu izomerizarea configurației β -alcoxicarbonice care este foarte sensibilă la acțiunea alcaliilor și scindează unitatea finală monomeră, transformându-se prin izomerizare și hidroliză în acid izozaharic (figura 1.3). Catena astfel scurtată cu o nouă grupă reducătoare, continuă degradarea până se elimină 50-65 monomeri când are loc reacția de întrerupere.

1.4 Mecanismul și cinetica dezincrustării

Modelul factorului H

Modelul factorului H este folosit pe scară largă pentru controlul procesului de fierbere, fiind simplu și ușor de aplicat în practică. El este definit conform ecuației (1.1) în care H este factorul H , k_L reprezintă viteza relativă de delignificare, iar t_0 și t limitele duratei de fierbere.

$$(1.1) \quad H = \int_{t_0}^t k_L \cdot dt$$

Acest model pleacă de la presupunerea că la 100 °C (adică la $T = 373 \text{ }^{\circ}\text{K}$), valoarea constantei de viteză este egală cu unitatea. Pentru orice altă temperatură, viteza relativă de delignificare se determină din ecuația (1.2):

$$(1.2) \quad \ln(k_{L,100^{\circ}\text{C}}) = \ln(A) - \frac{E_{A,L}}{R} \cdot \frac{1}{373,15} \quad (1.3) \quad \ln \frac{k_{L(T)}}{k_{100^{\circ}\text{C}}} = \frac{E_{A,L}}{R \cdot 373,15} - \frac{E_{A,L}}{R \cdot T}$$

în care $E_{A,L}$ este energia de activare iar R este constanta universală a gazelor.

În aceste condiții, dacă valoarea energiei de activare este 134 kJ/ mol, forma finală a expresiei factorului H este dată de relația (1.4):

$$(1.4) \quad H = \int_{t_0}^t \frac{k_{L(T)}}{k_{100^{\circ}\text{C}}} \cdot dt = \int_{t_0}^t e^{\left(43,19 - \frac{16113}{T}\right)} \cdot dt$$

Din ecuația (1.4) rezultă că factorul H reprezintă suprafața cuprinsă între curba $k=f(T)$ și axa timpului (t), vezi figura 1.5. Spre exemplu, pentru temperatura de 170°C și durata fierberii la această temperatură de o oră, valoarea factorului H este 925. Perioada de încălzire contribuie la valoarea factorului H cu 150-250 unități.

Marea proprietate a factorului H este aceea că pentru aceeași valoare a sa, randamentul și proprietățile celulozei sunt constante. În figura 1.6 se prezintă valorile gradului de dezincrustare (cifra Kappa) și ale randamentului celulozei sulfat pentru diferite valori ale factorului H , în cazul lemnului de molid [14].

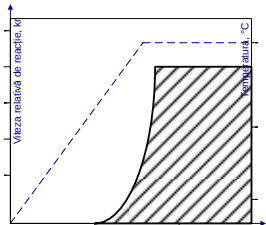


Fig. 1.5 Représentarea grafică a factorului H

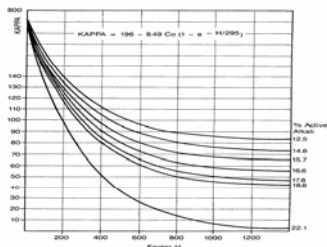


Fig. 1.6 Influența factorului H și a adaosului de alcalii active (% Na_2O) asupra gradului de dezincrustare a celulozei sulfat din rășinoase

Dacă se modifică parametrii procesului (alții decât temperatura și durata) modelul factorului H trebuie adaptat noilor condiții. Spre exemplu, același grad de dezincrustare a celulozei poate fi obținut la mai multe valori ale factorului H , funcție de adaosul de alcalii active, după cum se prezintă în figura 1.6.

1.5 Factori care influențează procesul de fierbere

1.5.1 Adaosul și concentrația alcaliilor active.

Adaosul de alcalii active

Pentru un grad de dezincrustare dat, randamentul în celuloză cel mai ridicat se poate obține dacă se alege un adaos de alcalii active în așa fel încât durata fierberii la temperatură maximă să fie cca. 100 min.

Creșterea peste această limită cu fiecare 1% a cantității de alcalii active determină reducerea cu aproximativ 0,5% a randamentului pe seama dizolvării mai intense a xilanului figura 1.7.

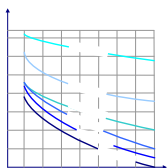


Fig. 1.5 Influența adaosului de alcalii active asupra duratei fierberii

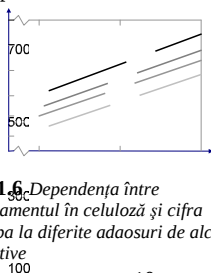


Fig. 1.6 Dependența între randamentul în celuloză și cifra Kappa la diferite adaosuri de alcalii active

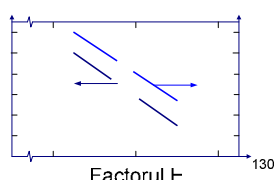


Fig. 1.7 Influența adaosului de alcalii active asupra randamentului în celuloză și a conținutului de xilan

Concentrația alcaliilor active

Concentrația alcaliilor active în leșia de fierbere este determinată de adaosul de alcalii active și de valoarea hidromodului după ecuația (1.5):

$$(1.5) \quad C = \frac{A}{0,1 \cdot H} (g/l)$$

În care: C = concentrația alcaliilor active; A = adaosul de alcalii active; H = hidromodulul

Ridicarea concentrației alcaliilor active în leșia de fierbere accelerează delignificarea dar prin depășirea anumitei limite se intensifică distrucția polizaharidelor chiar a celulozei, ceea ce are ca rezultat scăderea randamentului și a conținutului de α – celuloză din celuloze.

Datele prezentate în tabelul 1.5 arată că în cazul lemnului de rășinoase concentrația de 50 g/l alcalii active poate fi considerată ca optimă din punctul de vedere a vitezei de delignificare, a randamentului și a gradului de distrucție al celulozei. La concentrații mai mici a leșiei de fierbere proprietățile de rezistență ale pastei sunt mai bune, în schimb gradul de alb este mai scăzut.

Tabelul 1.5 Influența concentrațiilor alcaliilor active asupra randamentului și proprietăților celulozei. #

Concentrația alcaliilor active g/l	Randamentul în celuloză (%)		Conținutul de lignină %	Conținutul de α – celuloză %
	Total	Sortat		
20	59,5	51,1	-	-
30	55,3	51,9	9,8	74,4
40	51,9	50,7	7,0	74,6
50	51,4	51,0	5,5	76,4

Adaosul de alcalii active 20% Na_2O și durata fierberii 1,5h.

1.5.2 Compoziția leșiei de fierbere

Sulfiditatea

Sulfiditatea leșiei reprezintă unul dintre indicii importanți de apreciere a compoziției leșiei albe și valoarea ei este determinată de pierderile de alcalii pe circuitul tehnologic de fabricare a celulozei și de gradul de reducere a sulfatului în instalația de ardere a leșiei negre. Mărirea sulfidității până la 40% nu îmbunătățește indicii de rezistență ai celulozei, dar determină scăderea gradului de alb, iar materialul după fierbere se defibrează mai greu.

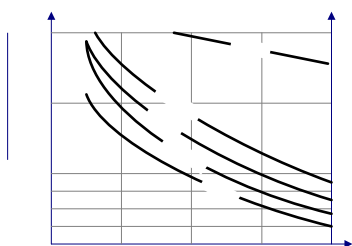


Fig. 1.8 Influența sulfidității asupra delignificării

În figura 1.8 este reprezentată influența sulfidității asupra procesului la adaosuri constante de alcalii active respectiv alcalii efective.

În primul caz mărirea sulfidității peste 25-30% duce la scăderea vitezei de delignificare ceea ce se manifestă prin creșterea conținutului de lignină în celuloză și a cantității de refuz la sortare, după fierberea 1,5h la 170°C.

Selectivitatea dezincrustării este puternic influențată de valoarea sulfidității, situație reprezentată în figura 1.9. Cel mai scăzut raport lignină/polizaharide în celuloză respectiv cea mai mare selectivitate o are fierberea cu sulfiditate de 28,4%.

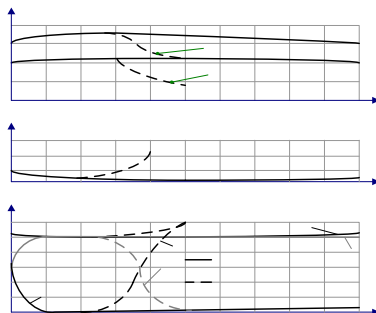


Fig. 1.9 Variația selectivității fierberii în funcție de condițiile de dezincrustare

Gradul de caustificare

Conținutul de carbonat de sodiu în leșia albă care depinde de gradul de caustificare deși nu participă decât la delignificare poate influența rezultatele acesteia atunci când pH-ul soluției scade sub 12 și acesta hidrolizează.

1.5.3 Temperatura de fierbere

Temperatura reprezintă parametrul fierberii care poate fi modificat cel mai ușor cu efect direct asupra duratei dezincrustării. În intervalul 140-180 °C ridicarea temperaturii cu fiecare 10 °C reduce la jumătate durata fierberii până la același conținut de lignină în pastă (figura 1.10) fără să modifice sensul selectivității fierberii.

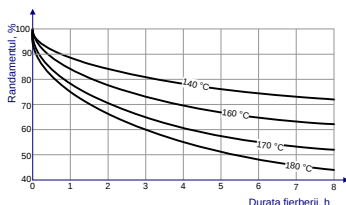


Fig. 1.10 Influența temperaturii asupra vitezei de dezincrustare.

1.5.4 Durata de fierbere

Turnusul sau durata totală de fierbere reprezintă timpul total necesar pentru desfășurarea tuturor operațiilor începând cu încărcarea tocăturii și terminând cu suflarea pastei din fierbător. Timpul în care se efectuează dezincrustarea calculat de la începerea încălzirii și până la golire poartă denumirea de durata fierberii și poate fi redusă în principal pe seama scurtării perioadei de încălzire.

Totuși încălzirea cu viteză mare a conținutului fierbătorului atrage după sine ridicarea neuniformității delignificării. S-a stabilit ca aburirea prealabilă a lemnului timp de 45 minute ca și încălzirea rapidă până la 110 °C și apoi încet până la 170 °C determină creșterea randamentului în celuloză și scăderea cantității de refuz la sortare.

În practică, durata minimă de încălzire a conținutului fierbătorului este de 1,5 ore pentru lemnul de molid și de 0,5 ore pentru cel de plop. Reducerea grosimii tocăturii ca și aburirea prealabilă a lemnului creează posibilitatea scurtării duratei de încălzire.

1.5.5 Calitatea tocăturii

Dimensiunile și forma tocăturii au mare importanță în dezincrustarea acalină influențând uniformitatea delignificării, randamentul și proprietățile celulozei precum și productivitatea fierbătorului. Deoarece alcaliile difuzează practic cu aceeași viteză în toate direcțiile, dimensiune minimă a tocăturii, adică grosimea are cel mai mare rol în procesul de fierbere.

Creșterea grosimii tocăturii este însoțită de mărirea cantității de refuz la sortare și evident de reducere a randamentului în celuloză sortată situație reprezentată în figura 1.11. Se observă că la grosimea de 3mm cantitatea de refuz la sortare este practic nulă ceea ce indică o distribuție uniformă a alcaliilor în țesutul lemnos și în consecință o delignificare adecvată. La grosimea de 7mm cantitatea de refuz crește exponențial cu gradul de dezincrustare datorită impregnării și delignificării neuniforme.

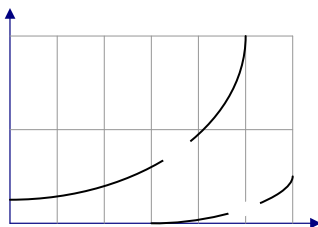


Fig. 1.11 Dependența între cantitatea de refuz la sortare și gradul de dezincrustare pentru tocături cu diferite grosimi

1.5.6 Specia lemnului

Unul din avantajele importante ale procedeele alcaline, îndeosebi a procedeului sulfat, este capacitatea de a putea prelucra o gamă largă de materii prime, cu diferite compoziții chimice în structură anatomico-morfologică. Se pot delignifica atât lemnul de rășinoase bogat în rășină cum este pinul ca și plantele anuale – stuful, paiele, bagasa, cu conținut ridicat de cenușă din care cea mai mare parte formată din SiO_2 .

Dintre particularitățile lemnului care influențează procesul de dezincrustare un loc deosebit îl ocupă cantitatea, structura și distribuția ligninei în țesutul vegetal. Lignina din rășinoase este constituită în principal din unități guaiacil, în timp ce lignina din foioase conține unități siringil stabile la condensarea în mediu alcalin.

Speciile de lemn de foioase cu viteza de delignificare sensibil egală se pot dezincrusta împreună, cu toate că și în acest caz se recomandă ca foioasele tari să nu se amestece cu foioasele moi.

1.6 Aditivi folosiți în procesul de impregnare și fierbere

Antrachinona

Modul de acțiune

Cățiva autori [42,43,44,45] au presupus că atunci când se adaugă antrachinona într-un proces de fierbere sulfat (de exemplu sulfat sau natron), au loc două fenomene importante: o creșterea a gradului de delignificare și protecția carbohidraților împotriva reacțiilor de exfoliere (peeling), prin oxidarea grupelor finale reducătoare, ceea ce are ca rezultat un randament în celuloză considerabil mai ridicat. Vezi figura 1.12.

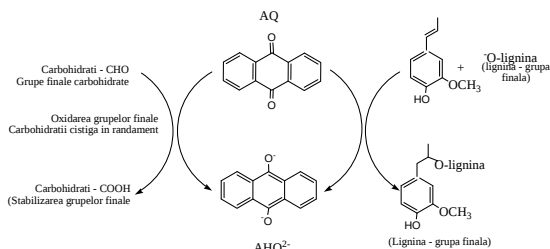


Fig. 1.12 Mecanismul propus de acțiune al antrachinonei ca și catalizator redox [33]

Surfactanții

O mai bună înțelegere a acestui subiect sugerează definirea termenilor de surfactant, dispersant și emulsificator. Termenul de “surfactant” sau “agent activ superficial” se referă la o descriere generală a oricăror molecule cu “activitate” sau care modifică proprietățile la interfațele lichid-gaz, lichid-lichid și lichid-solid prin reducerea tensiunii interfeței.

Fosfonții, ca aditivi în fierberea alcalină promit economii substanțiale de energie, creșterea eficienței delignificării și reducerea costurilor de înălbire.

Surfactantul ales este DTPMP- $\text{Na}_7 \Rightarrow \text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_{15}\text{N}_3\text{P}_5\text{Na}_7$ – sarea de sodiu a acidului 2-etilen 2-amino 5-fosforic. Acest surfactant este stabil în condițiile de pH, temperatură și presiune în condițiile de lucru. Acesta se prezintă în soluții apoase C = 25%, masa moleculară 727 și densitatea de 1,38 g/cm³. Structura moleculară este prezentată în figura 1.13.

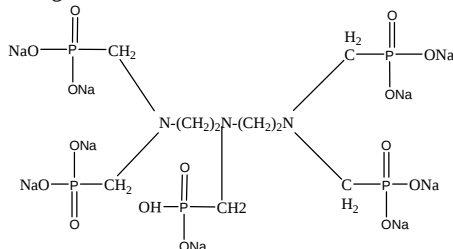


Fig. 1.13 Structura moleculară a DTPMP- Na_7

Polioxometalații (POM)

Aplicații ale polioxometalaților

Aplicațiile practice ale polioxometalaților sunt datorate proprietății acestora de oxidaro-reducere, greutatea moleculară mare, sarcinile electrice relativ ridicate și structurile lor specifice.

Cele mai importante domenii de aplicare a polioxometalaților sunt:

- în analiza chimică
- în schimb de ioni
- în biochimie
- în cataliză (oxidarea catalitică a ligninei)

Cercetările în faza laborator au dovedit posibilitățile catalitice a unor polioxometalați cu adenzi mixti, $K_5H_4PMo_6V_6O_{40}$ și $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ ca buni catalizatori pentru oxidarea selectivă a ligninei.

Alegerea acestor clase de polioxometalați s-a făcut pe urmatoarele considerente:

- se prepara relativ ușor, chiar într-o singură etapă, sunt în general ușor solubili în apă și au o toxicitate mică;
 - polioxometalații au un potențial de reoxidare suficient de mare ca să oxideze lignina, dar în același timp să poată fi reoxidați de oxigenul molecular în condițiile de reacție date;
 - pot fi ușor separați cantitativ de pasta de celuloză sau fibre naturale după procesul de delignificare;
- Cu noua generație de catalizatori din clasa polioxometalaților este posibilă delignificarea fibrelor naturale din plante anuale industriale cum ar fi: inul, cânepa, rapița, și altele, cu un consum de numai 1-2 kg_{catalizator}/to.

1.7 Concluzii – selecții

Unul din avantajele importante ale procedeelelor alcaline, îndeosebi a procedului sulfat, este capacitatea de a putea prelucra o gamă largă de materii prime, cu diferite compoziții chimice în structură anatomo-morfologică.

Totuși, fiecare specie de lemn necesită anumite condiții de dezincrustare pentru a asigura randamentul și proprietățile cele mai bune, de aceea dezincrustarea în amestec a diferitelor materii prime îndeosebi a lemnului de rășinoase și de foioase nu oferă rezultate satisfăcătoare.

Impregnarea tocăturii cu soluția de fierbere este prima etapă a procesului și are o importanță deosebită asupra rezultatelor dezincrustării. Impregnarea tocăturii trebuie să se producă complet și uniform. Impregnarea se realizează prin două procese succesive: curgerea capilară și prin difuzia reactanților.

Gradul de impregnare influențează: uniformitatea delignificării, cantitatea de refuz la sortare și proprietățile celulozei.

Creșterea gradului de impregnare a leșiei constituie obiectul multor metode, dintre care cele mai importante sunt: îndepărtarea aerului inclus în porii lemnului prin preaburire; adăugarea de agenți tensioactivi; tratamentul biologic al tocăturii; utilizarea de aditivi-catalizatori.

În cazul fierberii sulfat, modul de dizolvare al ligninei și al carbohidraților dezvăluie trei faze distincte: delignificarea inițială, în masă și reziduală care afectează fiecare dintre componenții lemnului în mod specific.

Având în vedere complexitatea structurii ligninei și a complexului polizaharidic din materiile prime vegetale, cinetica fierberii sulfat s-a studiat pentru a se obține modele cinetice care să aproximeze cât mai precis procesul de delignificare. Modelul factorului H este folosit pe scară largă pentru controlul procesului de fierbere, fiind simplu și ușor de aplicat în practică. Una din principalele proprietăți a factorului H este aceea că pentru aceeași valoare a sa, randamentul și proprietățile celulozei sunt constante.

Viteza de dezincrustare, selectivitatea procesului și proprietățile celulozei depind de o serie de factori dintre care cei mai importanți sunt: adaosul și concentrația alcaliilor active, compoziția leșiei, temperatura și durata fierberii, specia și calitatea lemnului prelucrat.

Adaosurile de surfactanți și/sau antrachinone pot reduce cifra Kappa la nivele între 15-20. Această reducere asupra ligninei reziduale din celuloză va asigura o mai bună capacitate de înălbire, cu cantități mai mici de chimicale de înălbire și astfel descărcări mai mici de AOX.

L8 Bibliografie selectivă

1. V. Diaconescu, P. Obrocea – "Tehnologia celulozei și hârtiei" (vol.I), Editura Tehnică București, 1974;
2. *Johan Gullichsen*, profesor emerit, Universitatea de Tehnologie Helsinki, Vuorimiehentie 1, PL 6300, FIN-02151 Espoo, Finlanda
3. *Jensen, W., Fogelberg, B.C., Johanson, M.*: Studies on the possibilities of using radioactive tracers to follow the impregnation of cooking liquors into wood. *Paperi ja Puu* 42(1960):7, 393-400.
4. *Gustafsson, R. R., Jimenez, G., McKean, W., Chian, D. S.*: The role of impregnation and diffusion in pulping non-uniformity of softwood chips. *Tappi Journal* 72(1989):8, 163-167.
5. *Stone, J. E. & Green, H. V.*: Impregnation and diffusion into hardwoods. *Tappi* 42(1959):8, 700-709.
6. *Rydholm, S.*: Pulping Processes. Wiley, New York 1965, 294-305.
7. *Stone, J. E. & Forderreuther, C.*: Studies of impregnation and diffusion into wood. *Tappi* 39(1956):10, 679-683.
8. *Malkov, S., Tikka, P., Gullichsen, J.*: Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions, Part 1: Survey of impregnation process. To be published.
9. *Novikov, G.Y., Yugova, A.N., Haramurza, L.V., Zharkova, A.P.*: Intensification of chip impregnation and improvement of kraft pulp properties.
10. *Bumazhnaja Promyshlennost* (1991):5, 5-6. 9. *Stamm, A.J.*: Diffusion and impregnation mechanism of liquids into wood. *Pulp and Paper Magazine of Canada* 54(1953):2, 54-63.
11. *Woods, N.I.*: Determination of impregnation rates of liquid media into wood using a quartz spiral balance, Part 2. *Pulp and Paper Magazine of Canada* 57(1956):4, 142-151.
12. *Handbook of Pulp*. Edited by Herbert Sixta, Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30999-3, p211-212
13. *Masura, V.*, Alkaline degradation of spruce and beech wood. *Wood Sci. Technol.*, **1982**; 16: 155-164.
14. *Handbook of Pulp*. Edited by Herbert Sixta, Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30999-3, p117
15. *Li, J., Gellerstedt, G., Nordic Pulp Paper Res. J.*, **2002**; 17(4): 410.
16. *Stone, J.E. and Förderreuther, C.*, Studies of impregnation and diffusion into wood. *Tappi* **39**(1956)10, pp. 679 – 683
17. *Paranyi, N. I. and Rabinovitch, W.*, Determination of impregnation rate of liquid media into wood using quartz spiral balance. *Pulp Paper Mag. Can.* **56**(1955)3, pp. 164 - 170.
18. *Mantanis, G.I., Young, R.A., and Rowell, R.M.*, Swelling of wood, Part III. Effect of temperature and extractives on rate and maximum swelling. *Holzforschung* **49**(1995)3, pp. 239 - 248.
19. *Edwards, V.P.*, Proposed modification of the sulphite process: shortening cooking time by preliminary impregnation. *Tech. Assoc. Papers* **4**(1921), pp. 22 - 29.
20. *Stone, J.E. and Förderreuther, C.*, Studies of impregnation and diffusion into wood. *Tappi* **39**(1956)10, pp. 679 - 683.
21. *Bolton, A.J. and Petty, J.A.*, A model describing axial flow of liquids through conifer wood. *Wood Sci. Tech.* **12**(1978)1, pp. 37 - 48.
22. *Kuroda, N. and Siau, J.F.*, Evidence of nonlinear flow in softwoods from wood permeability measurements. *Wood Fiber Sci.* **20**(1988)1, pp. 162 - 169.
23. *Siau, J.F. and Petty, J.A.*, Corrections for capillaries used in permeability measurements of wood. *Wood Sci. Tech.* **13**(1979)3, pp. 179 - 185.
24. *Watanabe, U., Imamura, Y., and Ikuho, I.*, Liquid impregnation of precompressed wood IV: Anatomical characterisation of pit fractures. *J. Wood Sci.* **44**(1998), pp. 158 - 162.
25. *Stem, A.J.*, Diffusion and impregnation mechanism of liquids into wood. *Pulp Paper Mag. Can.* **54**(1953)2, pp. 54-63.
26. *Woods, N.I.*, Determination of impregnation rates of liquid media into wood using a quartz spiral balance, Part 2. *Pulp Paper Mag. Can.* **57**(1956)4, pp. 142 - 151.
27. *Chen, G.C.*, Application of a surfactant as a kraft pulping additive. *Tappi J.* **77**(1994)2, pp. 125 - 128.
28. *Nicholas, D.D.*, Characteristics of preservative solutions, which influence their impregnation into wood. *Forest Prod. J.* **22**(1972)5, pp. 31 - 36.
29. *O'Leary, P. and Hodges, P.A.*, The relationship between full impregnation uptake and swelling of different fluids. *Wood Sci. Tech.* **35**(2001), pp. 217 - 227.
30. *Gustafsson, R. R., Jimenez, G., McKean, W. and Chian, D. S.*, The role of impregnation and diffusion in pulping non-uniformity of softwood chips. *Tappi J.* **72**(1989)9, pp. 163 - 167.
31. *SHRINATH, S.A. and BOWEN, I.J.*, "An Overview of AOX Regulations and Reduction Strategies", *Tappi Pulp Conference Proceedings*, 1-15, Atlanta, Nov. 14-18, (1993).
32. *JIANG, J.E.*, "Extended Delignification of Southern Pine with Polysulfide and Anthraquinone", *Tappi Pulp Conference proceedings*, 313-321, Atlanta, Nov. 14-18, (1993).
33. *KATZ, G.*, "Anthraquinone and Anthraquinone-Polysulfide Pulping for Extended Delignification", *Tappi Pulp Conference Proceedings*, 323-331, Atlanta, Nov. 14-18, (1993).
34. *MACLEOD, J.M.*, "Extended Delignification: A Status Report", *Appita*, 46(6): 445-451 (1993).
35. *MCDONALD, S., UUSITALO, P. and HILJANEN, S.*, "Performance of Mill-Scale Superbatch Displacement Batch Cooking Systems", *Tappi Pulp Conference Proceedings*, 415-421, Atlanta, Nov. 14-18, (1993)
36. *PARSAD, B., GRATZL, J., KIRKMAN, A., JAMEEL, H., ROST, T. and MAGNOTTA*, "Extended Delignification by Kraft Pulping Followed by Oxygen/Alkali Treatment: Technical and Economic Evaluation", *Tappi Pulp Conference Proceedings*, 297-302, Atlanta, Nov. 14-18, (1993).
37. *PERALA, J. and GERMARD, U.*, "The Building Blocks of the Fiberline for Totally Chlorine-Free Kraft pulping", 79th Annual Meeting, Technical Session, CPPA, A281-A285, Montreal, Jan. 26-27, (1993).
38. *G. Spacu și V. Nicolaescu*, *Bull. Soc. St. Acad. Rom.*, 19(1938) 194
39. *KORHONEN, H. and HILJANEN, S.*, "Enocell's New Pulp Started Up", *Paperi ja Puu* 75(5): 286-(1993)
40. *GOYAL, G.C., POWERS, J. and CRONLUND, M.*, "Anthraquinone - A Simple Approach for Extended Delignification in Conventional Kraft Pulping", *Tappi Pulp Conference Proceedings*, vol. 3, 1047-1053, Boston, Nov. 1-5, (1992).
41. *PEKKALA, O.*, "Prolonged Kraft Cooking Modified by Anthraquinone and Polysulfide", *Paperi ja Puu* 68(5): 385-400 (1986).
42. *NOMURA, Y.*, *Japan Tappi* 34(1): 50 (1974).
43. *PARKER, E.T. and LUNDSTED, L.G.*, U.S.A. Patent 3,909,345 (1975).

CAP. II Obiective, materiale, metode și tehnici analitice folosite

II.1 Obiectivele studiilor

Obiectivul general al cercetărilor din prezenta teză de doctorat este investigarea procesului de fierbere al celulozei cu scopul creșterii randamentului și selectivității acestuia precum și a compatibilității cu mediul. Se utilizează aditivi, precum polioxometalații în faza de impregnare iar surfactanții și antrachinona, în procesul de fierbere efectivă

Obiectivele derivate din obiectivul general al studiului se referă la:

- Analiza, optimizarea și caracterizarea procesului de impregnare și fierbere, atât în faza de laborator cât și de micropilot.
- Studiul factorilor de influență a proceselor de impregnare și fierbere, atât în cazul procedeei clasice cât și în cazul procedeelor aditivate
- identificarea unor soluții de creștere a randamentului selectivității proceselor de fierbere în condițiile utilizării aditivilor și a reducerii consumului energetic.
- elucidarea unor aspecte privind mecanismul procesului de impregnare și respectiv fierbere a tocăturii din lemn cu reactivi din clasa polioxometalaților, surfactanților și a antrachinonei.
- Caracterizarea celulozelor obținute, din punct de vedere papetar.
- Aplicații industriale de fierbere la randamente ridicate.

II.2 Caracteristici ale materialelor și reactivilor chimici

Cea mai mare parte a investigațiilor din prezenta teză de doctorat s-au efectuat în laboratoarele din cadrul laboratoarelor catedrei de *Tehnologia celulozei și Analiza compușilor chimici din lemn*, din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași .

Determinările caracteristicilor celulozelor s-au efectuat în laboratoarele societății comerciale S.C. SOMEȘ S.A. – Dej. Testele precum și producția la nivel industrial de fierbere la randamente ridicate, s-au realizat în instalațiile industriale ale S.C. CELHART-DONARIS S.A. Brăila după modificarea corespunzătoare a instalației de fierbere existente.

Pentru o serie de determinări, pentru care pe plan local nu s-a dispus de aparatura necesară, sau pentru a confirma unele determinări proprii, s-a apelat la laboratoarele Catedrei de Geologie din cadrul Universității Alexandru Ioan Cuza Iași, a Institutului de Cercetare-Proiectare CEPROHART – Brăila, ale Universității Babes Boylai – Cluj Napoca și ale stației pilot a firmei Kvaerner Pulping AB din Karlstad Suedia.

Materialele utilizate pentru desfășurarea experimentelor sunt cele precizate mai jos:

1. **Celuloză sulfat naturală de rășinoase și foioase** provenită din producția curentă a S.C. SOMEȘ S.A. Dej;
2. **Hidroxid de sodiu**, utilizat în experimentele de fierbere, fază de laborator cu antrachinona sub forma de soluție cu concentrația de 100 g/l a fost furnizat de S.C. SOMEȘ S.A.
3. **Compuși de tip polioxometalați, utilizați** în experimentele de delignificare, au fost produși în premieră de SC Jialex SRL Cluj Napoca în colaborare cu autorul prezentei teze de doctorat. Descrierea modului de preparare și a structurii acestora este redată în capitolele IV și V.
4. **Compuși de tip fosfonat** - sarea de sodiu a acidului 2-etilen 2-amino 5-fosforic – sub formă de soluție apoasă cu concentrația de 25% a fost achiziționată de la firma SC JIALEX SRL.
5. **Antrachinona** – sub formă de pulbere a fost furnizată de catedra de Celuloză și Hârtie a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași.
6. **Leșie albă** - a fost achiziționată de la SC SOMES SA, din ultima producție a anului 2008.

II.3 Metode folosite pentru caracterizarea celulozelor

Celulozele folosite în lucrare (naturale și înălbite), precum și fibrele celulozice din plante anuale, s-au caracterizat prin determinarea următoarelor proprietăți:

Conținutul de lignină s-a determinat prin intermediul indicelui Kappa pentru celulozele naturale și cele semiînălbite, conform procedurilor standard STAS 6740-88, identic cu standardele utilizate la nivel internațional ISO 302:2004 și TAPPI T 236 OM-06 [1,2,3,4].

Randamentul celulozei s-a determinat gravimetric, după sortarea celulozei, prin raportarea cantității de celuloză sortată la cantitatea de lemn a.u. luat în lucru.

Gradul de macinare ($^{\circ}$ SR) s-a determinat conform STAS 6095/4-90, care are la bază standardul ISO 5267/1-1079. Celulozele obținute s-au transformat în foi pentru determinarea caracteristicilor fizico-mecanice ale celulozei. Caracteristicile fizico-mecanice ale celulozelor s-au determinat după metodele cunoscute.

Lungimea de rupere este lungimea limită calculată la care o bandă de hârtie extremitățile sale, se rupe sub propria greutate. ea se exprimă în metri. Se determină conform SR ISO 1924-1 cu aparatul Tensile Tester.

Rezistența la plesnire este rezistența limită a unei epruvete supuse unei presiuni uniform repartizate care se exercită perpendicular pe suprafața epruvetei în condiții de încercare stabilite până, la plesnire. Indicele de plesnire este raportul dintre presiunea la plesnire în kgf/cm^2 și gramajul hârtiei. Determinarea rezistenței la plesnire s-a realizat conform SR ISO 2758.

Spectrele în domeniul UV- VIS au fost obținute prin utilizarea unui spectrofotometru JASCO V-550, utilizând cuvette de cuarț cu drumul optic de 10 mm.

Spectrele FT-IR necesare pentru caracterizarea ligninei și a materialului organic dizolvat în filtratele generate au fost obținute cu ajutorul unui spectrometru Digilab Scimitar FTS 2000, probele fiind pregătite prin tehnica pastilei de bromură de potasiu.

Prelucrarea datelor experimentale obținute s-a realizat cu ajutorul următoarelor aplicații software: Microsoft Office Excel, OriginPro, Matlab, AcdSpecview, Spectra Manager, ChemCad, Visio 2003, ChemDraw, API Max.

II.4 Bibliografie selectivă

1. *** – STAS 6740-88 Determinarea cifrei Kappa, A.R.S., 1988.
 2. *** – ISO 302:2004 *Pulps*. Determination of Kappa number, International Standard Organisation.
 3. *** – T 236 OM-06, Kappa Number of Pulp, Test Method, Technical Association for Pulp and Paper Industry.
 4. Obrocea, P.; Gavrilesco, D. – *Aprecierea degradării celulozei la înălbire*, Celuloză și Hârtie, 51, 2, p.15-23, 2002.
 5. *** – STAS 6485-76 Determinarea vîscozității celulozei în soluție de cupru-etilen diamină, A.R.S., 1976.
- *** – TAPPI T 254 cm-80 Viscosity of pulp (capillary viscometer method), Test Method, Technical Association for Pulp and Paper Industry.

Cap. III Cercetări privind impregnarea tocăturii

III.1 Impregnarea la presiune atmosferică fără aditivi

III.1.1 Influența temperaturii

Pentru analiza influenței temperaturii și a duratei asupra impregnării s-au făcut câteva seturi de teste de impregnare atât pe tocătura de brad cât și pentru cea de plop la diferite valori ale temperaturii (30 – 80 °C) și duratei de impregnare (10 – 60 min) [4].

Pentru fiecare set de impregnări s-au determinat volumele de leșie albă impregnată dar și conținutul de alcalii active, NaOH, Na_2S , și Na_2CO_3 în tocătura impregnată.

Pentru a se observa mai bine influența temperaturii și duratei asupra impregnării la presiune atmosferică s-au reprezentat grafic evoluția funcție de temperatură atât al volumului mediu de leșie albă (LA) impregnată la diferite durate (figura 3.1) cât și detaliat pentru fiecare component al leșiei albe în parte (figura 3.2)

Testele de impregnare la presiune atmosferică, relevă o influență pozitivă a creșterii temperaturii asupra impregnării. Odată cu creșterea temperaturii, crește și cantitatea de leșie albă absorbită [5].

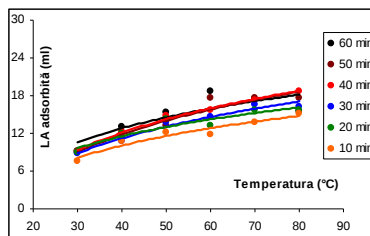


Fig. 3.1 Evoluția conținutului de leșie albă (ml) în tocătura de brad impregnată funcție de durata de impregnare și temperatură

Figura 3.1 arată evoluția volumului de leșie albă impregnată în funcție de temperatură pentru fiecare din duratele de impregnare. Se înregistrează creșteri continue ale volumului de leșie albă impregnată [6,7,Error! Reference source not found.].

Figura 3.2 arată influența temperaturii asupra conținutului de alcalii active, NaOH, Na_2S și Na_2CO_3 în tocătura de brad impregnată cu leșie albă la diferite durate de timp, la presiune atmosferică fără aditivi. Se observă că pentru NaOH și Na_2S la durate de impregnare relativ mici (10 – 40 min) evoluția este continuu crescătoare iar la durate mai mari (50 – 60 min) conținutul de NaOH și Na_2S în tocătura impregnată, crește odată cu creșterea temperaturii de impregnare până la aproximativ 60 °C după care începe să scadă, când alcaliile active se consumă și nu se mai pot determina prin titrarea leșiei reziduale. Probabil în aceste condiții de impregnare încep reacțiile componentilor activi ai leșiei albe cu componentii lemnului.

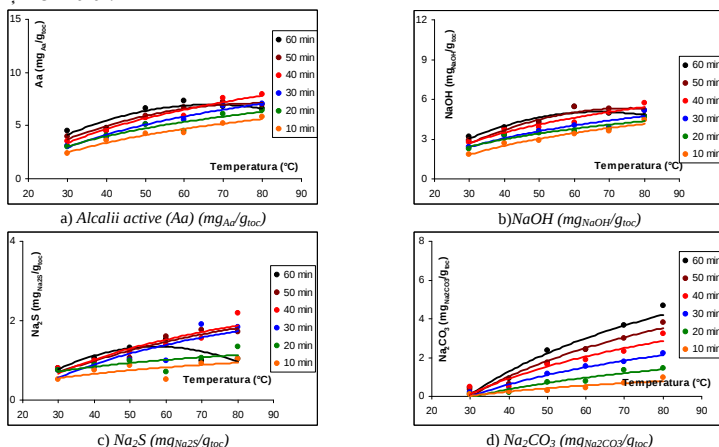


Fig. 3.2 Influența temperaturii asupra componentilor leșiei albe impregnate în tocătura de BRAD la presiune atmosferică, fără aditivi și la diferite durate de timp.

Spre deosebire de NaOH și Na_2S , evoluția conținutului de Na_2CO_3 în tocătura impregnată este continuu crescătoare odată cu creșterea temperaturii de impregnare. Acest lucru poate indica faptul că Na_2CO_3 , se acumulează continuu în tocătura de lemn fără a intra în reacție cu componentii lemnului, nefiind un component activ al leșiei albe.

Comparații privind influența temperaturii asupra impregnării tocăturii de brad și plop

Aceste comparații se pot observa în graficele din figura 3.3. Deoarece evoluția detaliată pe fiecare durată de timp s-a analizat anterior, pentru comparații ale impregnării între diferitele specii lemnoase s-au folosit valorile medii al volumului de leșie albă impregnată (mediile pe coloană din figura 3.3 a), b) și c). Același mod de lucru s-a respectat și pentru toți ceilalți componenți ai leșiei impregnate analizați (alcalii active, NaOH, Na_2S și Na_2CO_3).

Temperatura are o influență mai mare asupra impregnării lemnului de plop comparativ cu lemnul de brad, datorită structurii lor diferite [11].

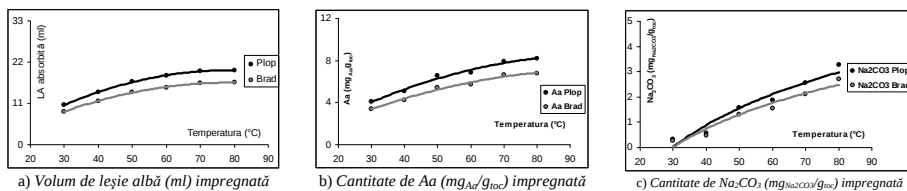


Fig. 3.3 Influența comparativă a temperaturii asupra leșiei albe și a componenților săi impregnați în tocătura de BRAD și PLOP la presiune atmosferică, fără aditivi.

Plopul se impregnează mai ușor deoarece conține vase care au lumen mai mare și nu are punctuațiile traheidelor din brad.

III.1.2 Influența duratei

Din figurile 3.4 și 3.5 se observă că o dată cu creșterea duratei de impregnare atât a tocăturii de brad cât și a tocăturii de plop, crește continuu și volumul de leșie impregnată, la toate nivelele de temperatură analizate.

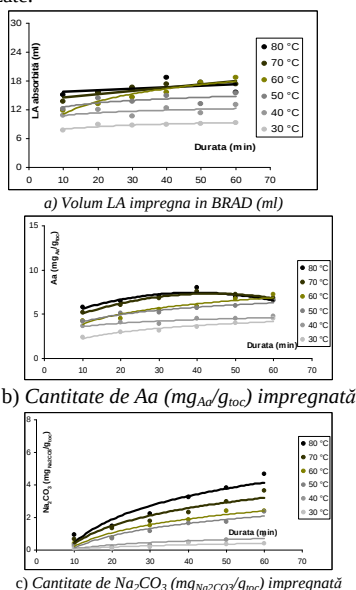


Fig. 3.4 Influența duratei asupra impregnării leșiei albe și a componenților săi în tocătura de BRAD la presiune atmosferică, fără aditivi și la diferite temperaturi.

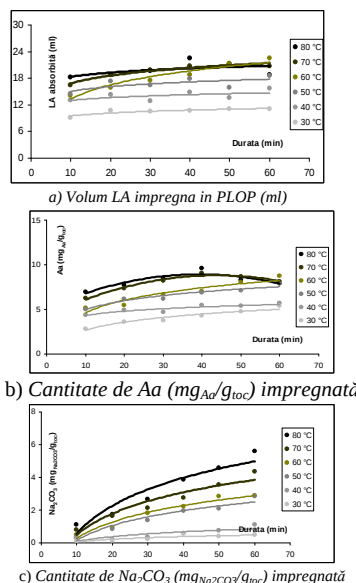


Fig. 3.5 Influența duratei asupra impregnării leșiei albe și a componenților săi, în tocătura de PLOP la presiune atmosferică, fără aditivi și la diferite temperaturi.

Figurile 3.4 și 3.5 arată o evoluție crescătoare continuă a conținutului de compuși activi ai leșiei albe atât în tocătura de brad cât și în cea de plop, în funcție de durata de impregnare pentru valori ale temperaturilor de impregnare relativ mici (30 – 60 °C).

Pentru temperaturi mai ridicate (70 – 80 °C) se observă o evoluție crescătoare odată cu durata de impregnare pînă la aproximativ 40 minute de impregnare, după care se înregistrează scăderi ale conținutului de compuși activi (NaOH, Na₂S) în tocătură.

Această evoluție se poate pune pe seama consumării parțiale a acestor compuși în reacțiile cu compușii lemnului.

În ceea ce privește Na₂CO₃, pe de altă parte, se observă o evoluție crescătoare continuă a conținutului acestuia atât în tocătura de brad cât și în cea de plop, conform graficelor din figurile 3.4 c) și 3.5 c). Această evoluție poate fi pusă pe seama acumulării acestui compus în tocătură, fără participarea la reacții cu compușii lemnului.

Putem astfel concluziona că Na_2CO_3 este un component inactiv al leșiei albe.

III.1.3 Analiza comparativă a influenței duratei și temperaturii

Pentru a analiza comparativ influența celor doi factori asupra impregnării s-au comparat graficele evoluției medii a volumului de leșie albă impregnată cât și a componentilor analizați ai acesteia. Rezultatele analizei sunt redată în figurile 3.6 și 3.7.

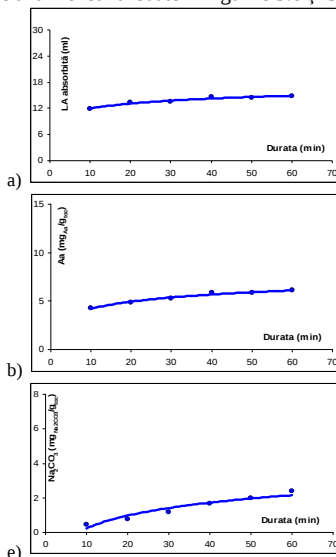


Fig. 3.6 Influența duratei asupra conținutului mediu de:

- a) Leșie albă (ml)
 - b) Alcalii active (Aa) (mg_{Aa}/g_{loc})
 - c) Na_2CO_3 (mg_{Na2CO3}/g_{loc})
- impregnate în tocătura de BRAD la presiune atmosferică, fără aditivi și la diferite temperaturi.

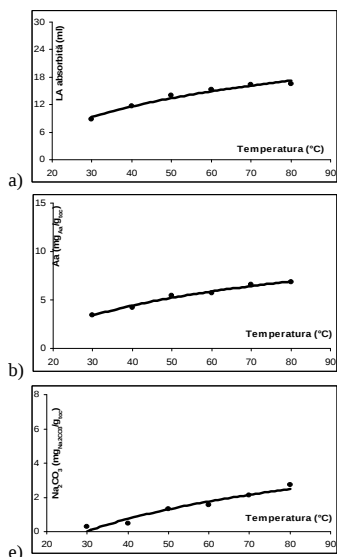


Fig. 3.7 Influența temperaturii asupra conținutului mediu de:

- a) Leșie albă (ml)
 - b) Alcalii active (Aa) (mg_{Aa}/g_{loc})
 - c) Na_2CO_3 (mg_{Na2CO3}/g_{loc})
- impregnate în tocătura de BRAD la presiune atmosferică, fără aditivi și la diferite temperaturi.

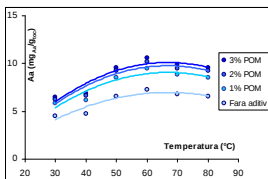
Graficele arată o influență mai pronunțată a temperaturii asupra impregnării decât durata de impregnare. Acest lucru se identifică prin panta mai mare a liniilor pentru temperatură decât a celor pentru durată.

III.2 Impregnarea la presiune atmosferică în prezența unor aditivi

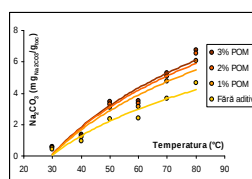
III.2.1 Impregnarea în prezența polioxometalaților

Influența adaosului de POM

Pentru compararea adaosului de POM și a influenței temperaturii asupra impregnării tocăturii s-au realizat grafice de absorbție pentru diferite adaosuri de POM a leșiei albe și a tuturor compușilor săi analizați.



a) Cantitate de alcalii active (Aa) (mg_{Aa}/g_{loc})



b) Cantitate de Na_2CO_3 (mg_{Na2CO3}/g_{loc})

Fig. 3.8 Influența comparativă a adaosului de POM și a temperaturii asupra impregnării componentelor leșiei în tocătura de BRAD la presiune atmosferică și durată de 60 min

Figura 3.8 arată influența mai pronunțată a adaosului de 1% POM față de impregnarea fără aditivi, precum și influența mai mare a adaosului de 2% POM față de un adaos de 1% POM asupra impregnării compușilor leșiei în tocătură.

Totuși diferențele între un adaos de 2% POM față de un adaos de 3% POM sunt foarte mici ceea ce ne indică faptul că adaosuri de 2% POM față de lemn absolut uscat sunt adaosuri maxime peste care efectele sunt atât de mici comparativ cu consumul de aditiv încât nu merită depășirea acestui consum.

III.2.2 Impregnarea în prezența unor agenți tensioactivi

Influența adaosului de agent tensioactiv

Pentru compararea adaosului de surfactant și a influenței duratei asupra impregnării tocăturii s-au realizat grafice de absorbție pentru diferite adaosuri de POM a leșiei albe și a tuturor compușilor săi analizați pentru temperatura de 80 °C [11,16].

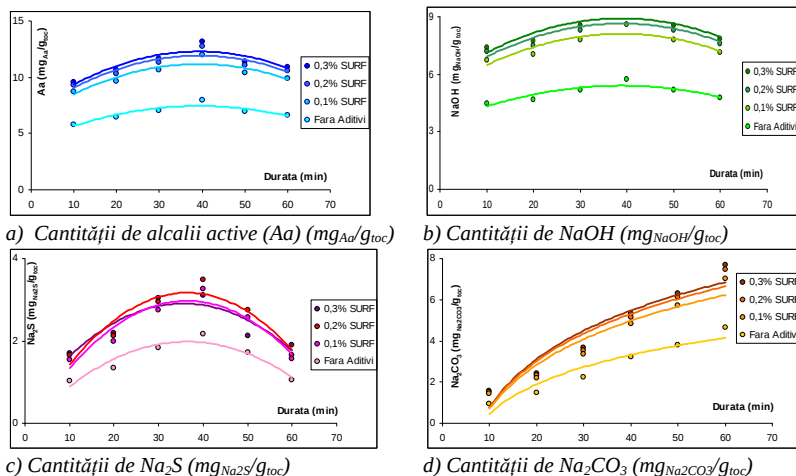


Fig. 3.9 Influența comparativă a adaosului de agent tensioactiv și a duratei asupra:

a) Cantităților medii de alcalii active (Aa) ($\text{mg}_{\text{Aa}}/\text{g}_{\text{toc}}$)

b) Cantitățile medii de NaOH ($\text{mg}_{\text{NaOH}}/\text{g}_{\text{toc}}$)

c) Cantitățile medii de Na_2S ($\text{mg}_{\text{Na}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{toc}}$)

d) Cantitățile medii de Na_2CO_3 ($\text{mg}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/\text{g}_{\text{toc}}$)

impregnate în tocătura de BRAD la presiune atmosferică și temperatură de 80 °C

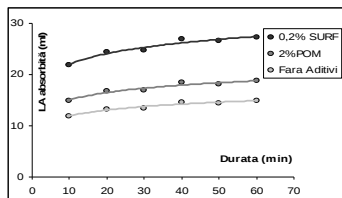
Figura 3.9 arată influența crescătoare a adaosului de fosfonat. Odata cu creșterea adaosului de agent tensioactiv crește și cantitatea de leșie și componenți ai acesteia impregnați în tocătură. Se confirmă totuși adaosul maximal de 0,3% fosfonat.

III.2.3 Comparații între aditivi

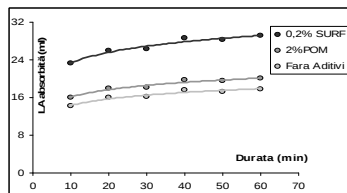
Influența duratei asupra impregnării comparative cu adaos de POM și surfactant.

În vederea acestei analize comparative s-au realizat grafice de evoluție atât pentru tocătura de brad cât și pe cea de plop în funcție de durată și temperatură la adaosuri maxime comparative ale aditivilor, respectiv 2%POM și 0,2%SURFACTANT.

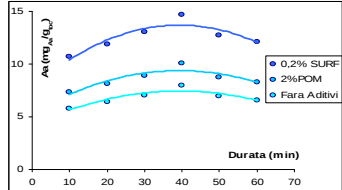
Rezultatele analizelor sunt reprezentate în figura 3.10 și figura 3.11. Se observă că, deși utilizat în adaosuri mult mai mari decât prescripțiile sale tehnice, totuși polioxometalatul folosit (chiar din noua generație) influențează mult mai puțin impregnarea decât agentul tensioactiv.



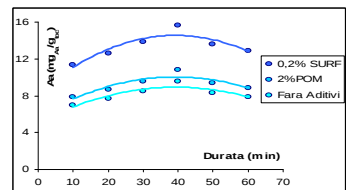
a) BRAD-durata, LA (ml), 2%POM – 0,2%SURF



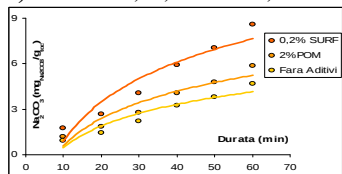
a) PLOP-durata, LA (ml), 2%POM – 0,2%SURF



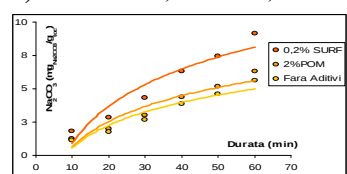
b) BRAD-durata, Aa, 2%POM – 0,2%SURF



b) PLOP-durata Aa, 2%POM – 0,2%SURF



e) BRAD-durata, Na_2CO_3 , 2%POM – 0,2%SURF



e) PLOP-durata, Na_2CO_3 , 2%POM – 0,2%SURF

Fig. 3.10 Influența duratei asupra impregnării leșiei, în tocătura de BRAD la presiune atmosferică, comparativ 2%POM – 0,2%SURF

Fig. 3.11 Influența duratei asupra impregnării leșiei, în tocătura de PLOP la presiune atmosferică, comparativ 2%POM – 0,2%SURF

III.3 Impregnarea sub presiune Condiții de lucru

Impregnările sub presiune s-au desfășurat în laboratoarele catedrei de celuloză și hârtie din Iași, pe fierbătorul rotativ iar analizele rezultatelor în laboratoarele SC SOMES SA.

S-a lucrat atât cu tocătură de brad cât și cu tocătură de plop, folosindu-se și adaosuri de 1-3% POM în soluție apoasă, pe lângă leșia albă în adaos de 20-22% alcalii active exprimate în NaOH, la o valoare a hidromodului de 3. Pentru completarea hidromodului s-a folosit leșie neagră rezultată din analizele anterioare. Această leșie s-a tratat cu apa oxigenată C=60% în vederea reactivării catalizatorului.

De asemenea s-au realizat impregnări cu agent tensioactiv la adaosuri cuprinse între 0,1 și 0,3% față de cantitatea de lemn absolut uscat, precum și cu polioxometalat la adaosuri cuprinse între 1 și 3% față de lemn absolut uscat.

S-au efectuat impregnări în diferite condiții de presiune (2–8 bar), temperatură (40–110 °C) și durată (10–60 min). S-a separat prin filtrare tocătura de leșia neagră reziduală (LNS), determinându-se cantitatea de leșie absorbită în urma fiecărui experiment.

Efectele impregnării au fost caracterizate, în urma analizei LNS, prin cantitatea de alcalii active exprimate în $\text{mg}_{\text{Aa}}/\text{g}_{\text{loc}}$. S-au mai urmărit atât evoluția cantității de leșie absorbită exprimată în ml, dar și evoluția penetrării componentelor leșiei albe (NaOH, Na_2S , Na_2CO_3) în tocătură.

III.3.1 Impregnare în absența aditivilor

Influența temperaturii asupra impregnării la diferite presiuni

Se reprezintă grafic absorbția leșiei albe cât și a celorlalți compuși ai acesteia atât în tocătura de brad cât și în cea de plop

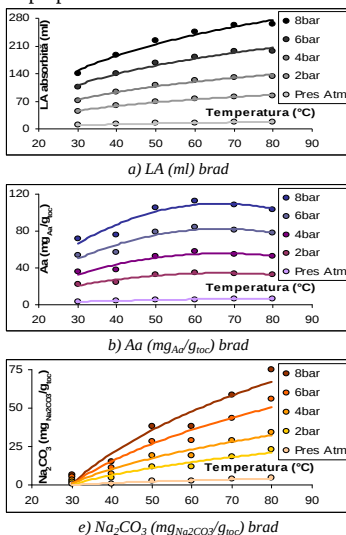


Fig. 3.12 Influența temperaturii asupra impregnării leșiei albe și a componenților săi tocătura de BRAD la diferite valori ale presiunii

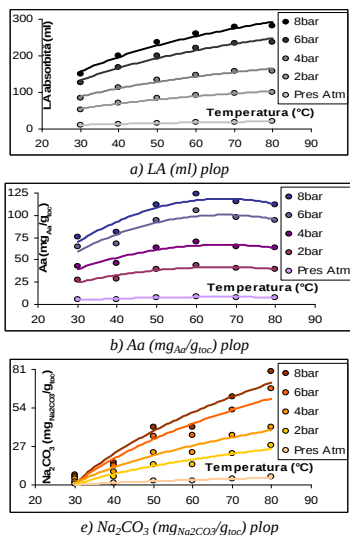


Fig. 3.13 Influența temperaturii asupra impregnării leșiei albe și a componenților săi tocătura de PLOP la diferite valori ale presiunii

Din figura 3.12 și figura 3.13 rezultă un același tip de evoluție ca și la presiune atmosferică, dar de 6 până la 16 ori mai intense:

- Impregnarea leșiei albe prezintă o evoluție continuu crescătoare
- Absorbția alcaliilor active, al NaOH și Na₂S, prezintă evoluții crescătoare până la temperaturi de 60 °C și descrescătoare odată cu creșterea în continuare a temperaturii
- Na₂CO₃ se absoarbe tot mai mult în tocătură, acumulându-se, fără a intra în reacție cu componenții lemnului

Realizând rapoarte ale valorilor impregnării la diferite presiuni față de presiunea atmosferică, din graficele reprezentate în figura 3.12 și figura 3.13 vom obține datele din tabelul 3.1:

Tabelul 3.1 Valorile absorbției leșiei și componenților analizați la 80 °C și diferite presiuni și rapoartele acestora față de impregnarea la presiune atmosferică

a) La impregnarea tocăturii de BRAD

Impregnarea leșiei și compuşilor săi în tocătură de BRAD la 80 °C						
		LA (ml)	Aa (mg _{Aa} /g _{toc})	NaOH (mg _{NaOH} /g _{toc})	Na ₂ S (mg _{Na2S} /g _{toc})	Na ₂ CO ₃ (mg _{Na2CO3} /g _{toc})
Presiune (bar)	Pres Atm	16.53	6.80	4.76	1.04	4.67
	2bar	82.63	32.25	23.80	5.20	23.34
	4bar	132.22	52.64	38.08	8.32	34.45
	6bar	196.56	77.40	57.12	12.48	56.01
	8bar	264.43	103.20	76.16	16.64	74.68
Raport față de Patm	2bar / Patm	5.00	4.74	5.00	5.00	5.00
	4bar / Patm	8.00	7.74	8.00	8.00	7.38
	6bar / Patm	11.89	11.38	12.00	12.00	12.00
	8bar / Patm	16.00	15.17	16.00	16.00	16.00
Medie ⇒						5 8 12 16

b) La impregnarea tocăturii de PLOP

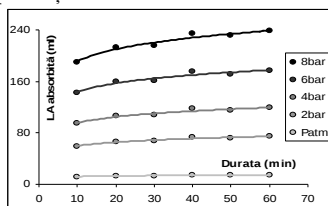
		Impregnarea leșiei și compuşilor săi în tocătură de PLOP la 80 °C					Medie ± V
		LA (ml)	Aa (mg _{Aa} /g _{roc})	NaOH (mg _{NaOH} /g _{roc})	Na ₂ S (mg _{Na₂S} /g _{roc})	Na ₂ CO ₃ (mg _{Na₂CO₃} /g _{roc})	
Presiune (bar)	Pres Atm	19.83	7.90	5.71	1.25	5.60	
	2bar	99.16	39.48	48.96	6.24	28.00	
	4bar	158.66	63.17	78.34	9.98	40.43	
	6bar	237.99	94.75	117.50	14.97	67.21	
	8bar	280.96	111.86	138.72	17.68	79.35	
Raport față de Palm	2bar / Palm	5.00	5.00	8.57	5.00	5.00	6
	4bar / Palm	8.00	8.00	13.71	8.00	7.22	9
	6bar / Palm	12.00	12.00	20.57	12.00	12.00	14
	8bar / Palm	14.17	14.17	24.29	14.17	14.17	16

Datele din tabelul 3.1 relevă faptul că:

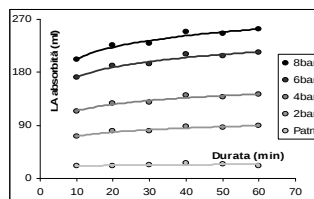
- impregnarea la presiune de 2 bar este în medie de 5 ori mai pronunțată decât la presiune atmosferică la tocătura de brad și de aproximativ 6 ori la cea de plop
- impregnarea la presiune de 4 bar este în medie de 8 ori mai pronunțată decât la presiune atmosferică la tocătura de brad și de aproximativ 9 ori la cea de plop
- impregnarea la presiune de 6 bar este în medie de 12 ori mai pronunțată decât la presiune atmosferică la tocătura de brad și de aproximativ 14 ori la cea de plop
- impregnarea la presiune de 8 bar este în medie de 16 ori mai pronunțată decât la presiune atmosferică

Influența duratei asupra impregnării sub presiune fără aditivi

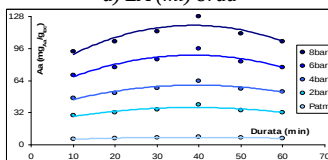
Pentru această analiză s-au reprezentat grafic evoluția impregnării leșiei albe și a compunșilor acesteia atât în tocătura de brad cât și în tocătura de plop în funcție de durată.



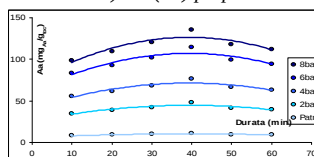
a) LA (ml) brad



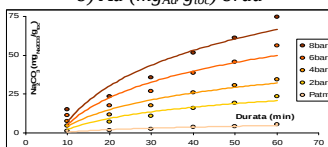
a) LA (ml) plop



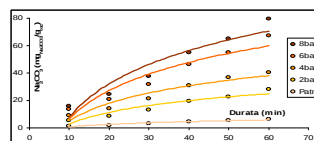
b) Aa (mg_{Aa}/g_{roc}) brad



b) Aa (mg_{Aa}/g_{roc}) plop



e) Na₂CO₃ (mg_{Na₂CO₃}/g_{roc}) brad



e) Na₂CO₃ (mg_{Na₂CO₃}/g_{roc}) plop

Fig. 3.14 Influența duratei asupra impregnării leșiei albe și a compunșilor săi tocătura de BRAD la diferite valori ale presiunii

Fig. 3.15 Influența duratei asupra impregnării leșiei albe și a compunșilor săi tocătura de PLOP la diferite valori ale presiunii

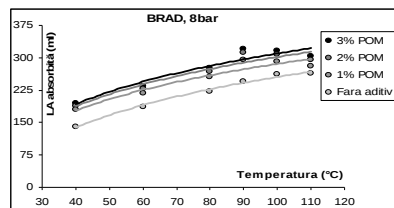
Figura 3.14 și figura 3.15 arată influența duratei asupra impregnării tocăturii de brad și respectiv plop, la diferite presiuni de impregnare. Se observă o evoluție continuu crescătoare a impregnării leșiei albe (ml). De asemenea, se observă o evoluție crescătoare până la durate de 40 minute și apoi descrescătoare pentru compunșii activi ai leșiei, ceea ce înseamnă că în condiții de impregnare mai severe (durată,

temperatură și presiune ridicată) aceștia încep să se consume în reacții cu componenții cei mai activi ai lemnului. Se mai observă o evoluție continuu crescătoare a conținutului de Na_2CO_3 în tocătură; acesta acumulându-se în lemn fără a intra în reacție. Se manifestă ca un component inactiv al leșiei albe.

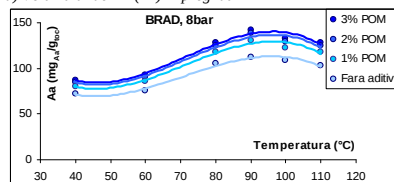
III.3.2 Impregnarea în prezența polioxometalaților

Influența adaosului de polioxometalat și a temperaturii asupra impregnării

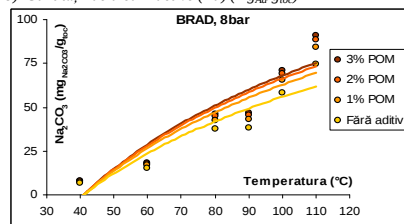
Pentru această analiză s-a reprezentat grafic evoluția impregnării leșiei albe precum și a componenților acesteia în funcție de temperatură la diferite adaosuri de POM și o valoare reprezentativă a presiunii.



a) Volumul de LA (ml) impregnat

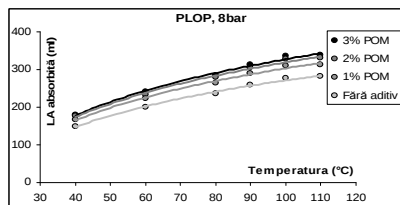


b) Cantități de alcalii active (Aa) ($\text{mg}_{\text{Aa}}/\text{g}_{\text{toc}}$)

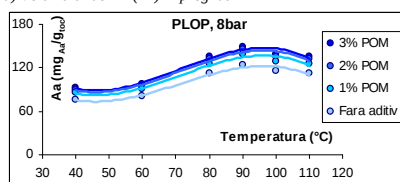


d) Cantități de Na_2CO_3 ($\text{mg}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/\text{g}_{\text{toc}}$)

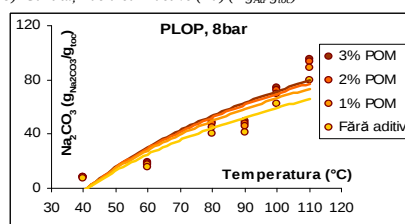
Fig. 3.16 Influența comparativă a adaosului de POM și a temperaturii asupra leșiei și a componenților acesteia, impregnați în tocătura de BRAD la presiune de 8 bar



a) Volumul de LA (ml) impregnat



b) Cantități de alcalii active (Aa) ($\text{mg}_{\text{Aa}}/\text{g}_{\text{toc}}$)



d) Cantități de Na_2CO_3 ($\text{mg}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/\text{g}_{\text{toc}}$)

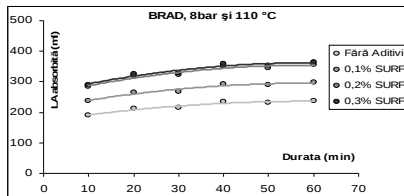
Fig. 3.17 Influența comparativă a adaosului de POM și a temperaturii asupra leșiei și a componenților acesteia, impregnați în tocătura de PLOP la presiune de 8 bar

Figurile 3.16 și 3.17 arată influența adaosului de polioxometalat asupra impregnării la presiune de 8 bar, funcție de temperatura de impregnare. Se observă că odată cu creșterea adaosului de POM crește continuu, volumul de leșie impregnat, împreună cu creșterea temperaturii de fierbere. Crește până la aproximativ 90 °C conținutul de alcalii active în tocătura de brad și plop, după care, odată cu începerea reacțiilor cu componenții lemnului, chiar dacă temperatura crește în continuare conținutul acestora în lemn scade. Conținutul de carbonat de sodiu crește continuu odată cu creșterea temperaturii și a adaosului de POM. Nu se înregistrează scăderi ale conținutului acestuia similare cu ale alcaliilor active, probabil datorită faptului că acesta nu intră în reacție cu componenții lemnului. Se observă că adaosul de 3%POM este unul maximal, peste care efectele în impregnare nu mai sunt scalabile, crescând doar costurile.

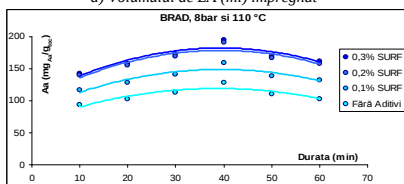
III.3.3 Impregnarea în prezența agenului tensioactiv DTPMP

Influența adaosului de agent tensioactiv și a duratei asupra impregnării

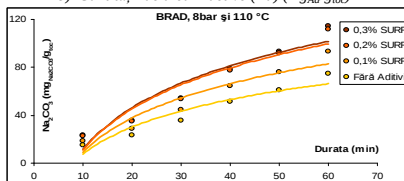
Pentru această analiză s-a reprezentat grafic evoluția impregnării leșiei albe precum și a componentelor acesteia în funcție de durată la diferite adaosuri de POM, o valoare reprezentativă a temperaturii și o valoare reprezentativă a presiunii. Datele din figurile 3.18 și 3.19 arată că odată cu creșterea adaosului de agent tensioactiv crește și volumul de leșie absorbită, precum și cantitățile de componente ai acesteia în tocătura impregnată. Există totuși o limită superioară a adaosului de surfactant și anume 0,3% față de lemn absolut uscat.



a) Volumului de LA (ml) impregnat

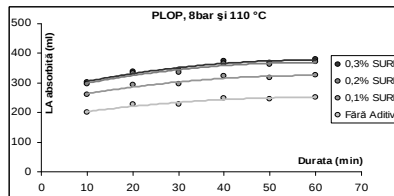


b) Cantități de alcalii active (Aa) (mg_{Aa}/g_{toc})

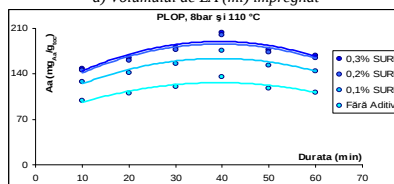


d) Cantități de Na_2CO_3 ($mg_{Na_2CO_3}/g_{toc}$)

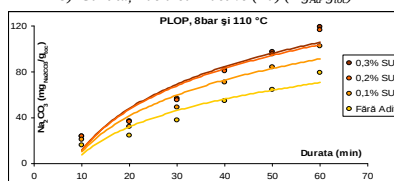
Fig. 3.18 Influența comparativă a adaosului de POM și a temperaturii asupra leșiei albe și componentelor acesteia impregnate în tocătura de BRAD la presiune de 8 bar



a) Volumului de LA (ml) impregnat



b) Cantități de alcalii active (Aa) (mg_{Aa}/g_{toc})

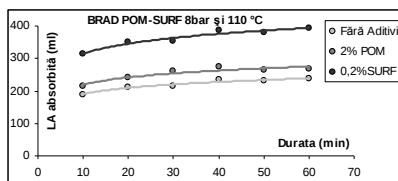


d) Cantități de Na_2CO_3 ($mg_{Na_2CO_3}/g_{toc}$)

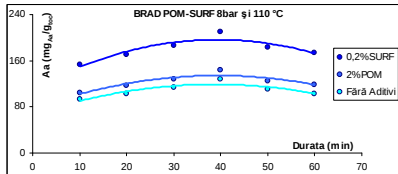
Fig. 3.19 Influența comparativă a adaosului de POM și a temperaturii asupra leșiei albe și componentelor acesteia impregnate în tocătura de PLOP la presiune de 8 bar

III.3.4 Comparații între adaos POM și adaos agent tensioactiv

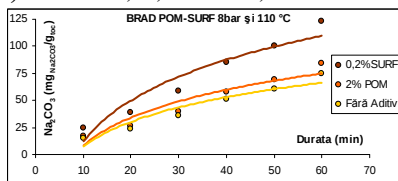
În vederea acestei analize comparative s-au realizat grafice de evoluție atât pentru tocătura de brad cât și pe cea de plop în funcție de durată și temperatură la adaosuri maxime comparative ale aditivilor, respectiv 2%POM și 0,2%SURFACTANT. Rezultatele analizelor sunt reprezentate în figurile 3.22 și 3.23. Se observă că, deși utilizat în adaosuri mult mai mari decât prescripțiile sale tehnice, totuși polioxometalatul folosit (chiar din noua generație) chiar la presiune ridicată influențează mult mai puțin impregnarea decât agentul tensioactiv.



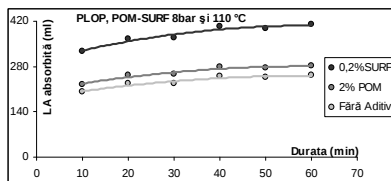
a) BRAD-durata, LA (ml), 2%POM – 0,2%SURF



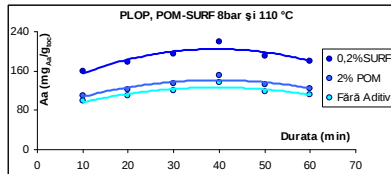
b) BRAD-durată, Aa, 2%POM – 0,2%SURF



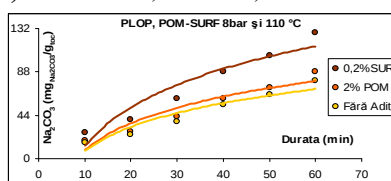
c) BRAD-durată, Na₂CO₃, 2%POM – 0,2%SURF



a) PLOP-durata, LA (ml), 2%POM – 0,2%SURF



b) PLOP-durata Aa, 2%POM – 0,2%SURF



c) PLOP- durata, Na₂CO₃, 2%POM – 0,2%SURF

Fig. 3.20 Influența duratei asupra cantității de LA impregnate în tocătura de BRAD la 8bar și 110 °C, comparativ 2%POM – 0,2%SURF

Fig. 3.21 Influența duratei asupra cantității de LA impregnate în tocătura de PLOP la 8bar și 110 °C, comparativ 2%POM – 0,2%SURF

Figura 3.20 și figura 3.21 arată faptul că agentul tensioactiv folosit influențează mult mai pronunțat impregnarea comparativ cu polioxometalatul, ceea ce ne duce la concluzia că această clasă de aditivi nu este potrivită pentru impregnare și fierbere. Având în vedere rezultatele deosebite obținute în delignificarea avansată și nepoluantă a plantelor anuale cu polioxometalați, o direcție de cercetare s-ar putea axa pe găsirea unor noi clase de polioxometalați potriviți și în general de noi aditivi și / sau catalizatori nepoluauți, pentru dezincrustarea tocăturii din lemn.

III.4 Concluzii - selecții

1. Impregnarea leșiei în tocătură, etapă importantă a fierberii lemnului cu alcalii depinde de caracteristicile lemnului, de compoziția leșiei, temperatură, presiune și durata procesului.
2. Având în vedere structura capilară diferită la rașinoase față de foiase aceste două specii lemnoase nu se pot amesteca în procesul de fierbere – riscul fierberii neuniforme și a cantității mari de refuz la sortare, (randamente reduse de fierbere) – este ridicat.
3. Atât temperatura cât și durata au o influență pozitivă asupra impregnării la presiune atmosferică. Temperatura are o influență mai mare decât durata asupra impregnării.
4. Odată cu creșterea temperaturii peste 70-80 °C și a duratei de impregnare peste 40 minute, încep și primele reacții ale componentilor activi ai leșiei albe cu componentii lemnului.
5. Având în vedere comportamentul Na₂CO₃ în timpul impregnării putem afirma faptul că acesta este un component inactiv al leșiei de fierbere.
6. Plopul se impregnează mai ușor datorită conținutului de vase cu lumen mai mare și fără punctuațiile traheidelor din brad.
7. Odată cu creșterea temperaturii de impregnare crește continuu și volumul de leșie impregnată atât în tocătura de brad cât și în tocătura de plop sau plop.

8. Presiunea influențează diferit impregnarea față de durată sau temperatură. Creșterea presiunii de impregnare duce la creșterea continuă și constantă atât a volumului de leșie impregnată, cât și a tuturor compuşilor acesteia în tocătură.
9. Polioxometalatul folosit, deși în adaos mult mai mare decât prescripțiile sale tehnice influențează mult mai slab impregnarea comparativ cu agentul tensioactiv folosit, chiar apropiat de rezultatele impregnării fără aditivi, ceea ce duce la concluzia că această clasă de aditivi, nu este potrivită pentru impregnare și fierbere. Este poate, nevoie de o altă generație de polioxometalați care să facă față în condițiile de impregnare și respectiv fierbere.
10. Beneficiile fosfonatilor utilizați ca aditivi sunt:
 - tocătura din lemn este mult mai rapid impregnată de leșia de fierbere, aceste beneficii sunt obținute prin reducerea tensiunii superficiale la nivelul porilor lemnului, astfel viteza de curgere capilară crește iar chimicalele au acces mai rapid în porii lemnului.
 - toate acestea duc la o fierbere mult mai uniformă și o creștere a cantității de celuloză de bună calitate obținută.

Direcții noi de cercetare

1. Avînd în vedere rezultatele deosebite obținute în delignificarea avansată și nepoluantă a plantelor anuale cu polioxometalați, o direcție de cercetare s-ar putea axa pe găsirea unor noi clase de polioxometalați potriviți și în general de noi aditivi și / sau catalizatori nepoluanti, pentru dezincrustarea tocăturii din lemn.
2. De asemenea, ar fi interesantă continuarea cercetărilor în direcția utilizării polioxometalaților pentru delignificarea altor specii lemnoase, cum ar fi salcia, fagul, molidul, sau specii de lemn repede crescătoare.
3. O altă direcție de cercetare ar putea fi aprofundarea mecanismelor de acțiune ale enzimelor asupra tocăturii din lemn, stocată pe haldă o durată de 3 luni. Utilizarea acelor specii de enzime cu acțiune selectivă asupra ligninei și/sau asupra rășinilor.

III.5 Bibliografie

1. V. Diaconescu, P. Obrocea – “Tehnologia celulozei și hârtiei” (vol.I), Editura Tehnica Bucuresti, 1974;
2. P. Obrocea, D. Gavrilescu – “Bazele fabricarii celulozei”, Editura Rotaprint, 1992;
3. P. Obrocea, C. Negrutu – “Celuloza și Hârtie”, 2001;
4. **Gheorghe Dutuc**, Grigore Crăciun, Dan Gavrilescu, Bogdan Botar, Alexandru Botar, Polioxometalatii – clasa noua de reactivi pentru delignificare, Celuloza și Hârtie, vol. 57, nr. 1, 2008, p. 32-40; ISSN: 1220 - 9848
5. **Gh. Dutuc**, G. Crăciun, A. Itu, D. Gavrilescu, A. Botar, B. Botar, Efecte ale aditivării cu polioxometalați asupra impregnării și fierberii celulozelor sulfat, Celuloza și Hârtie, nr. 3, 2008, p. 20-26, ISSN: 1220 – 9848
6. Grigore Crăciun, **Gheorghe Dutuc**, Adrian Itu, Dan Gavrilescu, Alexandru Botar, Bogdan Botar, Efectele aditivării cu polioxometalați asupra impregnării, Environment & Progress, publicație cotate CNCSIS C editată de Facultatea de Știința Mediului a Universitatii „Babes Bolyai” Cluj-Napoca, Nr.13 / 2009, pagina 20 - 26
7. Malkov, S., Tikka, P. and Gulichsen, J., Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions, Part 2. Paperi Puu **83**(2001)6, p. 468-473.
8. *Gustafsson, R. R., Jimenez, G., McKean, W., Chian, D. S.*: The role of impregnation and diffusion in pulping non-uniformity of softwood chips. Tappi Journal **72**(1989):8, 163–167.
9. Stone, J. E. & Forderreuther, C.: Studies of impregnation and diffusion into wood. Tappi **39**(1956):10, 679–683.
10. Malkov, S., Tikka, P., Gulichsen, J.: Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions, Part 1: Survey of impregnation process. To be published.
11. Novikov, G.Y., Yugova, A.N., Haramurza, L.V., Zharkova, A.P.: Intensification of chip impregnation and improvement of kraft pulp properties.
12. *Handbook of Pulp*. Edited by Herbert Sixta, Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30999-3, p211-212
13. Stone, J.E. and Förderreuther, C., Studies of impregnation and diffusion into wood. Tappi **39**(1956)10, pp. 679–683
14. Mantanis, G.I., Young, R.A., and Rowell, R.M., Swelling of wood, Part III. Effect of temperature and extractives on rate and maximum swelling. Holzforschung **49**(1995)3, pp. 239 - 248.
15. Chen, G.C., Application of a surfactant as a kraft pulping additive. Tappi J. **77**(1994)2, pp. 125 -128.
16. O’Leary, P. and Hodges, P.A., The relationship between full impregnation uptake and swelling of different fluids. Wood Sci. Tech. **35**(2001), pp. 217 - 227.

CAP. IV Cercetări privind fierberea tocăturii

IV.1 Cercetări privind fierberea fără aditivi, în fază de laborator

IV.1.1 Influența temperaturii de fierbere asupra caracteristicilor celulozei

Modul de lucru

Folosind instalația de fierbere din laboratorul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului – Colectiv Ingineria Hârtiei din cadrul Universității Tehnice “Gheorghe Asachi” din Iași, descrisă în capitolul 2, s-au efectuat fierberi la diferite valori ale temperaturii de fierbere.

Ciclul de fierbere a avut următoarea evoluție:

- încălzire la 115 °C,
- menținerea temperaturii la această valoare timp de 1 oră, în vederea definitivării procesului de impregnare,
- ridicarea temperaturii la palierul de fierbere stabilit,
- menținerea palierului temperaturii de fierbere o durată prestabilită,
- prelevarea de probe de leșie reziduală în vederea analizării
- degazarea și golirea fierbătorului
- splărea, defibrarea și sortarea celulozei obținute
- analiza leșiei reziduale, a celulozei sortate și a refuzului

Graficul de fierbere este redat în figura 4.1.

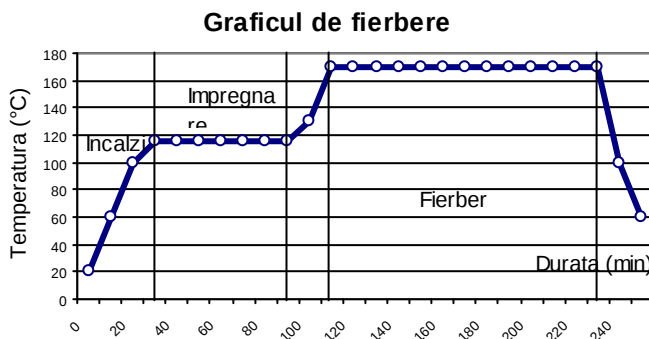


Fig. 4.1 Graficul de fierbere

Parametri utilizați

Tabelul 4.1 Parametri de fierbere folosiți pentru determinarea influenței temperaturii asupra fierberii

	F10-1 martor	F10-2 martor	F10-3 martor
Parametru	Valoarea		
Durata de impregnare, h	1 h	1 h	1 h
Durată palier, h	2.0 h	2.0 h	2.0 h
Temperatură impregnare, °C	115 °C	115 °C	115 °C
Temperatură palier, °C	170 °C	165 °C	160 °C
Hidromodul	3 : 1	3 : 1	3 : 1
Adaos alcalii active, %	20 %	20 %	20 %

După cum se poate observa din tabelul 4.1 s-au făcut teste de fierbere pentru temperaturi de palier descrescătoare de la 170 °C la 160 °C, menținându-se ceilalți parametri constanți.

Celuloza obținută s-a destrămat și sortat, determinându-se: cifra Kappa, randamentul total, randamentul în celuloză sortată, procentul de refuz la sortare, lungimea de rupere, rezistența la tracțiune, indicele și rezistența la plesnire, indicele și rezistența la sfâșiere. S-au efectuat de asemenea clasări de fibre.

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute au fost sintetizate prin analize de laborator în valori ale principalelor caracteristici papetare ale celulozei și sunt redată în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2 Rezultatele obținute în vederea caracterizării influenței temperaturii de fierbere asupra caracteristicilor celulozei naturale, obținută din tocătură de molid.

	F10-1 mator	F10-2 mator	F10-3 mator
Caracteristica	Valoarea		
Randamentul total, %	52.5 %	55.1 %	67.5 %
Randament în celuloză sortată, %	46.0 %	49.5 %	35.3 %
Refuz la sortare, %	6.5 %	8.7 %	32.2 %
Cifra Kappa	41.2	50.3	70.6
Fibră lungă, %	75.8 %	78.0 %	80.3 %
Fibră scurtă, %	16.7 %	18.3 %	18.1 %
Material fin, %	7.5 %	3.7 %	1.6 %
Rezistență la tracțiune, KN/m	6.8 KN/m	7.2 KN/m	7.2 KN/m
Lungime de rupere, km	9.2 km	10.3 km	10.5 km
Rezistență la plesnire, kPa	306.0 KPa	315.0 KPa	322.0 KPa
Indice de plesnire, kPa·m ² /q	3.9 kPa·m ² /q	4.2 kPa·m ² /q	4.4 kPa·m ² /q
Rezistența la sfâșiere, mN	501 mN	504 mN	510 mN
Indice de sfâșiere, mN·m ² /q	6.2 mN·m ² /q	6.4 mN·m ² /q	6.7 mN·m ² /q
Substanță uscată în LN, %	23.0 %	22.0 %	18.0 %

După cum se poate observa din tabelul 4.2, deși randamentul total și cifra Kappa crește continuu, randamentul în celuloză sortată înregistrează un maxim la temperatura de fierbere de 165 °C după care scade dramatic, odată cu creșterea semnificativă a procentului de refuz la sortare.

Se remarcă, faptul că fierberea la temperatura de 160 °C duce la obținerea unei celuloze cu un grad de dezincrustare exprimat prin cifra Kappa de 70,6 dar și un procent de refuz la sortare foarte mare, de 32,2%.

În condițiile trecerii amestecului de fibre și aşchii printr-un defibrator, s-ar fi putut totuși obține o pasta de celuloză, care ar fi putut fi folosită pentru fabricarea hârtiilor de ambalaj [7].

Clasarea de fibră efectuată pe celuloza sortată relevă o creștere continuă a procentului de fibră lungă, concomitent cu reducerea procentului de material fin și aceasta datorită reducerii vitezei reacțiilor de exfoliere din timpul fierberii în masă, datorită reducerii temperaturii de fierbere.

Toți ceilalți parametri înregistrează valori crescătoare odată cu scăderea temperaturii de fierbere până la 160 °C, ceea ce ar însemna că odată cu scăderea temperaturii de fierbere, cresc caracteristicile papetare ale celulozei sortate obținute. Luând însă în calcul valoarea foarte mică a randamentului în celuloză sortată, nu s-au făcut experimente și la valori mai mici ale temperaturii de fierbere, pentru că s-ar fi obținut prea puțină celuloză sortată pentru analize.

În concluzie, valorile maxime ale randamentului în celuloză sortată s-au obținut la valori ale temperaturii de 165-170 °C și nu la valori mai mici ale temperaturii de fierbere, deci reducerea temperaturii de fierbere nu duce la creșteri ale randamentului în celuloza sortată [4].

IV.1.2 Influența duratei de fierbere asupra caracteristicilor celulozei

Pentru analiza influenței duratei de fierbere asupra caracteristicilor celulozei s-au realizat două seturi de fierberi fără aditivi cu parametrii din tabelul 4.3. Primul set la un adaos de alcalii active e de 20%, al doilea, tot cu reducerea duratei de la 2 la 1,5h dar cu adaos de alcalii active de 22%.

Tabelul 4.3 Parametrii de fierbere folosiți pentru analiza influenței duratei de fierbere fără aditivi, asupra caracteristicilor celulozei, la adaos de alcalii active de 22%

Parametrul	F10-4 mator	F11-1 mator
Durata de impregnare, h	1 h	1 h
Durată palier, h	2.0 h	1.5 h
Temperatură impregnare, °C	115 °C	115 °C
Temperatură palier, °C	170 °C	170 °C
Hidromodul	3:1	3 : 1
Adaos alcalii active, %	22 %	22 %

Tabelul 4.4 Rezultatele obținute în vederea caracterizării influenței duratei de fierbere asupra fierberii și a caracteristicilor celulozei naturale, obținută din tocătură de molid. Adaos alcalii active 22% cu reducere durată de la 2h la 1,5h

Parametrul	F10-4 mator	F11-1 mator
η_{total} , %	47.2 %	62.7 %
$\eta_{\text{cel sortata}}$, %	45.1 %	51.2 %
Refuz la sortare, %	3.2 %	11.5 %
Cifra Kappa	28.5	54.3
FL %	68.8 %	80.1 %
FS %	10.7 %	17.6 %
MF %	20.5 %	2.3 %
Rezistența la tracțiune, KN/m	5.4 KN/m	7.1 KN/m
Lungime de rupere, km	6.8 km	9.3 km
Rezistența la plesnire, kPa	244.3 KPa	445.0 KPa
Indice de plesnire, kPa·m ² /g	2.8 kPa·m ² /g	5.1 kPa·m ² /g
Rezistența la sfâșiere, mN	350 mN	880.0 mN
Indice de sfâșiere, mN·m ² /g	4.2 mN·m ² /g	12.4 mN·m ² /g
Substanță uscată în LN, %	28.0 %	17.6 %

Tabelul 4.4 arată o creștere substanțială atât a randamentului total (de la 47,2% la 62,7%) dar mai ales a randamentului în celuloză sortată (de la 45,1% la 51,2%). Cifra Kappa manifestă o creștere substanțială până la valoarea de 54,3. Ne situăm așadar în domeniul celulozelor de mare randament.

În concluzie, menținând adaosuri de alcalii active ridicate o durată de timp scurtă (1,5h) și la temperaturi de fierbere ridicate (170 °C) se pot obține celuloze de mare randament cu caracteristici fizico-mecanice foarte bune [5].

IV.1.3 Influența adaosului de alcalii active asupra caracteristicilor celulozei

Parametri utilizați

Se folosește același mod de lucru ca și cel de la determinarea influenței temperaturii de fierbere asupra caracteristicilor celulozei, cu specificarea faptului că se va reduce adaosul de alcalii active de această dată, menținând ceilalți parametri constanți [1,2].

Parametrii setului de fierberi sunt redați în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5 Parametri fierbere pentru analiza influență adaos alcalii active asupra fierberii la 170 °C

Parametrul	F10-4 mator	F10-5 mator	F10-6 mator	F10-7 mator
	Valoarea			
Durata de impregnare, h	1 h	1 h	1 h	1 h
Durată palier, h	2.0 h	2.0 h	2.0 h	2.0 h
Temperatură impregnare, °C	115 °C	115 °C	115 °C	115 °C
Temperatură palier, °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C
Hidromodul	3:1	3:1	3:1	3:1
Adaos alcalii active, %	22 %	20 %	18 %	16 %

Rezultate și discuții

Rezultatele fierbere sunt concretizate prin determinarea randamentului total și în celuloză sortată, a procentului de refuz la sortare, precum și prin caracterizarea celulozei folosind aceleași analize de laborator. Toate aceste rezultate sunt sintetizate în tabelul 4.6.

Tabelul 4.6 Rezultate fierberi pentru analiză influență adaos alcalii active asupra fierberii la 170 °C

Caracteristica	F10-4 mator	F10-5 mator	F10-6 mator	F10-7 mator
	Valoarea			
Randamentul total, %	47.2 %	50.2 %	58.3 %	71.0 %
Randament în celuloză sortată, %	45.1 %	47.5 %	51.6 %	55 %
Refuz la sortare, %	3.2 %	4.5 %	6.7 %	14.3 %
Cifra Kappa	28.5	32.0	42.0	61.3
Fibră lungă, %	68.8 %	73.4 %	78.0 %	73.0 %
Fibră scurtă, %	10.7 %	15.5 %	18.7 %	16.7 %
Material fin, %	20.5 %	11.1 %	3.3 %	10.3 %
Rezistența la tracțiune, KN/m	5.4 KN/m	6.1 KN/m	7.1 KN/m	7.5 KN/m
Lungime de rupere, km	6.8 km	8.4 km	9.5 km	8.8 km
Rezistența la plesnire, kPa	244.3 KPa	290.0 KPa	308.0 KPa	312.0 KPa
Indice de plesnire, kPa·m ² /q	2.8 kPa·m ² /q	3.5 kPa·m ² /q	4.1 kPa·m ² /q	4.5 kPa·m ² /q
Rezistența la sfâșiere, mN	350 mN	440 mN	495 mN	503 mN
Indice de sfâșiere, mN·m ² /q	4.2 mN·m ² /q	5.8 mN·m ² /q	6.3 mN·m ² /q	6.5 mN·m ² /q
Substanță uscată în LN, %	28.0 %	27.0 %	24.0 %	15.0 %

Analizând tabelul 4.6 observăm că din punct de vedere al randamentului total acesta crește continuu odată cu reducerea adaosului de alcalii active. Din acest punct de vedere ar însemna că obținerea celulozelor de mare randament este favorizată de reducerea adaosului de alcalii active [3]. Analizând însă evoluția randamentului în celuloză sortată observăm că valoarea acestuia crește crește continuu pentru fierberi la temperaturi de 170 °C. Refuzul la sortare crește dar până la nivele acceptabile de 14,7%. Cifra Kappa crește constant, până la valori de 61 specifice celulozelor de mare randament. Lungimea de rupere crește până la valori de 9-10 km, toate celelalte caracteristici fizico-mecanice înregistrează creșteri ușoare, în timp ce conținutul de substanță uscată în leșia neagră slabă scade până la valori de 15%.

În concluzie, odată cu menținerea temperaturii de fierbere la valori mai ridicate (170 – 175°C), o reducerea a adaosului de alcalii active până la valori acceptabile de 16 – 18% , la durate de fierbere relativ de 2 ore duc la obținerea de celuloze cu randamente ridicate[4].

Analizând cei 3 factori de influență asupra fierberii și anume temperatura, durata și adaosul de alcalii active, constatăm că cele mai bune rezultate, în vederea obținerii de celuloze de mare randament [6], se ating în următoarele condiții:

- Fierberea la temperaturi relativ ridicate
- Fierberea la durate relativ scăzute
- Fierberea la adaosuri de alcalii active relativ ridicate

IV.2 Cercetări privind fierberea cu aditivi în fază de laborator

IV.2.1 Fierberi cu adaos de antrachinonă (AQ)

Influența adaosului de antrachinonă

Pentru analiza influenței adaosului de antrachinonă, s-au realizat două seturi de fierberi în care s-au menținut toți ceilalți parametri constanți, modificându-se doar adaosul de antrachinonă. Parametrii fierberilor realizate sunt descriși în tabelul 4.7.

Tabelul 4.7 Parametri fierbere pentru analiza influenței adaosului de antrachinonă la adaos Aa=22%

Parametrul	F4-1AQ	F4-2AQ
Durata de impregnare, h	1 h	1 h
Durată palier, h	1.5 h	1.5 h
Temperatură impregnare, °C	115 °C	115 °C
Temperatură palier, °C	170 °C	170 °C
Hidromodul	3 : 1	3 : 1
Adaos alcalii active, %	22 %	22 %
Adaos AQ, %	0.1 %	0.3 %

Ținând cont de concluziile de la fierberile realizate fără aditivi, s-au folosit condițiile necesare obținerii pastelor fibroase de mare randament și anume temperaturi de fierbere ridicate, durate de fierbere reduse și adaosuri de alcalii active ridicate. Astfel setul de fierberi s-a realizat la temperaturi de fierbere de 170 °C și durată de 1,5 ore. Rezultatele analizelor sunt incluse în tabelul 4.8.

Tabelul 4.8 Rezultate fierberi pentru analiza influenței adaosului de antrachinonă la adaos Aa=22%

Parametrul	F4-1AQ	F4-2AQ
η_{total} , %	62.50 %	58.70 %
$\eta_{\text{cel sortat}}$, %	52.10 %	54.30 %
Refuz la sortare, %	8.5 %	6.7 %
Cifra Kappa	58.3	55.6
FL %	83.60 %	84.20 %
FS %	15.60 %	15.80 %
MF %	0.80 %	0.00 %
Rezistența la tracțiune, KN/m	7.50 KN/m	8.30 KN/m
Lungime de rupere, km	9.60 km	9.80 km
Rezistența la plesnire, kPa	510 kPa	612 kPa
Indice de plesnire, kPa·m ² /g	6.2 kPa·m ² /g	6.8 kPa·m ² /g
Rezistența la sfășiere, mN	775 mN	784 mN
Indice de sfășiere, mN·m ² /g	10.3 mN·m ² /g	10.9 mN·m ² /g
Substanță uscată în LN, %	18.4 %	19.4 %

Rezultatele setului de fierberi redate în tabelul 4.8 arată că randamentul în celuloză sortată crește cu două unități, de la 52,1% la 54,3%, odată cu reducerea conținutului de refuz la sortare, de la 8,5% la 6,7%; cifra Kappa a scăzut cu trei unități, de la 58,3 la 55,6.

Caracteristicile de rezistență al celulozei obținute au crescut odată cu creșterea conținutului de antrachinonă de la 0,1% la 0,3%. Astfel clasarea de fibră, indică o creștere ușoară a conținutului de fibră

lungă la 84,2% odată cu dispariția conținutului de material fin (care nu a putut fi decelat prin analizele realizate). Rezistența la tracțiune indică o creștere ușoară de la 7,5 KN/m la 8,3 KN/m, indicele de sfâșiere crește ușor de la 10,3 mN·m²/g la 10,9 mN·m²/g.

Tabelul 4.8 arată că în condițiile unui adaos de leșie mai mic cu 10% se obțin parametri de proces foarte buni ($\eta_{\text{cel sortată}} = 52,1\%$, $Kappa = 58,3$), caracteristici specifice obținerii unor celuloze de mare randament (se observă ca procentul de refuz este încă la limita admisibilă în industrie).

IV.2.2 Fierberi cu adaos de agenți tensioactivi

Influența adaosului de agent tensioactiv

Pentru analiza influenței adaosului de fosfonat de sodiu, s-a realizat un set de fierberi în care s-au menținut toți ceilalți parametri constanți, modificându-se doar adaosul de agent tensioactiv. Parametrii fierberilor realizate sunt descriși în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9 Parametri fierberilor pentru analiza influenței adaosului de agent tensioactiv

Parametrul	F4Surf	F2-1Surf	F3-3Surf	F3-4Surf	F3-5Surf
Durată de impregnare, h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h
Durată palier, h	1,5 h	1,5 h	1,5 h	1,5 h	1,5 h
Temperatură impregnare, °C	115 °C	115 °C	115 °C	115 °C	115 °C
Temperatură palier, °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C	170 °C
Hidromodul	3 : 1	3 : 1	3 : 1	3 : 1	3 : 1
Adaos alcalii active, %	22 %	22 %	22 %	22 %	22 %
Adaos surfactant, %	3%	2%	1%	0,50%	0,25%

Fierberile s-au realizat la un adaos de alcalii active de 22%. Ținând cont de concluziile de la fierberile realizate fără aditivi, s-au folosit condițiile necesare obținerii celulozelor de mare randament și anume temperaturi de fierbere ridicate, durate de fierbere reduse și adaosuri de alcalii active ridicate. Astfel fierberile s-au realizat la temperaturi de fierbere de 170 °C și durată de 1,5 ore. Rezultatele analizelor sunt incluse în tabelul 4.10.

Tabelul 4.10 Rezultatele fierberilor pentru analiza influenței adaosului de agent tensioactiv

Parametrul	F4Surf	F2-1Surf	F3-3Surf	F3-4Surf	F3-5Surf
η_{total} %	52,3 %	53,4 %	52,4 %	59,6 %	70,3 %
$\eta_{\text{cel sortată}}$ %	41,8 %	42,1 %	45,9 %	56,7 %	41,7 %
Refuz la sortare, %	10,5 %	9,6 %	9,8 %	13,6 %	37,7 %
Cifra Kappa	50,2	51,2	50,6	54,3	76,7
FL %	80,2 %	83,7 %	86,0 %	76,3 %	74,2 %
FS %	12,0 %	15,3 %	14,0 %	21,7 %	22,7 %
MF %	7,8 %	1,0 %	0,0 %	2,0 %	3,1 %
Rezistență la tracțiune, KN/m	5,3 KN/m	5,4 KN/m	5,2 KN/m	5,6 KN/m	5,4 KN/m
Lungime de rupere, km	7,0 km	6,9 km	7,7 km	8,5 km	7,2 km
Rezistență la plesnire, kPa	252,0 KPa	237,0 KPa	249,0 KPa	336,0 KPa	278,0 KPa
Indice de plesnire, kPa·m ² /g	3,3 kPa·m ² /g	3,0 kPa·m ² /g	3,3 kPa·m ² /g	4,8 kPa·m ² /g	3,2 kPa·m ² /g
Rezistență la sfâșiere, mN	482,0 mN	595,0 mN	586,0 mN	707 mN	515 mN
Indice de sfâșiere, mN·m ² /g	6,3 mN·m ² /g	7,4 mN·m ² /g	7,7 mN·m ² /g	9,7 mN·m ² /g	6,1 mN·m ² /g
Substanță uscată în L.N. %	21,4 %	23,3 %	24,1 %	20,6 %	16,5 %

Rezultatele setului de fierberi redată în tabelul 4.10 arată că randamentul total și randamentul în celuloză sortată rămâne aproape constant chiar dacă reducem adaosul de agent tensioactiv până la 1% inclusiv. Aceeași evoluție o au și caracteristicile celulozei obținute. Această evoluție indică faptul că adaosul de 1% DTPMP față de cantitatea de lemn absolut uscat, reprezintă un adaos maximal. Oricum valorile realizate indică faptul că încă ne situăm în domeniul celulozelor papetare de mare randament ($\eta_{\text{total}} = 52 - 54\%$, $\eta_{\text{cel sortată}} = 42 - 46\%$, $Kappa = 50 - 51$, $\text{Refuz} = 10\%$). Odată cu reducerea adaosului de agent tensioactiv la 0,5% crește cantitatea de refuz la sortare la limita superioară admisibilă (13,6%), însă la un adaos de 0,5% surfactant se observă că se trece deja în domeniul celulozelor de mare randament, unde este necesară deja defibarea înaintea altor operații ale amestecului celuloză-refuz. Putem afirma că limita inferioară pentru adaosul de agent tensioactiv folosit este 0,25% față de cantitatea de lemn absolut uscat.

IV.2.3 Comparații între fierberi cu antrachinonă și fosfonat de sodiu

Vom compara influența unui adaos mediu de antrachinonă și a unui adaos mediu de agent tensioactiv asupra procesului de fierbere și asupra caracteristicilor celulozei obținute[7].

În același timp vom alege acei parametri de fierbere care duc la obținerea unor celuloze papetare de mare randament și anume temperatură ridicată, durată redusă de fierbere și adaos relativ ridicat de alcalii active[8]. Parametri de fierbere sunt redați în tabelul 4.11.

Tabelul 4.11 Parametri fierberilor comparative antrachinonă - surfactant

Parametrul	F8-8Surf	F1-3AQ
Durată de impregnare, h	1 h	1 h
Durată palier, h	1.5 h	1.5 h
Temperatură impregnare, °C	115 °C	115 °C
Temperatură palier, °C	170 °C	170 °C
Hidromodul	3 : 1	3 : 1
Adaos alcalii active, %	20 %	20 %
Adaos surfactant sau AQ, %	1%	0.3 %

Tabelul 4.12 Rezultatele fierberilor comparative antrachinonă - surfactant

Parametrul	F8-8Surf	F1-3AQ
η_{total} , %	60.7 %	69.30 %
$\eta_{\text{cel sortat}}$, %	50.5 %	62.40 %
Refuz la sortare, %	14.8 %	13.5 %
Cifra Kappa	51.4	60.3
FL %	74.4 %	85.80 %
FS %	7.8 %	12.60 %
MF %	17.8 %	1.60 %
Rezistență la tracțiune, KN/m	7 KN/m	9.60 KN/m
Lungime de rupere, km	9.3 km	10.80 km
Rezistență la plesnire, kPa	346.0 kPa	745 kPa
Indice de plesnire, kPa·m ² /g	4.5 kPa·m ² /g	7.8 kPa·m ² /g
Rezistență la sfâșiere, mN	800.0 mN	785 mN
Indice de sfâșiere, mN·m ² /g	10.3 mN·m ² /g	10.9 mN·m ² /g
Substanță uscată în LN, %	20.7 %	17.1 %

Randamentul în celuloză sortată este mai mare la fierberi cu adaos de antrachinonă (62,4%), decât la fierberile cu adaos de surfactant (50,5%). Cantitatea de refuz la sortare este mai mică (13,5%) la adaosuri de AQ decât în cazul adaosurilor de surfactant (14,8%). Caracteristicile celulozei obținute sunt în totalitate mai mari la fierberile cu adaos de antrachinonă decât la fierberile cu adaos de surfactant. Tabelul 4.12 arată influența mai pronunțată a antrachinonei, decât a agentului tensioactiv folosit.

IV.2.4 Fierberi cu adaos mixt AQ - surfactant

Trebuie să menționăm faptul că agentul tensioactiv reduce tensiunea superficială la interfața lichid-solid crescând astfel, atât viteza de difuzie a compușilor activi ai leșiei spre miezul lemnului, cât și viteza de difuzie a produșilor de reacție spre exterior.

Antrachinona, pe de altă parte are efecte de înlocuire a sulfurii de sodiu și protejare a fibrei de celuloză în reacțiile de delignificare și astfel la creșterea caracteristicilor fizico-mecanice ale celulozei obținute cu un randament mai mare.

În consecință considerăm că cei doi agenți pot fi complementari în procesul de fierbere, poate exista chiar cu acțiune sinergetică alor, astfel încât s-au realizat și două fierberi cu adaos mixt ; 1% agent tensioactiv și 0,2% antrachinonă. Parametrii de fierbere utilizați în cele două fierberi sunt redați în tabelul 4.13.

Tabelul 4.13 Parametri fierberilor cu adaos mixt antrachinonă - surfactant

Parametrul	F10AQ-SURF	F10-1AQ-SURF
Durată de impregnare, h	1 h	1 h
Durată palier, h	1.0 h	1.0 h
Temperatură impregnare, °C	115 °C	115 °C
Temperatură palier, °C	170 °C	160 °C
Hidromodul	3 : 1	3 : 1
Adaos alcalii active, %	18 %	20 %
Adaos surfactant, %	0.2 %	0.2 %
Adaos surfactant sau AQ, %	1 %	1 %

Prima fierbere s-a desfășurat cu adaos de 18% alcalii active și temperatură de fierbere de 170°C iar în cadrul celei de-a doua fierberi s-a redus temperatura de fierbere la 160 °C, crescând însă adaosul de alcalii active la 20%. Ambele fierberi s-au efectuat la durate de numai 1h. Rezultatele celor două fierberi sunt sintetizate în tabelul 4.14.

Tabelul 4.14 Rezultatele fierberilor cu adaos mixt antrachinonă - surfactant

Parametrul	F10AQ-SURF	F10-1AQ-SURF
η_{total} , %	73.1 %	70.3 %
$\eta_{\text{cel sortat}}$, %	64.3 %	62.4 %
Refuz la sortare, %	10.6 %	9.3 %
Cifra Kappa	52.6	58.3
FL %	85.60 %	82.30 %
FS %	12.60 %	17.70 %
MF %	1.80 %	0.00 %
Rezistență la tracțiune, KN/m	9.80 KN/m	9.30 KN/m
Lungime de rupere, km	10.50 km	9.80 km
Rezistență la plesnire, kPa	781 kPa	779 kPa
Indice de plesnire, kPa·m ² /g	8.2 kPa·m ² /g	8.0 kPa·m ² /g
Rezistență la sfâșiere, mN	810 mN	793 mN
Indice de sfâșiere, mN·m ² /g	9.9 mN·m ² /g	8.8 mN·m ² /g
Substanță uscată în LN, %	21.6 %	23.8 %

Analizând rezultatele fierberilor cu adaos mixt AQ-SURF, din tabelul 4.14 constatăm că în ambele situații randamentele de fierbere sunt mari, la fel și randamentele în celuloză sortată, iar cantitatea de refuz la sortare se menține la aproximativ 10%, limită rezonabilă pentru producerea celulozelor papetare de mare randament. Putem afirma că cei doi aditivi folosiți la fierbere au o acțiune sinergetică ajutând la delignificarea avansată a tocăturii și protejarea, în același timp a celulozei obținute.

IV.3 Simulări fierberi folosind programe dedicate (API Max)

În vederea realizării unor simulări de fierbere, s-a folosit programul software API Max, realizat de firma API (American Process for Industry). La dezvoltarea acestui program a participat și autorul tezei, o perioadă de 1 an, în calitate de inginer de testare și consultanță tehnologică.

Programul permite, ca folosind utilaje, și conexiunile dintre ele existente în baza de date, să se poată descrie o întreagă instalație sau o întreagă fabrică de celuloză și hârtie.

Fiecare utilaj are înserată o procedură de calcul tehnologic, care se poate ajusta funcție de tehnologia folosită. Aceasta procedură de calcul folosește parametri tehnologici specifici fiecărei tehnologii aplicată.

De asemenea legăturile dintre utilaje se realizează prin fluxuri (streamuri) de intrări și ieșiri. Fiecare flux de intrări este specific și anume, există fluxuri pentru: tocătură, leșie albă, verde, neagră, aer comprimat, abur, alte chimicale (NaOH, Na_2SO_4 , Cl_2 , ClO_2 , var, etc), etc. Fiecărui flux i se atribuie câteva proprietăți specifice, cum ar fi:

- Fluxului de NaOH i se atribuie: debit masic, debit volumetric, concentrație a soluției, temperatură, pH
- Fluxului de leșie albă i se atribuie: debit masic, debit volumetric, conținut de alcalii active, alcalii efective, alcalii totale, conținut de Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2S , sulfiditate, presiune, temperatură
- Fluxului de abur i se atribuie: debit masic, debit volumetric, temperatură, presiune, grad de saturatie, conținut de vapori

După realizarea instalației prin alegerea utilajelor din baza de date și realizarea legăturilor dintre acestea, se pot folosi senzori din baza de date, pentru a se putea urmări efectele modificărilor realizate la intrare, atât din punctul de vedere al fluxurilor, cât și a parametrilor de proces.

Următoarea fază este aceea a stabilirii ordinii de calcul a modificărilor realizate, de obicei în ordinea fluxului tehnologic, așa cum se arată în figura 4.2.

Odată începută procedura de calcul, aceasta se desfășoară până când se ajunge la convergență atât între fluxuri cât și între parametri tehnologici impuși. Acolo unde există setări în afara domeniului maxim admisibil (permis de limitele tehnologice specifice fiecărei tehnologii de fabricație), apare o alarmă indicând locul unde se consideră setare necorespunzătoare. Odată corectată setarea respectivă, calculul continuă, până la final.

Odată finalizat calculul se pot vedea noile valori ale fluxurilor, fie la ieșire fie la intrare, în funcție de modul de setare al parametrilor și al secvenței de calcul.

De asemenea, utilizând acest program software, se pot realiza simulări privind bilanțul de materiale și bilanțul energetic folosind senzorii corespunzători fiecărei aplicații.

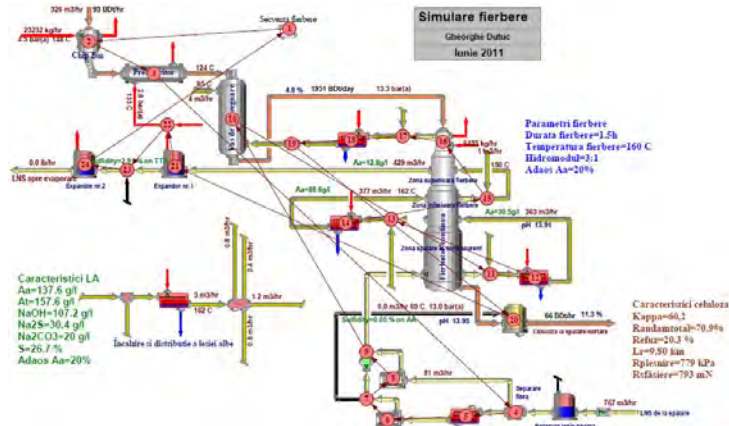


Fig. 4.2 Schema instalației de simulare a fierberilor cu procedura de calcul inclusă

IV.4 Elemente de cinetica fierberii

Scopul acestui subiect este definirea caracteristicilor pentru domeniul fierberilor de mare randament. Astfel, vom folosi modelul factorului H definit prin ecuația (4.1) :

(4.1) H = integral from t_0 to t of k_L * dt = integral from t_0 to t of e^{(43,19 - 16113/T)} * dt

în care: k_L- viteza relativă de delignificare, t și t_0 limitele duratei de fierbere, T-temperatura de fierbere exprimată în K

În acest caz ecuația vitezei relative de delignificare este data de ecuația (4.2)

(4.2) k = e^{(43,19 - 16113/T)}

Factorul H reprezintă suprafața cuprinsă între curba k=f (T) și axa timpului (t). Spre exemplu, pentru temperatura de 170°C și durata fierberii la această temperatură de o oră, valoarea factorului H este 925. Perioada de încălzire contribuie la valoarea factorului H cu 150-250 unități. Marea proprietate a factorului H este aceea că pentru aceeași valoare a sa, randamentul și proprietățile celulozei sunt constante, indiferent de temperatura utilizată [2].

Mod de lucru

Pentru fiecare situație de fierbere se realizează tabelar graficul de fierbere T(K) = f(t_{ore}). Pentru fiecare zonă din graficul de fierbere se calculează viteza relativă de delignificare conform ecuației (4.2): Valorile acestei viteze pentru fierberea martor luată ca exemplu, sunt redată în tabelul 4.15

Tabelul 4.15 Calculul constantei vitezei de delignificare pentru fierberea F10-3

Durată (h)	Temperatura (°C)	Temperatura (K)	lnK= 43.19- (13400/RT)	k - constanta vitezei de delignificare
0	20	293.15	-11.79	0.0000076
0.1	115	388.15	1.67	5.31
1 h	115	388.15	1.67	5.31
1.2	165	438.15	6.41	606.06
2.2	165	438.15	6.41	606.06
2.3	80	353.15	-2.45	0.09

Valoarea factorului H este dată de suprafața cuprinsă între curba k și axa timpului. Determinarea acestei valori se face fie prin integrare pe fiecare porțiune a graficului și însumarea tuturor valorilor fie folosind programul Origin, ca în cazul de față.

Rezultate și discuții

Valorile factorului H pentru câteva fierberi reprezentative sunt redată în tabelul 4.16.

Tabelul 4.16 Valorile factorului H în câteva situații de fierbere reprezentative

	F10-12 martor	F10-6 martor	F10-9 martor	F5AQ	F4-1AQ	F4-1 SURF	F3 SURF	F8 SURF	F11AQ-SURF	F11AQ-SURF
Durata incalzire la temp de impregnare (ore)	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h
Durata impregnare (ore)	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h
Durata incalzire de la temp impregnare la temp de fierbere (ore)	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h	0.1 h
Durata de fierbere la palier (ore)	1.5 h	2.0 h	2.0 h	2 h	1.5 h	1.5 h	2.0 h	1.5 h	1.0 h	1.0 h
Temperatura impregnare (°C)	115 °C	115 °C	115 °C	115 °C	115 °C	115 °C	115 °C	115 °C	115 °C	115 °C
Temperatura fierbere (°C)	170 °C	170 °C	165 °C	165 °C	170 °C	165 °C	170 °C	170 °C	170 °C	165 °C
Hidromodul	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Adaos Aa (NaOH) (%)	22 %	18 %	20 %	20 %	22 %	22 %	18 %	18 %	18 %	20 %
Adaos AQ, (% fata de lemn a.u.)	0%	0%	0%	0.1 %	0.1 %	0%	0%	0%	0.2 %	0.2 %
Adaos SURF, (% fata de lemn a.u.)	0%	0%	0%	0%	0%	3%	1%	1%	0.5%	0.5%
Randament total, %	63.0 %	58.3 %	55.3 %	60.6 %	62.5 %	60.4 %	52.4 %	63.2 %	73.1 %	70.3 %
hcel sortata	53.0 %	51.6 %	49.5 %	54.3 %	52.1 %	48.3 %	45.9 %	45.4 %	64.3 %	62.4 %
Refuz la sortare, %	22.0 %	6.7 %	7.6 %	14.8 %	8.5 %	28.6 %	6.5 %	17.8 %	10.6 %	9.3 %
Kappa	52.0	42.0	45.0	55.4	58.3	66.4	28.7	51.4	52.6	58.3
Factor H	403.5	488.5	478	488.5	403.5	403.5	488.5	403.5	318.5	313

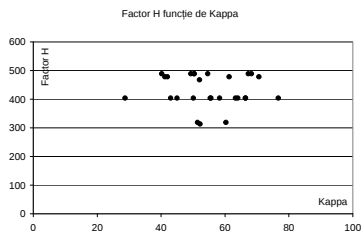


Fig. 4.3 Distribuția valorilor factorului H funcție de gradul de dezincrustare

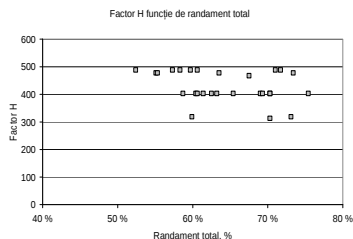


Fig. 4.6 Distribuția valorilor factorului H funcție de randamentul total

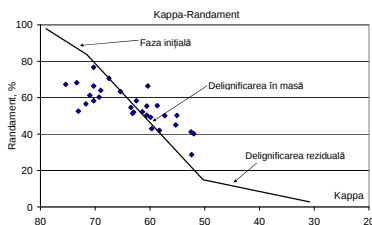


Fig. 4.7 Distribuția valorilor randamentului de fierbere funcție de gradul de dezincrustare

În vederea interpretării rezultatelor s-au realizat câteva grafice de distribuție a valorilor factorului H funcție de câțiva factori care influențează fierberea.

Distribuția valorilor factorului H funcție de gradul de dezincrustare Kappa (figura 4.3), precum și funcție de randament (figura 4.6) relevă o concentrare relativ uniformă a acestor valori în domeniul 300 – 500, specific fierberilor de mare randament.

Pentru a interpreta distribuția valorilor randamentului de fierbere funcție de gradul de dezincrustare s-au suprapus fazele fierberii peste acest grafic (figura 4.7). Distribuția valorilor randamentului relevă necesitatea întreruperii fierberilor de mare randament înaintea finalizării delignificării în masă.

IV.5 Elemente de topochimie a procesului de fierbere

Prin folosirea unor metode avansate de analiză cum ar fi:

- Microscopie electronică în lumină naturală și polarizată
- Spectroscopie FT-IR, μ -FT-IR, RAMAN și SEM

intrăm în analiza profundă a structurii și compoziției chimice a lemnului, celulozei și refuzurilor de la sortare.

Analiza structurii și compoziției chimice a așchilor de lemn

S-a prelevat o așchie de brad, din care s-a selectat o secțiune reprezentativă, care s-a analizat prin microscopie electronică

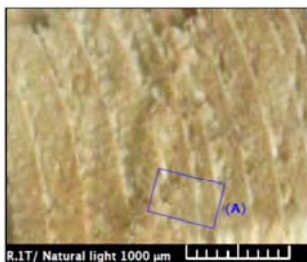


Fig. 4.8 Așchie de brad mărită prin microscopie electronică în lumină naturală, cu selectarea secțiunii pentru analiză

Zona selectată (A) din figura 4.8 va fi mărită de aproximativ 100 de ori, pentru identificarea distribuției ligninei.

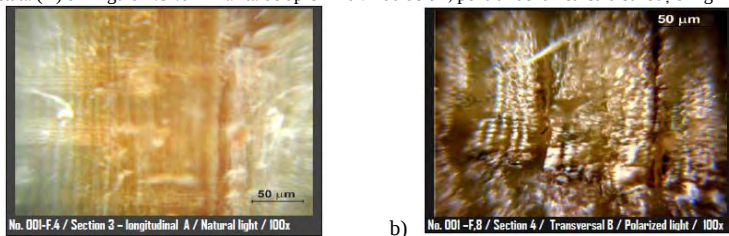


Fig. 4.9 Fotografii microscopice în secțiuni subțiri (încăstrare în balsam de Canada) a) în lumină naturală, b) în lumină polarizată

În vederea observării mai clare a distribuției ligninei în structura așchii de brad s-au realizat fotografii microscopice (figura 4.9) atât în lumină naturală cât și în lumină polarizată.

Localizarea ligninei în materialul lemnos brut se poate face pe scala de culoare: galben – oranj închis. Zonele cu culoare deschisă indică un conținut redus de lignină iar cele cu culoare închisă, un conținut ridicat de lignină. O altă metodă de determinare a distribuției ligninei este aceea a analizei spectrale.

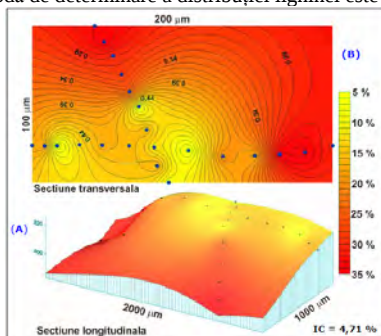


Fig. 4.10 Distribuția ligninei în materialul lemnos brut în secțiune longitudinală, prin analiză spectrală, pe un eșantion de $2000 \times 1000 \times 820 \mu\text{m}$ (B) și în secțiune transversală pe o suprafață de $2000 \times 1000 \mu\text{m}$ (A).

În figura 4.10 este reprezentată prin analiză spectrală distribuția ligninei în așchia de brad, atât în secțiune longitudinală (B), cât și în secțiune transversală (A). Se observă o creștere a concentrației în lignină până la 35% în peretele celular.

Valorile de pe figură redau erorile (%) de estimare a liniilor de contur. Intervalul de încredere (IC) pentru estimarea concentrației ligninei este de 4,71%.

În vederea determinării compoziției chimice a așchii de lemn în secțiunea longitudinală (A), s-a realizat spectrul SEM pentru această secțiune (figura 4.11).

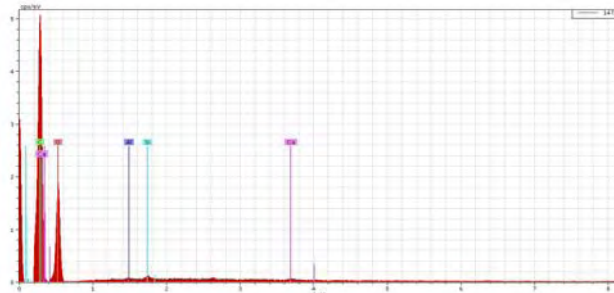


Fig. 4.11 Conținuturile medii de C și O în secțiunea longitudinală (A) determinate prin analiză spectrală SEM

Figura 4.11 arată compoziția chimică a așchii de brad analizată în secțiune longitudinală. Se observă pe lângă C, H și O și conținuturi de Al, Si, Ca. Pentru o mai profundă analiză a compoziției chimice s-au realizat spectre Raman

Comment	1s100aq	File Name	I:\05 COLABORARI DIVERSE\10 DUTUC G _ CELULOZA\4 MARTIE 2011\M1.SPC		
Date Stamp	04/02/11 11:32:00	Date	04 Mar 2011 11:32:16	Technique	Raman
Spectral Region	IR	X Axis	Wavenumber (cm-1)	Y Axis	1st Derivative
Spectrum Range	234.8668 - 3375.4489	Points Count	6369	Data Spacing	0.4932

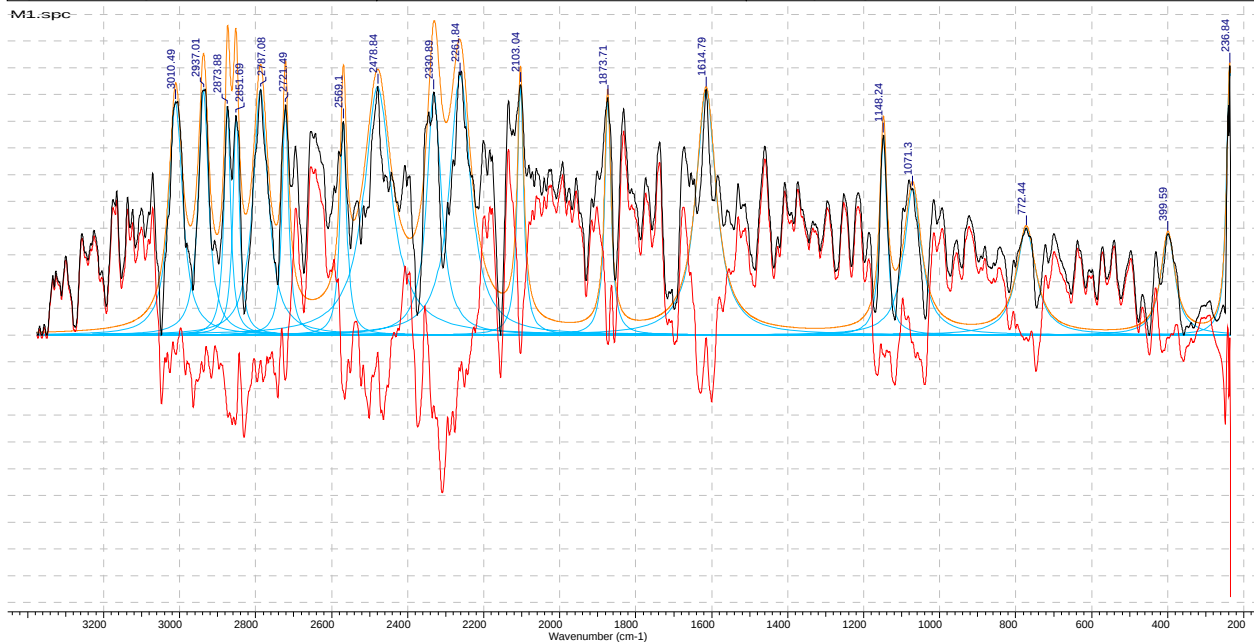


Fig. 4.12 Spectrul Raman pentru secțiunea longitudinală (A) – material lemnos brut (referința 1)

Roșu – spectrul brut

Albastru – spectrul brut descompus (metoda deconvoluției spectrelor – Soft: Opus 5.1)

Negru – spectrul integral obținut prin recompunerea benzilor reale de absorbție (după eliminarea zgomotului de fond și a benzilor aparente)

Analiza spectrală Raman prezentată în figura 4.12, s-a realizat într-un domeniu larg de lungimi de undă (200 – 3300 cm^{-1}) identificându-se 6369 picuri. S-au analizat benzile principale de absorbție Raman pentru așchia de brad analizată și de asemenea frecvențele de vibrație Raman pentru lignina din așchia de brad analizată, rezultând câteva legături și structuri posibile. Pentru o mai bună identificare a tipurilor de legături s-au realizat spectre μ -FT-IR (figura 4.13).

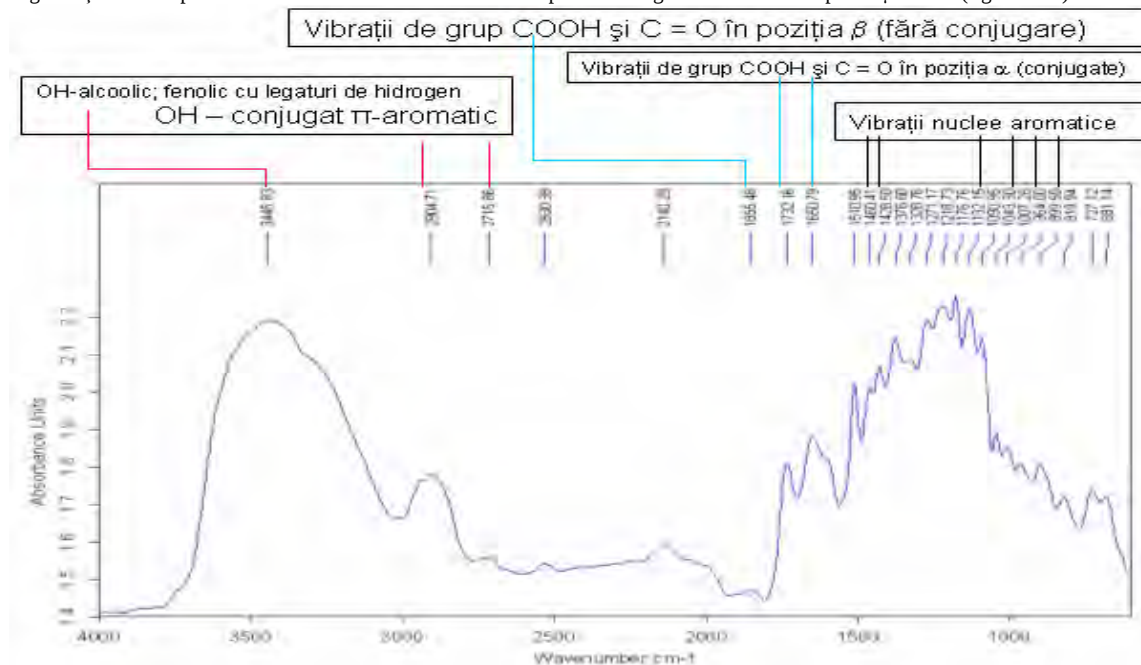


Fig. 4.13 Spectrul μ -FT-IR pentru așchia de brad analizată (secțiunea longitudinală B)

În urma analizei acestor frecvențe de vibrație rezultă mai multe structuri posibile pentru lignină, din proba de lemn de brad studiată (Fig. 4.14).

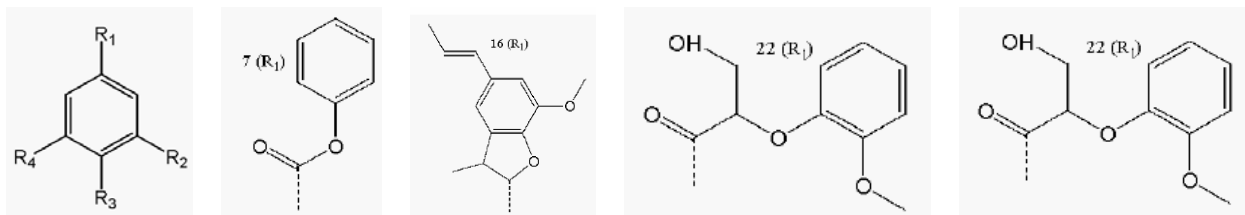


Fig. 4.14 Structuri posibile pentru lignina din probele de material lemnos studiate

Pentru a sesiza diferențele în distribuția ligninei față de așchia de lemn s-au realizat analize similare pentru o fierbere aditivată, atât pentru celuloza sortată cât și pentru refuzul de la sortare. Parametrii și rezultatele acestei fierberi sunt redată în tabelul 4.17 și respectiv tabelul 4.18 :

Tabelul 4.17 Parametrii fierberii martor	
Parametrul	F8-1 (0,5% Surf)
Durata de impregnare, h	1 h
Durată palier, h	1.5 h
Temperatură impregnare, °C	115 °C
Temperatură palier, °C	170 °C
Hidromodul	3 : 1
Adaos alcalii active, %	18 %
Adaos agent tensioactiv, %	0.50%

Tabelul 4.18 Rezultatele fierberii martor	
Parametrul	F8-1 (0,5% Surf)
η_{total} , %	62.9 %
$\eta_{\text{cel sortata}}$, %	50.7 %
Refuz la sortare, %	12.2 %
Cifra Kappa	54.2
FL %	64.4 %
FS %	30.9 %
MF %	4.7 %
Rezistența la tracțiune, KN/m	5.6 kN/m
Lungime de rupere, km	7.4 km
Rezistența la plesnire, kPa	350.0 kPa
Indice de plesnire, kPa·m ² /g	4.6 kPa·m ² /g
Rezistența la sfâșiere, mN	844 mN
Indice de sfâșiere, mN·m ² /g	11.0 mN·m ² /g
Substanță uscată în LN, %	21.3 %

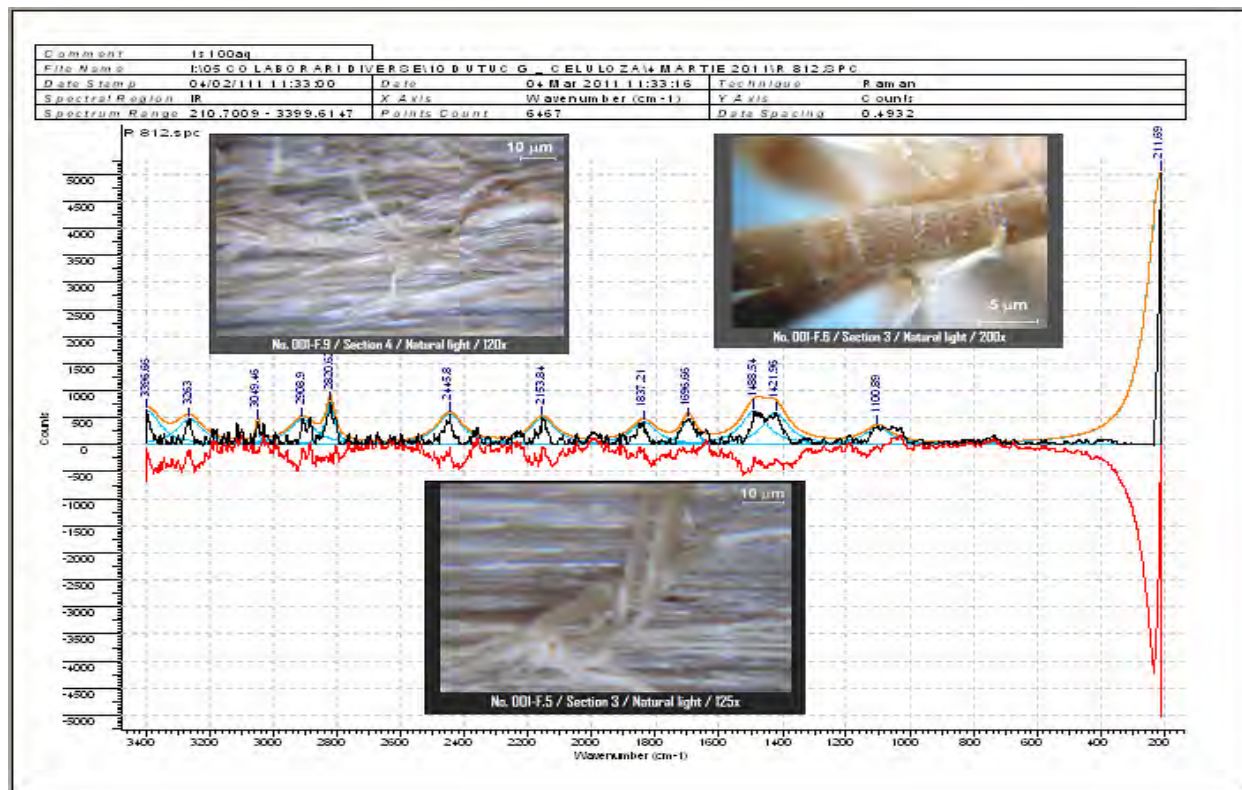


Fig. 4.15 Spectral Raman și fotografii microscopice pentru celuloza sortată din fierberea F8.1

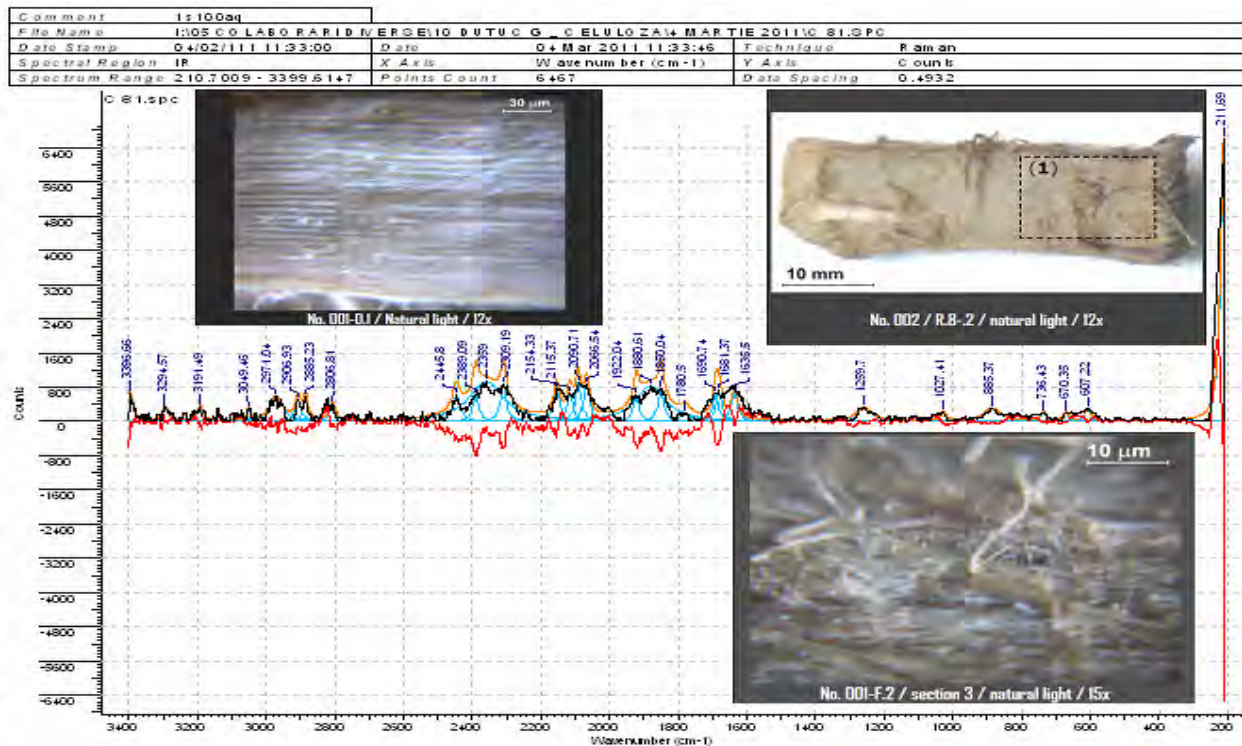


Fig. 4.16 Spectrul Raman și fotografii microscopice pentru refuzul de la sortare din fierberea F8.1

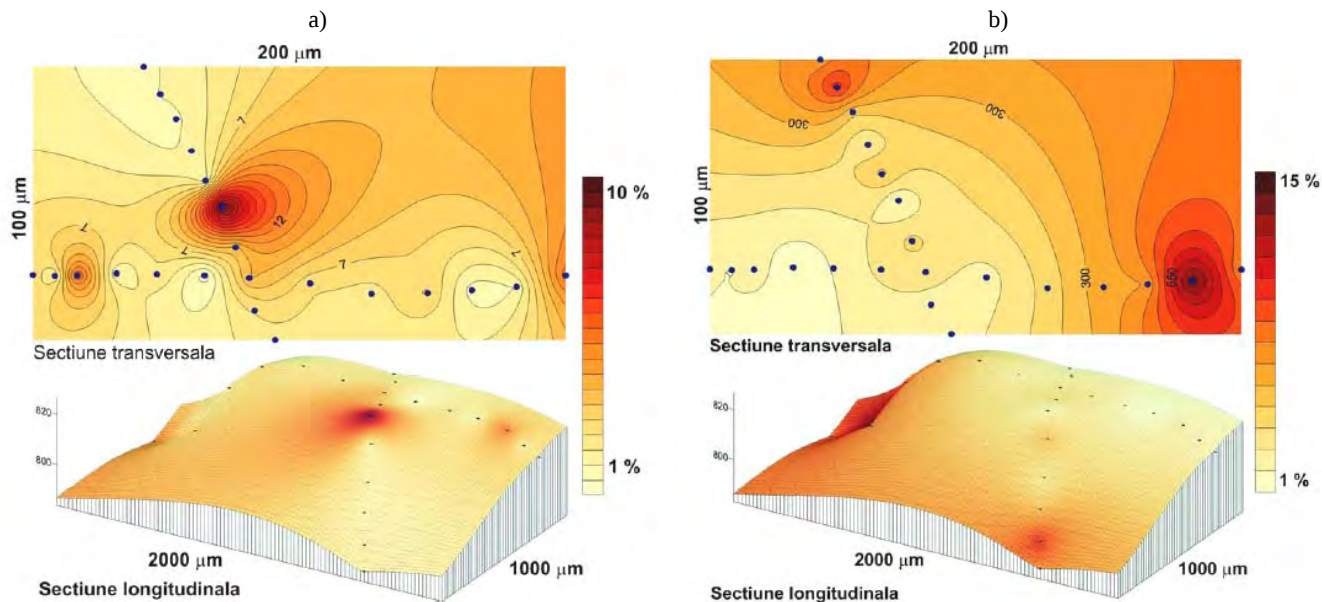


Fig. 4.17 Distribuția ligninei în celuloza sortata a), și în refuzul de la sortare b) corespunzătoare fierberii F8.1 secțiune longitudinală pe un eșantion de 2000 x 1000 x 820 μm și în secțiune transversală pe o suprafață de 2000 x 1000 μm

Se observă conținutul mult mai redus de lignină din celuloză comparativ cu conținutul de lignină din refuzul de la sortarea celulozei.

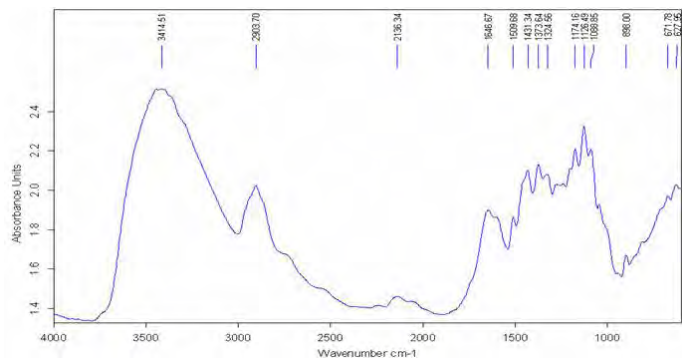


Fig. 4.18 Spectrul μ -FT-IR pentru celuloza sortată (secțiunea longitudinală) – fierbere F8.1

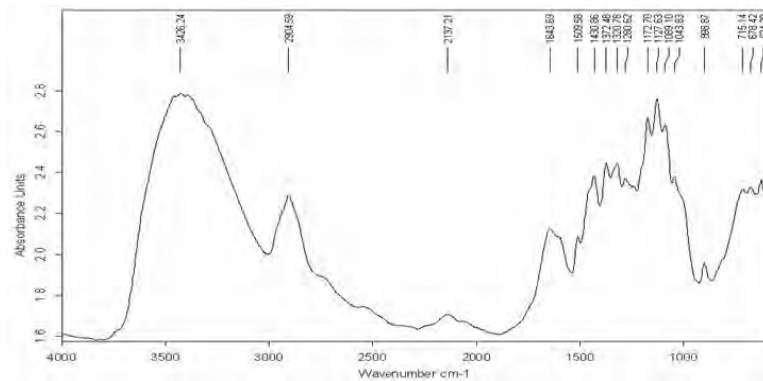


Fig. 4.19 Spectrul μ -FT-IR pentru refuz (secțiunea longitudinală) – fierbere F8.1

Pentru studiul structurii și compoziției chimice a celulozei și refuzului rezultate din fiecare sistem de fierbere au fost efectuate analize microscopice (optice și electronice) și analize spectrale (FT-IR, μ -FT-IR, Raman și SEM):

Din compararea spectrelor Raman și μ -FT-IR ale celulozei și refuzului cu spectrul materialului lemnos inițial rezultă că:

- (a) în spectrul celulozei – dispar / se atenuează foarte mult benzile de absorbție de structurile ligninice (zonele mediane ale spectrelor) și se amplifică benzile de absorbție caracteristice polizaharidelor (oligomere) – zonele cu numere de undă mai mici de 1100 cm^{-1} din spectre;
- (b) în spectrele refuzului – benzile de absorbție caracteristice structurilor ligninice apar mai bine conturate decât în probele de celuloză complementare, însă mult atenuate comparativ cu proba de material lemnos inițială.

Aceasta indică o îndepărtare relativ intensă a ligninei însoțită de:

- modificări structurale semnificative, atât la nivelul celulozei, cât și la nivelul refuzului (în spectre apar benzi noi de vibrație mai ales în domeniul numerelor de undă mici care indică apariția unor interacțiuni Van der Waals relativ puternice și a legăturilor de hidrogen)
- redistribuirea ligninei între elementele morfologico-structurale ale materialului celulozic evidențiată în special de diagramele de distribuție a ligninei și de studiile microscopice; se remarcă două aspecte importante:
 - nu toată lignina poate fi eliminată prin acest procedeu de delignificare – o anumită cantitate de lignină este foarte puternic legată de elementele morfologico-structurale și / sau eliminarea este inhibată steric;
 - prin fierberea materialului lemnos lignina difuzează spre zonele marginale ale fibrelor unde pot să apară concentrări locale datorate probabil formării unor legături de hidrogen puternice între structurile ligninice și macromoleculele de polizaharide.

Din compararea spectrelor SEM ale celulozei și a refuzului cu spectrul materialului lemnos inițial rezultă că în refuz se concentrează cea mai mare parte dintre macro și microelementele existente în materialul lemnos inițial, în timp ce în celuloză pot să apară doar impurificări cu Si, Al sau Fe.

IV.6 Obținerea celulozelor de mare randament - fază industrială

Începând cu luna mai 2006, s-a decis, începerea modificărilor necesare pentru implementarea producerii celulozei de mare randament la SC CELHART-DONARIS SA.

S-a început astfel, în colaborare cu Institutul de Cercetare și Proiectare în domeniul celulozei și hârtiei, CEPROHART SA Braila, proiectarea modificărilor necesare, pe linia de fabricție a celulozei. În paralel, în colaborare cu Catedra de Celuloză și Hârtie de la Iași, au început cercetările în fază de laborator, privind fierberea celulozelor din foioase, în vederea obținerii celulozelor de mare randament.

În ceea ce privește modificările realizate pe instalația de fierbere continuă, au constat în montarea unui defibrator Metso, second hand, montat direct pe linia de golire a fierbătorului, după M8, așa cum se observă și din figura 4.20.

Toate modificările realizate și la celelalte instalații în legătură directă cu fierberea, au permis producerea la nivel industrial a celulozei de mare randament la SC CELHART-DONARIS SA Braila, o perioadă de 6 luni.

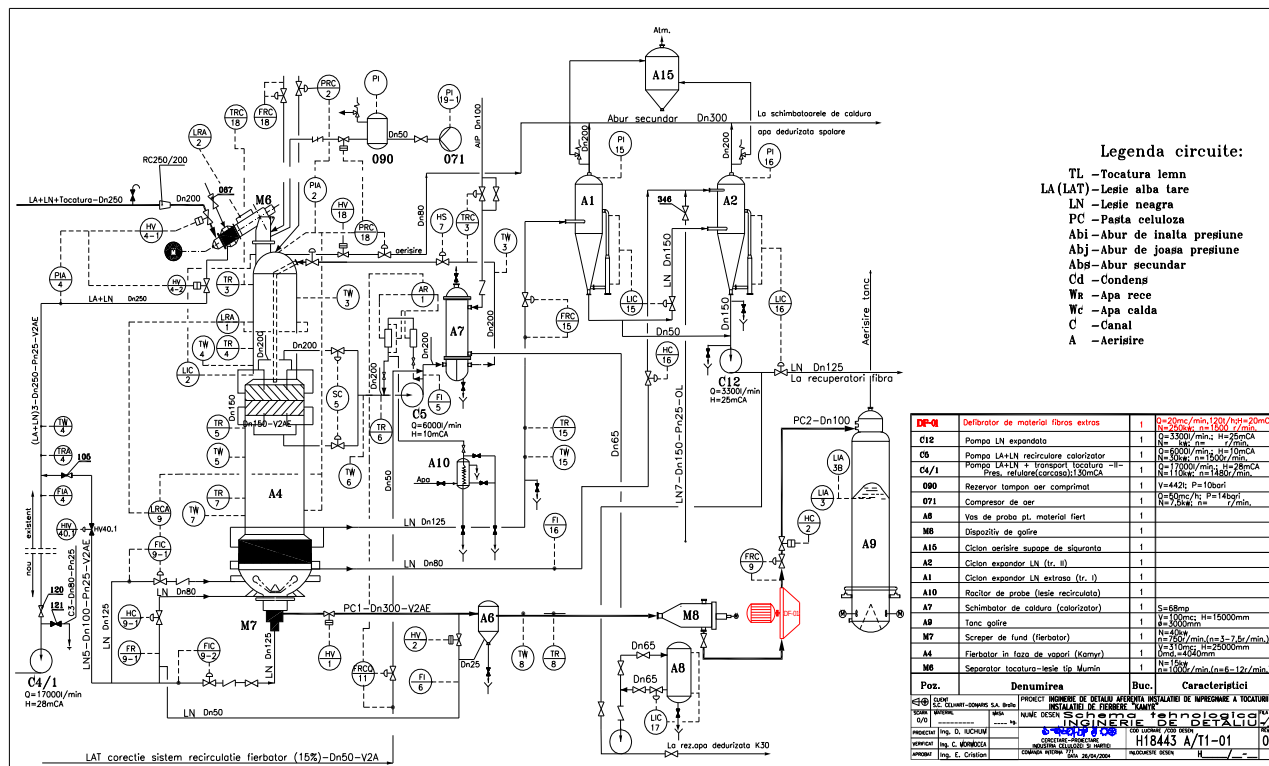


Fig. 4.20 Modificări aduse instalației de fierbere Kamyr de la SC CELHART-DONARIS Braîla pentru producerea celulozei de mare randament

Cercetările în fază de laborator, preliminară producției industriale s-au desfășurat la Catedra de Polimeri naturali și sintetici – Colectivul Ingineriei Hârtiei din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului a Universității Tehnice "Gheorghe Asachi" din Iași iar rezultatele obținute, au fost confirmate și de laboratoarele Kvaerner din Suedia. Se prezintă în continuare rezultatele obținute după pornirea fabricii, în timpul producerii celulozei de mare randament la SC CELHART-DONARIS SA Brăila. În tabelul 4.19 au fost sintetizate datele la 3 luni de la repornirea fabricii.

Tabelul 4.19 Parametri și rezultate febrere din 30-06-2007 (la 3 luni de la repornire)

Ora	rot/ min	TRC 18	TR 4	TRC 3	TR 5	TR 7	RA %	C4 g/l	FRC10 LN(H)	LAT			REC g/l	EXT g/l	LRA1	LIC2	Kappa
										Aa(g/l)	Na ₂ S	Sulf.%					
7	12	134	141	156	161	118		40,8	200	126	22,8		15,6	8	22,3	20,8	58,8
8	12	134	140	156	161	126		38,4	200						22,3	21,2	54,7
9	12	134	140	156	161	136	18	36	180	129	24	27,9			22,1	20,6	52,8
10	-	-	-	-	-	-		-	-						-		
11	-	-	-	-	-	-		-	-						-		
12	12	134	151	155	161	140		-	-	130	24				22,2	20,9	53,7
13	12	134	143	154	161	114		44,4	160	132	24				22	20,6	54,3
14	12	134	154	155	162	122		-	160				14,4	8,1	-		
15	12	134	154	155	161	111		45,6	180	132	24				21,1	20,5	56,4
16	12	134	154	155	161	79		46,4	180				16	7,2	21,1	20,4	55,7
17	12	134	153	154	162	91		48	180	132	24				21,4	20,6	54,8
18	12	134	153	154	161	100		48	180						21,1	20,3	
19	12	134	153	153	161	79	18	47,2	210	131	24	28,2			21,1	20	
20	12	134	153	153	161	-		-	220				15,2	11,2	-		
21	-	-	-	-	-	-		-	-						-		
22	-	-	-	-	-	-		-	-						-		
23	12	134	153	151	161	122		48,8	220	131	24		10	8	22,3	20,8	56,9
24	12	134	153	153	162	101		-	220						21,9	20,6	
1	12	134	153	153	161	102	18	48,8	220	131	24				21,9	20,5	
2	-	-	-	-	-	-		-	-						-		56,2
3	12	134	153	152	161	110		49,6	220			28,3	11,6	8,8	22,2	20,7	
4	12	134	152	152	162	111		48,8	220	131	24				22,2	20,5	55
5	12	134	153	153	161	102		48,8	250						21,2	20,1	
6	12	134	152	152	161	103		47,2	270	131	24				21,1		

Rezultatele obținute în producție confirmă analizele de laborator realizate atât la Catedra de Polimeri Naturali și Sintetici din Iași cât și la laboratoarele firmei Kvaerner Pulping din Suedia.

Analiza cost-beneficiu

Prin implementarea fierberilor de mare randament la SC CELHART-DONARIS SA Brăila s-au obținut următoarele avantaje și dezavantaje :

- Reducerea consumului specific de lemn cu 30% (de la 5,4 la 3,8 mc/to cel)
- Reducerea cu 30% a consumului de leșie
- Reducerea cu 25% a consumului de abur.
- Reducerea cu 30% a duratei de fierbere
- A crescut consumul de energie electrică cu 250 kWh.

Totuși pentru a ne referi doar la influența asupra fierberii s-au luat în considerare doar acele efecte în instalație strict legate de modificările din fierbere și anume:

- Reducerea consumului de lemn cu 11% (de la 5,4 la 4,8 mc/to cel)
- Reducerea consumului de abur cu 5,4% (de la 3,7 la 3,5 Gcal/to cel)

Tabelul 4.20 *Calculul cost-beneficiu în cazul fierberilor de mare randament*

	Martor	De mare randament
Cost producție CNFL	410.12 €/t	381.22 €/t
Economii	29 €/t	
	108,375 €/luna	
Durata recuperare investiție	2.3 luni	
Producție lunară	2,500 to/luna	3,750 to/luna
Cost investiție defibrator	250,000 €	

În tabelul 4.20 se prezintă analiza cost-beneficiu prin implementarea fierberii de mare randament la SC CELHART-DONARIS SA Brăila. Se observă că durata de recuperare a investiției este de doar 2,3 luni. În plus s-a obținut și un beneficiu de 400.000 Euro în cele aproape 4 luni de după recuperarea investiției.

IV.7 Concluzii

Reducerea temperaturii de fierbere duce la reduceri ale randamentului în celuloza sortată și creșteri semnificative ale cantității de refuz la sortare.

Odată cu menținerea temperaturii de fierbere la valori mai ridicate (170 – 175°C), o reducere a adaosului de alcalii active până la valori acceptabile de 16 – 18% . Durate de fierbere de numai 1,5 ore duc la obținerea de celuloze cu randamente ridicate.

Analizând cei 3 factori de influență asupra fierberii și anume temperatura, durata și adaosul de alcalii active, constatăm că cele mai bune rezultate, în vederea obținerii de celuloze de mare randament fără aditivi, se ating în următoarele condițiile:

1. Fierberea la temperaturi relativ ridicate
2. Fierberea la durate relativ scăzute
3. Fierberea la adaosuri de alcalii active relativ ridicate

Aceasta s-a constatat a fi și ordinea influenței parametrilor de fierbere.

Un adaos chiar mic de antrachinonă (0,1%), oferă utilizatorului posibilitatea reducerii temperaturii de fierbere cu cel puțin 5 °C.

Prin reducerea duratei de fierbere de la 2h la 1,5h, adaos de antrachinonă de 0,3%, adaosuri Aa de 22%, ne situăm în domeniul celulozelor de mare randament, cu cifre Kappa de 55,6 refuzuri la sortare acceptabile (8,5%) și valori bune ale randamentelor în celuloză sortată (52,1%).

Limita maximă a adaosului de antrachinonă este de 0,3% față de lemn absolut uscat.

Odată cu reducerea duratei de fierbere la adaosuri de 3% agent tensioactiv, randamentul total s-a menținut aproape constant, însă randamentul în celuloză sortată a scăzut constant de la 50,4% la 45,8%.

Limita inferioară pentru adaosul de agent tensioactiv folosit este 0,25% față de cantitatea de lemn absolut uscat iar limita maximă de 1% față de lemn absolut uscat.

Randamentul în celuloză sortată este mai mare la fierberi cu adaos de antrachinonă, decât la fierberile cu adaos de surfactant. Cantitatea de refuz la sortare este mai mică fierberile cu adaosuri de AQ decât în cazul fierberilor cu adaosuri de surfactant.

Caracteristicile celulozei obținute, sunt în totalitate mai mari la fierberile cu adaos de antrachinonă decât la fierberile cu adaos de surfactant, ceea ce arată influența mai pronunțată a antrachinonei, decât a agentului tensioactiv folosit.

Putem afirma, însă, că cei doi aditivi folosiți la fierbere împreună au o acțiune sinergetică ajutând la delignificarea avansată a tocăturii și protejarea, în același timp a celulozei obținute

Simularea procesului de fierbere ajută la luarea unor decizii în producție mai bune, dar aceste decizii trebuie totuși susținute de rezultate ale testărilor cel puțin în fază de laborator.

Dintre modelele cinetice, modelul factorului H își dovedește utilitatea în privința conducerii procesului de delignificare; acest model stă la baza conducerii computerizate a procesului de delignificare;

Valorile factorului H depind de temperatură, de durata procesului și de adaosul de alcalii active; la același adaos de alcalii active, celulozele de mare randament se obțin la valori ale factorului H cuprinse între 380-530; pentru fierberile fără aditivi valoarea factorului H este mai mică (380 – 420) iar pentru fierberile de mare randament aditivate această valoare este mai mare (470 – 530);

Pentru aceeași valoare a factorului H, conținutul de lignină din celuloză este constant;

Delignificarea lemnului prin procedeul sulfat are caracter topochimic, adică nu se produce uniform în întreaga matrice a lemnului.

Pentru cazul celulozelor de mare randament s-au desprins următoarele concluzii legate de aspectele topochemice ale procesului:

- lignina are o structură amorfă și o culoare brun (maro închis); cea mai mare concentrație a ligninei în lemn se constată în lamela mediană care reprezintă elementul morfologic de legătură dintre fibrele celulozice;
- gradul de îndepărtare a ligninei din diferite regiuni morfologice se poate determina prin intensitatea benzilor de absorbție ale spectrului Raman; fibrele celulozice individualizate conțin o cantitate sensibil mai mică de lignină decât fibrele asociate în fragmente nedezincrustate;
- eliminarea relativ intensă a ligninei pare a fi acompaniată de modificări structurale semnificative la nivelul peretelui celular al fibrei celulozice; în spectre apar benzi noi de vibrație mai ales în domeniul lungimilor de undă mici care indică apariția unor interacțiuni Van der Waals relativ puternice și a legăturilor de hidrogen

Distribuția ligninei pe grosimea peretelui celular, așa cum apare pe diagramele de distribuție a ligninei și în imaginile microscopice, are caracter topochimic, iar la celulozele de mare randament se remarcă două aspecte:

- distribuția ligninei pe grosimea peretelui celular este mult mai constantă decât în cazul celulozelor normal dezincrustate;
- în timpul delignificării, lignina difuzează spre zonele marginale ale fibrelor unde se formează zone limitate ca extindere cu concentrație crescută în lignină;

Analizele de laborator, simulările de proces au avut ca rezultat stabilirea liniilor directe privind conducerea procesului de fierbere în vederea producerii celulozelor de mare randament la nivel industrial la SC CELHART-DONARIS SA Brăila. Analiza cost-beneficiu realizată pe instalația de fierbere, relevă o durată de recuperare a investiției de numai 2,3 luni, după care se înregistrează un beneficiu lunar de peste 100,000 Euro, comparativ cu situația anterioară.

IV.8 Bibliografie

1. Diaconescu, P. Obrocea – “*Tehnologia celulozei și hârtiei*” (vol.I), Editura Tehnica Bucuresti, 1974;
2. P. Obrocea, D. Gavrilescu – “*Bazele fabricării celulozei*”, Editura Rotaprint, 1992;
3. P. Obrocea, C. Negrutu – “*Celuloza și hartie*”, 2001;
4. Gullichsen, J. and Fogelholm, C.-J., *Papermaking Science and Technology*, vol. 6. *Chemical Pulping*, Fapet, Helsinki, 2000.
5. Herbert Sixta, *Handbook of Pulp*, Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30999-3, p211-212
6. Masura, V., *Alkaline degradation of spruce and beech wood*. Wood Sci. Technol., 1982; 16: 155–164.
7. Masura, V., *Alkaline degradation of spruce and beech wood*. Wood Sci. Technol., 1982; 16: 155–164.
8. Chen, G.C., Application of a surfactant as a kraft pulping additive. Tappi J. 77(1994)2, pp. 125 -128.

Concluzii generale

Cu privire la stadiul actual al cunoașterii:

Procedeul sulfat domină producția de paste fibroase (celuloză tehnica), ponderea acestuia pe plan mondial fiind de peste 80%. Acest procedeu se remarcă prin capacitatea de a prelucra o gamă largă de materii prime vegetale, care diferă prin compoziția chimică și prin structura anatomo-morfologică. Se pot delignifica atât lemnul de rășinoase bogat în rășină cum este pinul ca și plantele anuale (stuful, paiele) care au un conținut ridicat de cenușă. În ultima decadă s-a redus semnificativ impactul acestui procedeu asupra mediului.

Având în vedere particularitățile pastelor fibroase de mare randament, respectiv nivelul ridicat al conținutului de lignină, sunt necesare noi cercetări asupra modului în care trebuie condus procesul de delignificare. Procesul trebuie oprit la conținutul de lignină la care fibrele de celuloză se separă din matricea lemnoasă fără prelucrare mecanică, sau doar cu o ușoară acțiune mecanică exercitată asupra pastei delignificate. Procedeu este exclusiv de natură chimică, lignina fiind îndepărtată din lemn prin dizolvare sub acțiunea reactivilor specifici.

Studiul literaturii de specialitate oferă posibilitatea identificării unor noi domenii de cercetare cu privire la obținerea celulozelor de mare randament, plecând de la lemn ca materie primă. În acest sens trebuie adâncit procesul de cunoaștere a etapei de impregnare a lemnului cu soluția de reactivi. Deși mecanismul după care se produce impregnarea este elucidat, lipsesc informații legate de modul specific în care se realizează impregnarea prin cele două procese succesive: curgerea capilară și difuzia. Considerăm că sunt necesare noi abordări privind influența factorilor procesului: diferența de presiune, temperatura, concentrația reactivilor. Este utilă, de asemenea, identificarea unor aditivi care să îmbunătățească viteza și uniformitatea impregnării lemnului, înainte de delignificarea propriu-zisă.

În faza de dezincrustare, lignina participă la reacții prin care devine solubilă în soluția de reactivi. În cazul celulozelor de mare randament, procesul trebuie oprit atunci când este eliminată numai lignina din lamela mediană. În acest moment, fibrele se separă iar matricea lemnoasă se transformă în pastă fibroasă. Stoparea procesului în momentul optim este crucială pentru obținerea randamentului dorit al celulozei. În acest sens, literatura oferă doar informații dispersate, neexistând un punct de vedere unitar.

Literatura conține numeroase date despre rolul aditivilor asupra procedurii sulfat. Folosirea unor aditivi este în măsură să aducă beneficii importante privind reducerea consumului de reactivi, scăderea duratei procesului și îmbunătățirea calității pastei celulozice. Totuși, în domeniul obținerii celulozelor de mare randament, nu se găsesc rezultate concludente, chiar legate de utilizarea unor aditivi cunoscuți, de multă vreme cum sunt agenții activi de suprafață și antrachinona.

După cum s-a menționat, în cazul celulozelor de mare randament, procesul trebuie oprit la un anumit conținut de lignină din pasta fibroasă. Prin urmare, durata de delignificare trebuie monitorizată atent, pentru a nu se depăși punctul optim al conținutului de lignină. Experiența anterioară arată că sfârșitul dezincrustării trebuie determinat cu precizie pentru a nu se compromite calitatea pastei fibroase. Acest aspect este cu atât mai important la obținerea celulozelor de mare randament, la care procesul trebuie oprit în faza delignificării în masă când viteza procesului este cea mai mare. În acest sens, aplicarea unor modele cinetice, spre exemplu modelul factorului H, este deosebit de utilă.

Cu privire la obiectivele studiilor

Obiectivul general al cercetărilor din prezenta teză de doctorat este investigarea procesului de delignificare a lemnului cu scopul obținerii și caracterizării unor sortimente de celuloză cu randament ridicat.

Obiectivele derivate din obiectivul general al studiului se referă la:

- studiul procesului de impregnare a lemnului cu soluția de reactivi sub aspectul influenței factorilor și a rolului unor aditivi;
- analiza factorilor de influență a procesului de delignificare cu referire la obținerea pastelor fibroase cu conținut ridicat de lignină;
- elucidarea unor aspecte privind mecanismul procesului de impregnare și de delignificare a lemnului în condițiile obținerii celulozelor de mare randament din diferite specii lemnoase; identificarea unor particularități ale topochimiei procesului;
- găsirea unor soluții de creștere a randamentului și de îmbunătățire a selectivității procesului de dezincrustare cu ajutorul unor aditivi;
- caracterizarea celulozelor obținute, din punct de vedere papetar.
- modelarea procesului de obținere a celulozelor cu conținut ridicat de lignină și verificarea modelului la scară industrială.

Cu privire la impregnarea lemnului

Impregnarea lemnului sub formă de tocătură trebuie să asigure cantitatea de reactivi necesară desfășurării delignificării și distribuția uniformă a reactivilor în întreg volumul fazei lemnoase. Rezultatele impregnării depind de particularitățile structurii anatomo-morfologice a lemnului, de compoziția soluției, de temperatură, presiune și de durată a procesului.

Studiul factorilor care influențează impregnarea lemnului sub formă de tocătură evidențiază următoarele:

- impregnarea la presiune atmosferică este influențată favorabil de creșterea temperaturii și a duratei procesului; mărirea temperaturii reduce viscozitatea soluției și mărește viteza de curgere capilară; de asemenea, temperatura influențează favorabil difuzia reactivilor prin faza lichidă; prin creșterea temperaturii între 30 – 80 °C, volumul de soluție care se impregnează în lemn se dublează;
- cantitățile de reactivi care se impregnează în lemn depind direct proporțional de concentrația lor în faza lichidă inițială; nu se constată diferențe între impregnarea hidroxidului de sodiu și a sulfurii de sodiu;
- avansarea frontului de soluție este însoțită de scăderea concentrației alcaliilor active pe măsură ce acestea sunt absorbite de grupările acide ale polizaharidelor;
- lemnul de plop se impregnează mai ușor decât lemnul de brad datorită diferențelor dintre structura anatomo-morfologică a celor două specii;
- la presiune atmosferică, cantitatea de reactivi care pătrunde în faza lemnoasă este insuficientă pentru asigurarea necesarului minim pentru delignificare, chiar dacă durata de impregnare se prelungește la 80 min.

Desfășurarea impregnării la presiune atmosferică în prezența unor aditivi a dus la formularea următoarelor concluzii:

- s-au testat mai mulți compuși, aleși după capacitatea lor de a reduce valoarea tensiunii superficiale a soluției de reactivi; dintre aceștia s-a ales sarea heptasodică a acidului diitilen-triamin-pentametileno-fosforic, DTPMP-Na₇. Acest compus este cunoscut și pentru faptul că nu se descompune în condițiile de desfășurare a procesului de impregnare. S-a testat și influența unor polioxometalați asupra procesului de impregnare;
- impregnarea în prezența DTPMP-Na₇ la presiune atmosferică decurge similar cu impregnarea în absența aditivului sub aspectul evoluției volumului de leșie absorbită și a evoluției concentrației alcaliilor;
- folosirea aditivului determină creșterea volumului de soluție care se impregnează, indiferent de valoarea temperaturii și duratei; la aceeași durată, volumul de soluție impregnat se mărește, ceea ce arată creșterea vitezei de impregnare;
- cantitățile de alcalii active care se impregnează sunt direct proporționale cu volumele de leșie impregnate, iar raportul cantităților de hidroxid și sulfură de sodiu nu se modifică cu durata procesului;
- folosirea polioxometalatului ca aditiv de impregnare nu se justifică sub aspectul intensificării procesului sau a creșterii cantității de reactivi care se impregnează în lemn;
- deși folosirea ca aditiv a DTPMP-Na₇ îmbunătățește procesul de impregnare, cantitatea de alcalii active absorbită de lemn în condițiile impregnării la presiune atmosferică nu asigură necesarul minim de reactivi pentru delignificare.

Concluziile care se desprind în urma studiului impregnării lemnului sub presiune sunt:

- presiunea crescătoare exercitată asupra sistemului soluție-tocătură de lemn influențează sensibil procesul de impregnare; se mărește accentuat atât volumul de soluție impregnat cât și cantitatea de alcalii care pătrunde în lemn
- îmbunătățirea impregnării se datorează intensificării procesului de curgere a soluției în porii lemnului; chiar și creșterea presiunii exterioare la numai 2 at intensifică procesul de 5 ori, iar dacă presiunea se mărește la 8 at, impregnarea se desfășoară de 16 ori mai repede decât la presiune atmosferică;
- creșterea presiunii are o influență mult mai mare asupra impregnării decât creșterea temperaturii, la aceeași durată a procesului; de asemenea, prin creșterea presiunii se poate reduce sensibil durata de impregnare;
- la aceeași presiune, folosirea DTPMP-Na₇ în calitate de aditiv, îmbunătățește suplimentar rezultatele impregnării sub aspectul volumului de soluție pătruns în matricea lemnului;
- volumul de soluție care pătrunde în faza lemnoasă în condițiile impregnării sub presiune asigură necesarul de alcalii active necesar procesului de delignificare

Cu privire la delignificarea lemnului

Obiectivul principal al tezei de doctorat este obținerea și caracterizarea pastelor fibroase cu randament ridicat, obținute prin procedeul sulfat. Caracteristica principală a acestor semifabricate fibroase este conținutul ridicat de lignină, care influențează modul de obținere și proprietățile lor.

S-a utilizat o tehnologie de delignificare formată din două etape: impregnarea lemnului cu soluția de reactivi și etapa de delignificare propriu-zisă. Principalele concluzii care se desprind în urma cercetărilor întreprinse sunt următoarele:

- parametrii impregnării s-au ales astfel încât să se beneficieze de influența pozitivă a temperaturii și presiunii iar durata s-a stabilit astfel încât impregnarea tocăturii de lemn să se producă complet;
- valorile adaosului de reactivi, ale temperaturii și duratei delignificării s-au corelat pentru a se obține un domeniu larg al conținutului de lignină din pasta fibroasă;
- datele obținute s-au prelucrat în vederea identificării valorilor optime la care se obține un anumit conținut de lignină din pasta celulozică;

În privința randamentului în pasta fibroasă și a conținutului de lignină s-au desprins următoarele concluzii:

- între valorile randamentului și ale conținutului de lignină există o corelație direct proporțională; se poate afirma că în cazul celulozelor de mare randament, creșterea randamentului se produce aproape exclusiv pe seama creșterii conținutului de lignină;
- odată cu creșterea conținutului de lignină se mărește cantitatea de refuz la sortarea pastei, ceea ce arată faptul că delignificarea nu s-a produs uniform, existând zone din matricea lemnului în care fibrele continuă să fie unite prin lignină;
- lemnul de brad și cel de plop se dezincrustează diferit: în cazul bradului, punctul de eliberare a fibrelor se atinge pentru un conținut de lignină mai mare (aproximativ 8-9%) decât în cazul lemnului de plop (aproximativ 6-7 %); rezultă că lemnul de plop trebuie dezincrustat mai avansat pentru a se obține fibre celulozice individualizate;
- factorii cu influență decisivă asupra rezultatelor delignificării sunt adaosul de reactivi, temperatura și durata procesului; cercetările au arătat că valoarea adaosului de reactivi stabilește nivelul conținutului de lignină din pasta fibroasă, iar valoarea temperaturii determină viteza procesului;
- folosirea unor aditivi determină îmbunătățirea condițiilor de obținere a pastelor de mare randament; dintre aditivii utilizați în aceasta lucrare, antrachinona prezintă cel mai mare interes; avantajul principal al folosirii antrachinonei este mărirea vitezei de delignificare; s-a stabilit că un adaos de antrachinona de numai 0,1 % este echivalent cu reducerea temperaturii de fierbere cu 5 °C;
- stoparea procesului trebuie realizată în faza delignificării în masă, adică în perioada în care viteza de dizolvare a ligninei are valoarea cea mai mare; în acest caz o eroare de câteva minute determină obținerea de paste fibroase neuniforme în privința conținutului de lignină și a proprietăților papetare; această constatare arată necesitatea găsirii de metode adecvate pentru determinarea precisă a sfârșitului procesului;
- adaosul aditivilor precum antrachinona și/sau agenții tensioactivi creează posibilitatea realizării unei delignificări mai avansate cu aceleași efecte sau chiar mai mari privind caracteristicile fizico-mecanice ale celulozelor de mare randament obținute
- dintre modelele cinetice, modelul factorului H își dovedește utilitatea în privința conducerii procesului de delignificare; acest model stă la baza conducerii computerizate a procesului de delignificare;
- valorile factorului H depind de temperatură, de durata procesului și de adaosul de alcalii active; la aceiași adaos de alcalii active, celulozele de mare randament se obțin la valori ale factorului H cuprinse între 380-530; pentru fierberile fără aditivi valoarea factorului H este mai mică (380 – 420) iar pentru fierberile de mare randament aditivat această valoare este mai mare (470 – 530);
- pentru aceeași valoare a factorului H, conținutul de lignină din celuloză este constant;

Delignificarea lemnului prin procedeul sulfat are caracter topochemic, adică nu se produce uniform în întreaga matrice a lemnului; pentru cazul celulozelor de mare randament s-au desprins următoarele concluzii legate de aspectele topochemice ale procesului:

- lignina are o structură amorfă și o culoare brun (maro închis); cea mai mare concentrație a ligninei în lemn se constată în lamela mediană care reprezintă elementul morfologic de legătură dintre fibrele celulozice;
- gradul de îndepărtare a ligninei din diferite regiuni morfologice se poate determina prin intensitatea benzilor de absorbție ale spectrului Raman; fibrele celulozice individualizate conțin o cantitate sensibil mai mică de lignină decât fibrele asociate în fragmente nedezincrustate;
- eliminarea relativ intensă a ligninei pare a fi acompaniată de modificări structurale semnificative la nivelul peretelui celular al fibrei celulozice; în spectre apar benzi noi de vibrație mai ales în domeniul lungimilor de undă mici care indică apariția unor interacțiuni Van der Waals relativ puternice și a legăturilor de hidrogen

Distribuția ligninei pe grosimea peretelui celular, așa cum apare pe diagramele de distribuție a ligninei și în imaginile microscopice, are caracter topochemic, iar la celulozele de mare randament se remarcă două aspecte:

- distribuția ligninei pe grosimea peretelui celular este mult mai constantă decât în cazul celulozelor normal dezincrustate;
- în timpul delignificării, lignina difuzează spre zonele marginale ale fibrelor unde se formează zone limitate ca extindere cu concentrație crescută în lignină;

Scopul modelării a fost optimizarea parametrilor procesului de delignificare: adaosul de reactivi, temperatura și durata; variabila dependentă este conținutul de lignină din pasta celulozică, introdusă în program indirect, prin intermediul factorului H;

Modelarea procesului de obținere a celulozelor de mare randament s-a efectuat pe baza factorului H; în acest sens s-a adaptat un model deja existent la condițiile obținerii acestui sortiment de celuloză;

Modelarea a fost testată la scară industrială, pe o instalație de obținere a celulozei de mare randament din lemn de plop, care a fost modificată special pentru obținerea acestui sortiment de celuloză; aplicarea modelului a determinat uniformizarea calității celulozei fabricate sub aspectul îngustării domeniului de variație a conținutului de lignină;

Proprietățile papetare ale celulozelor de mare randament depind de specia lemnului și de conținutul de lignină; celuloza din lemn de brad prezintă caracteristici de rezistență superioare celulozei din lemn de plop, la același conținut de lignină; aceste materiale fibroase sunt recomandate la fabricarea hartiilor de ambalaj și a celor destinate obținerii cartonului ondulat.

Direcții principale de acțiune

În urma cercetărilor realizate rezultă câteva direcții de cercetare care ar putea fi aprofundate în vederea clarificării unor probleme legate de identificarea unor noi aditivi sau a unor probleme legate de mecanismele dezincrustării alcaline:

1. Având în vedere rezultatele deosebite obținute în delignificarea avansată și nepoluantă a plantelor anuale cu polioxometalați, o direcție de cercetare s-ar putea axa pe găsirea unor noi clase de polioxometalați potriviți și în general de noi aditivi și / sau catalizatori nepoluauți, pentru dezincrustarea tocăturii din lemn.
2. De asemenea, ar fi interesantă continuarea cercetărilor în direcția utilizării polioxometalaților pentru delignificarea altor specii lemnoase, cum ar fi salcia, fagul, molidul, sau specii de lemn repede crescătoare.
3. O altă direcție de cercetare ar putea fi aprofundarea mecanismelor de acțiune ale enzimelor asupra tocăturii din lemn, stocată pe haldă o durată de 3 luni. Utilizarea acelor specii de enzime cu acțiune selectivă asupra ligninei și/sau asupra rășinilor.
4. Având în vedere, durata mare și costurile ridicate necesare analizelor speciale, respectiv, cercetările de microscopie electronică în lumină naturală în special, urmate de analiză spectrală Raman și FTIR, din prezenta teză, s-au realizat doar acele analize reprezentative, pentru comparație, însă aceste tipuri de analize pot reprezenta o direcție interesantă de cercetare, pe viitor.

Listă de lucrări

Lucrări publicate în reviste de specialitate

Lucrări în reviste CNCIS tip A

1. Grigore Crăciun, **Gheorghe Dutuc**, Alexandru Botar, Adrian Cătălin Puîtel, Dan Gavrilescu, *Environmentally friendly techniques for chemical pulp bleaching*, Environmental Engineering and Management Journal, 2010, Vol. 9, Nr.1, pag. 73-80, ISSN: 1582-9596, Cod CNCIS A 148/2007, factor de impact 1,435;
2. **Gheorghe Dutuc**, Dan Gavrilescu, *Researches concerning obtaining of high yield pulps in the presence of some additives*, Cellulose Chemistry and Technology, 2011, ISSN 0576-9787, Cod CNCIS A 734/2007, Acceptată spre publicare

Lucrări în reviste CNCIS tip B

1. **Gheorghe Dutuc**, Daniela Fulop, Tiberiu Rusu, *Obtaining pulp from annual plants by environmental procedure with POM*, Buletinul Științific al Universității de Nord Baia Mare, Facultatea de Resurse Minerale și Mediu, Seria D, Exploatarea Miniere, Prepararea Substanțelor Minerale Utile, Metalurgie Neferoasă, Geologie și Ingineria Mediului, Volumul XXIV Nr.2-2010, p.39, Cod CNCIS B 624-2004 ISSN 1582-0548
2. **Gheorghe Dutuc**, Grigore Crăciun, Dan Gavrilescu, P Paul Obrocea, *Cercetari privind impregnarea tocaturii*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Publicat de Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Iași, Secția: Chimie și Inginerie Chimică, Nr.2/2008, pagina 8-12, ISSN 0254-7104
3. Grigore Crăciun, Dan Gavrilescu, **Gheorghe Dutuc**, *Surse de energie verde în industria de celuloză și Hârtie. Partea 1 Deșeuri solide în fabricile de celuloză*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Publicat de Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Iași, Secția: Chimie și Inginerie Chimică, Nr.3/2008, pagina 7-16, ISSN 0254-7104
4. Grigore Crăciun, Dan Gavrilescu, **Gheorghe Dutuc**, *Surse de energie verde în industria de celuloză și hârtie. Partea 2 Deșeuri solide în fabricile de celuloză*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Publicat de Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Iași, Secția: Chimie și Inginerie Chimică, pagina 43-54, ISSN 0254-7104

Lucrări în reviste CNCIS tip C

1. Crăciun G., Gavrilescu D., Botar Al., Itu A., **Dutuc Gh.**, *Procedeu TCF de albire a celulozei din lemn și plante anuale cu catalizatori din clasa POM (TCF bleaching technology using POM catalysts)*, Environment & Progres, Nr.11/2007, p. 120-125, ISSN 1584-6733, Cod CNCIS C 697-2006
2. Grigore Crăciun, **Gheorghe Dutuc**, Alexandru Botar, Adrian Cătălin Puîtel, Dan Gavrilescu, *celulozei sulfat de rășinoase cu polioxometalați. Experimentări în fază de laborator*, Celuloză și Hârtie, nr 1, 2010, p.12-14, Cod CNCIS C 467-2010, ISSN: 1220 – 9848
3. **Gheorghe Dutuc**, Grigore Crăciun, Alexandru Botar, Adrian Cătălin Puîtel, Dan Gavrilescu, *Înălbirea celulozei cu polioxometalați în fază industrială*, Celuloză și Hârtie, vol.60, Nr.1/2011, p. 7, Cod CNCIS C 467-2010, ISSN: 1220 – 9848
4. Grigore Crăciun, Dan Gavrilescu, Bogdan Botar, **Gheorghe Dutuc**, Alexandru Botar, *Cercetari privind utilizarea polioxometalatilor la inalbirea celulozei*, Celuloza și Hartie, vol. 57, nr. 1, 2008, p. 8-13, ISSN: 1220 – 9848
5. Grigore Crăciun, Dan Gavrilescu, Bogdan Botar, **Gheorghe Dutuc**, Alexandru Botar, *Polioxometalatii – clasa noua de reactivi pentru delignificare*, Celuloza și Hartie, vol. 57, nr. 1, 2008, p. 32-40; ISSN: 1220 – 9848

6. **Gh. Dutuc**, G. Craciun, A. Iutu, D. Gavrilescu, A. Botar, B. Botar, *Efecte ale aditivarii cu polioxometalati asupra impregnarii și fierberii celulozelor sulfat*, Celuloza și Hartie, nr. 3, 2008, p. 20-26, ISSN: 1220 – 9848
7. Grigore Craciun, **Gheorghe Dutuc**, Gavrilescu Dan, Alexandru Botar, Adrian Iutu, Malutan Monica, *Obținerea pastei de celuloză din plante anuale prin procedee ecologice cu POM*, Celuloza și Hartie, nr. 3, 2008, p. 14-18, ISSN: 1220 – 9848
8. Grigore Crăciun, **Gheorghe Dutuc**, Gavrilescu Dan, Alexandru Botar, Adrian Iutu, Măluțan Monica, *Obținerea pastei de celuloză din plante anuale prin procedee ecologice cu polioxometalați*, Celuloza și Hartie Nr.4 / 2008, ISSN 1220-9848, pagina 7-16
9. Grigore Crăciun, **Gheorghe Dutuc**, Adrian Iutu, Dan Gavrilescu, Alexandru Botar, Bogdan Botar, *Efectele aditivării cu polioxometalați asupra impregnării*, Environment & Progress, publicație cotoată, ISSN 1584-6733 editată de Facultatea de Știința Mediului a Universitatii „Babes Bolyai” Cluj-Napoca, Nr.13 / 2009, pagina 20-26

Lucrări comunicate:

1. **Dutuc Gheorghe**, Grigore Crăciun, Benea Gheorghe, Băcărăn Maria, Olaru Adela, , Racolta Adrian, Laslo Rodica, Măluțan Monica, *Implementarea albirii cu apă oxigenată la S.C. SOMEȘ S.A.*, Al II-lea Simpozion Internațional de Celuloză și Hartie, Dej, 1998;
2. **Gheorghe Dutuc**, Grigore Crăciun, Benea Gheorghe, Măluțan Monica, Laslo Rodica, *Aditivarea treptelor de înălbire de la SC SOME SA*, Al III-lea Simpozion Internațional de Celuloză și Hartie, Dej, jud. Cluj, 5-7 mai 2000
3. **Gheorghe Dutuc**, Grigore Crăciun, Gheorghe Benea, Laslo Rodica, Racolta Adrian, *Implementarea unor noi antispușanți pentru spălarea celulozei naturale la SC SOMES SA*, Al IV-lea Simpozion Internațional de Celuloză și Hartie, Dej, jud. Cluj, 4-6 iunie 2002
4. **Gheorghe Dutuc**, Grigore Crăciun, Gheorghe Benea, Adela Olaru, *Rezultate privind închiderea circuitelor de apă grasă la instalația de înălbire de la SC SOME SA*, Al V-lea Simpozion de Celuloză și hârtie, Dej, jud. Cluj, 2-4 aprilie 2004
5. **Gheorghe Dutuc** – API Romania, *Simularea proceselor tehnologice cu API Max*, Al IV-lea Simpozion Internațional susținut de CEPROHART Braila 5-7 septembrie 2006, ISBN 978-973-7909-11-4;
6. **Gheorghe Dutuc**– API Romania, *Monitorizarea consumurilor energetice cu EMNN*, Al IV-lea Simpozion Internațional susținut de CEPROHART Braila 5-7 septembrie 2006, ISBN 978-973-7909-11-4;
7. **Dutuc Gheorghe**, Grigore Crăciun, Gavrilescu Dan, Obrocea P Paul, Istvan Fulop, *Considerații privind impregnarea lemnului în vederea obținerii celulozelor la randamente ridicate*, al VII-lea Seminar Romano-Italian de Celuloză și Hartie, Iași, 6-8 septembrie 2007;
8. **Gheorghe Dutuc**, Grigore Crăciun, Adrian Iutu, Dan Gavrilescu, Alexandru Botar, Bogdan Botar, *Efecte ale aditivării cu polioxometalați asupra impregnării și fierberii celulozelor sulfat*, Al V-lea Simpozion Internațional „Tehnologii nepoluante pentru industria de celuloză și hârtie”, Brăila 3-5 septembrie 2008, ISBN 978-973-7909-11-4;
9. Grigore Crăciun, **Gheorghe Dutuc**, Adrian Iutu, Dan Gavrilescu, Alexandru Botar, Bogdan Botar, *Obținerea pastei de celuloză din plante anuale prin procedee ecologice cu polioxometalați*, Al V-lea Simpozion Internațional „Tehnologii nepoluante pentru industria de celuloză și hârtie”, Brăila 3-5 septembrie 2008, ISBN 978-973-7909-11-4;
10. **Gheorghe Dutuc**, Grigore Crăciun, Adrian Iutu, Dan Gavrilescu, Alexandru Botar, Bogdan Botar, *Aditivarea cu polioxometalați – efecte asupra impregnării și fierberii celulozelor sulfat*, Conferința Facultății de Știința Mediului „Calitatea și securitatea mediului la început de secol XXI”, Cluj-Napoca 2008;
11. **Gheorghe Dutuc**, Alexandru. Botar, Grigore Crăciun, Paul Kogerlev, Bogdan. Botar, Dan Gavrilescu, *Polyoxometalate catalysts for delignification of wood pulp and natural fibers*, 16th International Symposium in the fields of pulp, paper, packaging, and graphics, 16-18 Iunie 2010, Cigota, Zlatibor, Serbia, lucrare tipărită și în Proceedings, pag.185, ISBN 978-86-7401-267-3
12. **Gheorghe Dutuc**, Dan Gavrilescu Alexandru. Botar, Grigore Crăciun, *Phosphonates – additives for softwood delignification*, 16th International Symposium in the fields of pulp, paper, packaging, and graphics, 16-18 Iunie 2010, Cigota, Zlatibor, Serbia, lucrare tipărită și în Proceedings, pag.237 , ISBN 978-86-7401-267-3
13. Daniela Fulop, Tiberiu Rusu, **Gheorghe Dutuc**, *Obtaining pulp from annual plants by environmental procedure with POM*, International Conference Mineral Resources and environment, 28-30 Octombrie 2010 Baia Mare, Romania, organizat de Universitatea de Nord Baia Mare, Facultatea de Resurse Minérale și Mediu în parteneriat cu Asociația Română de Mediu
14. Crăciun Grigore, **Dutuc Gheorghe**, Botar Alexandru, Puiel Adrian Cătălin, Dan Gavrilescu, *Kraft Pulp Bleaching with Polioxometalates. Laboratory trials*, The 14th International Symposium on cellulose chemistry and technology, 8 – 10 Septembrie 2010 Iași Romania, In Memoriam Acad. Cristofor Simionescu
15. **Gheorghe Dutuc**, Alexandru Botar, Dan Gavrilescu, Grigore Craciun, Adrian Catalin Puitel, *Kraft pulping of softwood using phosphonates as additives*, The 14th International Symposium on cellulose chemistry and technology, 8 – 10 Septembrie 2010 Iași Romania, In Memoriam Acad. Cristofor Simionescu
16. **Gheorghe Dutuc**, Alexandru Botar, Paul Kögerler, Dan Gavrilescu, Grigore Craciun, *Polyoxometalate, catalysts for delignification of wood pulp and natural fibers* – Poster, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția VII-a, 90 de ani de la nașterea Academicianului Cristofor Simionescu, Iași, 17-19 noiembrie 2010

Brevete de invenție

1. **Dutuc Gheorghe**, Grigore Crăciun, Benea Gheorghe, Băcărăn Maria, Laslo Rodica, Lazăr Andreiu Ștefan, Rus Gavril, Măluțan Monica, Olaru Repede Adela, Man Mircea, Dej, jud. Cluj, RO Brevet de invenție – "Procedeu enzimatic de înălbire a celulozei", nr. 111289/30.09.1997.
2. Craciun Grigore, **Dutuc Gheorghe**, Falup Anca, Cerere brevet invenție, *Hârtii speciale, din fibre din plante anuale înălbite cu P.O.M .*, Nr. Înregistrare la OSIM București: A/00345 din 13-04-2011